

Ein Verfahren zur Bestimmung des Kalkzustandes in Humus-Sandböden.

(Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration
in Bodenaufschwemmungen.)

Von

J. Hudig und C. W. G. Hetterschky.

Mit 6 Abbildungen.

In den Landwirtschaftlichen Jahrbüchern 1924, 59, S. 687, haben wir unsere Wasserstoffelektrode, welche uns in den Stand setzt, die Wasserstoffionen-Konzentration in Bodenaufschwemmungen zu messen, beschrieben.

Es ist dies eine Röhrelektrode, d. h. es werden bei der Messung die festen Bodenteilchen stets in Bewegung gehalten, damit die Ablesungen konstant sind und bei der Titration der Bodenaufschwemmung die Lauge oder Säure möglichst schnell verteilt wird.

Die Titration ist die Grundbedingung unserer Arbeitsweise bei der Bestimmung des Puffervermögens eines Bodens, welches wir in dem „Kalkzustand“ zum Ausdruck bringen. Deshalb waren wir auf eine Rührvorrichtung angewiesen¹⁾. Die luftdicht abgeschlossene Vorrichtung macht die Apparatur kompliziert und ihre Handhabung bei Massenuntersuchungen beschwerlich, wenn man gezwungen ist, mit Hilfspersonal zu arbeiten. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Rührgeschwindigkeit. Die gröberen, festen Teilchen dürfen nicht so stark in Bewegung geraten, daß die Pt.-Elektrode abgenutzt wird. Die Geschwindigkeit darf auch nicht unter eine Grenze sinken, bei der die feineren Teilchen sich an dem Pt.-Drahtnetz festsetzen.

Wenn also scharfe sachverständige Aufsicht fehlt, ist die Elektrode für Massenuntersuchung nicht geeignet.

Von achtenswerter Seite wurden wir darauf aufmerksam gemacht, daß in einigen Laboratorien unsere Elektrode als unbrauchbar zur Seite gestellt worden ist. Diese Meinung ist gänzlich unrichtig. Wir haben mehrere Tausend Messungen und Titrationsen vorgenommen, wobei die Apparatur von Hilfspersonal bedient wurde und wobei die Analyse immer bei konstanten Ablesungen beendet wurde. Allerdings war die wissenschaftliche Aufsicht stets bei der Hand. Zur Handhabung einer feinen Apparatur gehört allerdings eine Übung, deren Erwerbung ziemlich lange dauert.

¹⁾ Durch verschiedene Versuche wurde nachgewiesen, daß die stete Bewegung der festen Teilchen praktisch nicht auf andere Weise zu erreichen war, ohne die Einstellung des Gleichgewichts in der Nähe der Pt.-Elektrode zu beeinträchtigen.

Es wäre vielleicht angebracht, noch auf zwei Punkte hinzuweisen, die manchmal störend einwirken. — Zuerst muß peinlich genau darauf geachtet werden, daß die Isolation des Instruments vollkommen ist. Wenn dies nicht der Fall ist, können kleine kaum meßbare aus der Lichtleitung des Laboratoriums herstammende vagabundierende Ströme die Ablesung konstanter Werte verhindern. In feuchten Räumen ist die Ablesung manchmal unmöglich. — Zweitens bietet das Kapillarelektrometer öfter Schwierigkeiten, die man dem menschlichen Eigensinn vergleichen kann. Es soll dies Instrument immer kurzgeschlossen sein, wenn es nicht gebraucht wird. Besonders ist es für sekundäre Ladungen oder für Überladungen (wenn zuviel Strom durch die Verbindungskette geht) empfindlich. Wir haben deshalb dieses billige Instrument bei unseren Massenuntersuchungen eider nicht mehr verwerten können und gebrauchen jetzt ein zwar billiges, aber immerhin 18 Dollar kostendes Galvanometer von Leeds & Northrup¹⁾, das aber den großen Vorteil hat, gegen Strom unempfindlich zu sein.

Auf diese Weise zugerüstet und durch viele Schwierigkeiten geübt, leistet die Röhrelektrode uns ausgezeichnete Dienste.

Da jedoch die Zahl unserer Untersuchungen über den Kalkzustand stark zunahm, und unsere Personalverhältnisse immer schwieriger wurden, waren wir gezwungen, nach Vereinfachung unserer Arbeitsmethode zu streben. Es mußte eine Handhabung ausfindig gemacht werden, die ein schnelleres Vorgehen ermöglicht und so einfach ist, daß man längere Zeit Hilfspersonal ohne Aufsicht damit arbeiten lassen kann. Diese Bestrebungen hatten einen vollständig befriedigenden Erfolg. Weil sie vielleicht auch für andere von Bedeutung ist, wollen wir diese jetzt von uns angewandte Methode ausführlich beschreiben.

An erster Stelle haben wir nach den Angaben Christensens die Chinhydronelektrode von Biilmann nachgeprüft²⁾.

Wir können seine Resultate bei pH-Messungen in sauren Böden vollständig bestätigen. Weil Christensens' Belege sehr ausführlich sind, wollen wir unsere Vergleichszahlen zwischen den Messungen mit der Chinhydronelektrode und der Röhrelektrode bei den betreffenden Böden mit pH unter 6,5 nicht vorführen.

Tabelle 1.

Nummer	Wasserstoff-Elektrode	Chinhydronelektrode
P. B. 849	7,20	6,83
860	7,48	7,11
861	7,89	7,18
1077	7,—	6,41
1293	7,15	6,62
1295	7,41	6,94
I. M. 607	7,25	6,83
630	7,37	6,83

¹⁾ Katalog Nr. 75, Nr. 2325 — d.

²⁾ Int. Mittl. f. Bodenk. 1924. 14 S. 1.

Bei Aufschwemmungen alkalischer Böden oder bei solchen, deren pH ein wenig unter 7 gelegen sind, finden wir mit der Chinhydron-elektrode immer eine höhere Wasserstoffionen-Konzentration wie mit der Röhrelektrode. Die Tabelle 1 stellt diese Beobachtung übersichtlich dar. Bevor man sich an eine Erklärung heranwagt, wollen wir den Nachdruck auf die Tatsache legen, daß in der Röhrelektrode die letzten Spuren Kohlensäure manchmal völlig entfernt wurden, während bei der Chinhydron-elektrode keine Entfernung der Kohlensäure stattfindet. Weil aber die gefundenen Unterschiede und die Messungen über pH 6,5 praktisch für unsere Zwecke keine Bedeutung haben, wollen wir an dieser Stelle auf die Sache nicht weiter eingehen.

Die Vorteile des Gebrauchs der Chinhydron-elektrode bei Bodensuspensionen, deren pH unter 6,5 liegen, sind sehr groß. Das Instrument

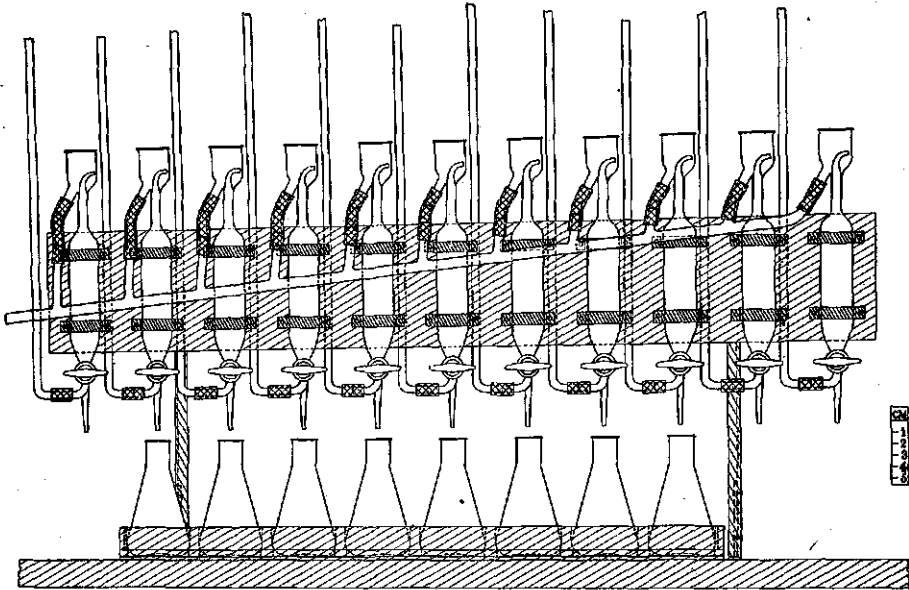


Abb. 1.

stellt sich bald ein (innerhalb zwei Minuten) und bleibt ziemlich lange konstant. Jedoch eine Titration kann man leider während der Messungen nicht vornehmen, sogar nicht bei energischem Rühren. Die Ablesungen bleiben dann nicht konstant, sondern schwanken. Manchmal ist die Absorptionsgeschwindigkeit zu langsam, so daß das pH weit über den Wert 7 steigt und schon aus diesem Grunde die Ablesung kein Vertrauen verdient.

Man kann aber die Schwierigkeit des langsamen Einstellens der Absorption in der Weise vermeiden, daß man bei sauren Böden im voraus die Lauge zusetzt und dann einer längeren Einwirkungsdauer überläßt. Wir haben festgestellt, daß innerhalb 12 bis 16 Stunden bei zeitweiligem Umschütteln die Reaktion vollendet ist. Deshalb nehmen wir von dem betreffenden Boden mehrere abgewogene Proben, denen wir verschiedene und zwar steigende Mengen Lauge zusetzen. Nach Beendigung der Re-

aktion wird das pH gemessen. Wir können dann aus den erhaltenen Zahlen eine Titrationskurve darstellen. Durch diese Kurve erhalten wir praktisch eine brauchbare Einsicht in das Puffervermögen des Bodens, aber leider können wir den für die Beurteilung des Puffervermögens so wichtigen Verlauf der Reaktionsstöße nicht mehr verfolgen. Glücklicher Weise vermögen wir die Böden, welche durch eine langsame Absorptionsgeschwindigkeit gekennzeichnet sind und eine Empfindlichkeit für die Reaktionsstöße zeigen¹⁾, meistens in anderer Weise aufdecken, so daß wir wegen des Vorteiles eines schnelleren Arbeitens auf diese wichtige Eigenschaft der Röhrelektrode verzichtet haben. Deshalb haben wir die

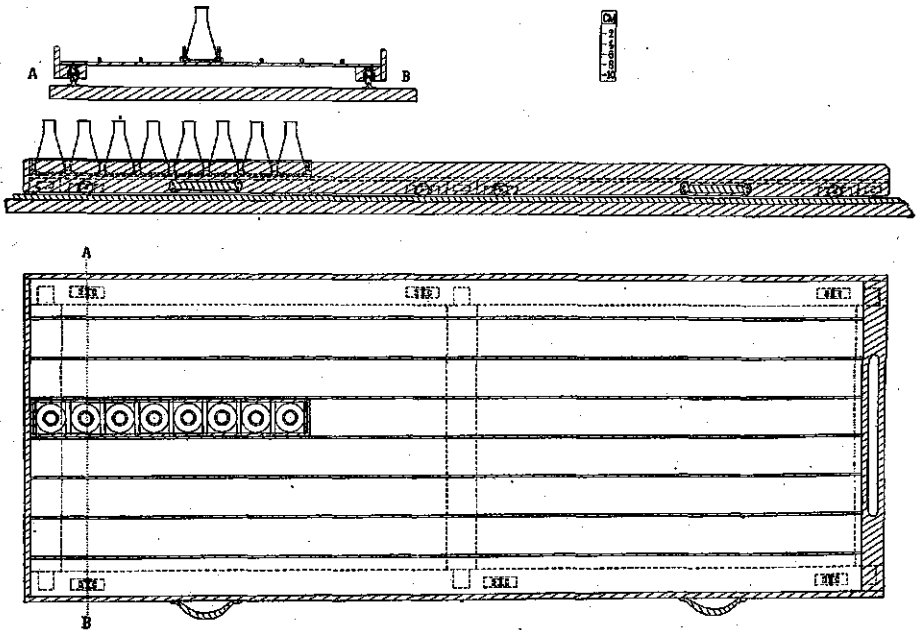


Abb. 2.

letzte für saure Böden zur Seite gestellt, aber gebrauchen sie noch für schwach alkalische Böden und zur steten Kontrolle der anderen Beobachtungen.

Die praktische Durchführung der neuen Methode gestaltet sich folgendermaßen.

Zuerst wird das pH einer Bodenaufschwemmung festgestellt. Weil das Verhältnis der Bodenmenge zur Menge der Flüssigkeit wenig Einfluß auf die Wasserstoffionen-Konzentration hat, braucht man hier nicht abzumessen. Aus dem pH-Wert kann man beim Befund einer sauren Reaktion den Alkaliverbrauch ungefähr schätzen²⁾.

Nach einiger Erfahrung, bei welcher Herkunft und Art der Probe mitsprechen, kommt man bei der Bestimmung der Anzahl Kölbchen, in

¹⁾ Z. B. die Neukulturen, alte Eschböden usw.

²⁾ Wie wir in unserer vorigen Mitteilung der Landw. Jahrb. 1924 dargetan haben, gehen pH und Titrationszahl durchaus nicht parallel.

denen man steigende Mengen Lauge zuzusetzen hat, immer gut aus. Dann wiegt man die verschiedenen Proben in 100 ccm Erlenmeyer-Kolben ein, und zwar in jedes Kölbchen so viel wie 0,7 g Glühverlust entspricht. Weil wir titrieren und die Titrationszahl einen Vergleichswert sämtlicher Humussandböden darstellt, müssen wir grundsätzlich nicht von der Einheit der Humusmenge ausgehen. Glühverlust und Humusgehalt gehen praktisch parallel. Daß wir grade 0,7 g Glühverlust nehmen, rührt daher, daß diese Menge sich praktisch bewährt hat, so daß wir darauf unsere „Kalkzustandsbestimmungen“ gründen konnten.

Die Kölbchen einer Serie, also einer Probe, werden auf kleinen mit Stahlfedern versehenen Holztafelchen festgeklemmt. Siehe die Aufstellung (Abb. 1).

Im Durchschnitt gebrauchen wir für eine Probe nicht mehr als acht Kölbchen, so daß die Holztafelchen nur acht Erlenmeyer zu fassen brauchen. Die Wägung wird mit Hilfe einer Schnellwage, welche in Zehntelgrammen

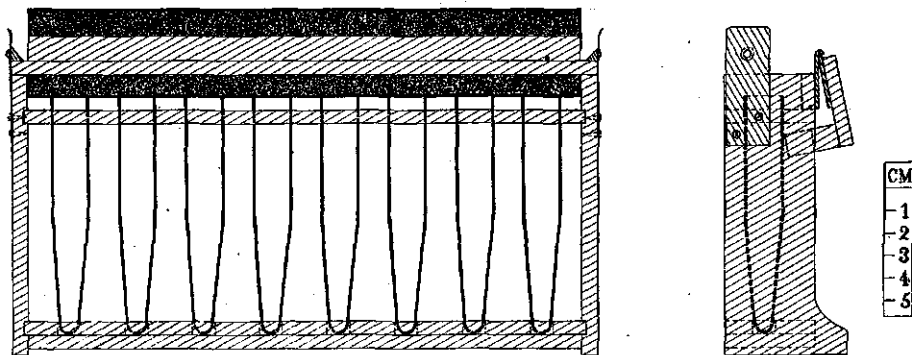


Abb. 3.

genau abwägt, vorgenommen. Dann wird die Holztafel mit ihren acht Kölbchen zwischen Schienen auf den Arbeitstisch gestellt und unter die automatischen Laugepipetten (von 50 ccm) geschoben, deren wir 11 Stück haben, und zwar eine, welche $0,5 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ KOH}$ enthält, eine zweite mit $1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ KOH}$ usw. bis zur zehnten Pipette, welche $5 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ KOH}$ enthält. Die elfte Pipette ist mit destilliertem Wasser gefüllt.

Je nach Bedarf werden den Kölbchen die ihnen zugemessenen Mengen verabreicht, sodann werden sie mit einem Gummipfropfen geschlossen und weiter auf den Schütteltisch geschoben. Dieser Schütteltisch läuft auf Rädern und wird einige Male am Tage kräftig bewegt (Abb. 2).

Den Tisch dauernd mechanisch in Bewegung zu halten, hat keinen Zweck. Wenn man die Kölbchen 12—16 Stunden stehen läßt und einige Male das Ganze ordentlich durchschüttelt, hat sich praktisch die Reaktion vollzogen. Die Arbeit kann darnach eingerichtet werden. Am nächsten Tage werden die Kölbchen tüchtig durchgeschüttelt und etwa 9 ccm der

Aufschlammung in die Elektrodenröhrchen gebracht. Wir gebrauchen dazu Zentrifugenröhrchen¹⁾, wie die Abb. 3 zeigt.

Diese Röhrchen werden wieder in einer Serie (also eine Bodenprobe) von maximal acht Stück in ein Gestell hineingesetzt und mit je 50 Milligramm Chinhydrone versetzt. Die Abb. 3 zeigt, wie dieses Gestell mit einem Deckel versehen ist, auf welchem an der Innenseite ein dickes, sehr elastisches Gummiband geklebt ist. Klappt man den Deckel nieder, dann sind sämtliche Röhrchen durch zwei an den Seiten befestigte Feder-verschlüsse verschlossen, und man kann zum Auflösen des Chinhydrone sofort acht Stück durch eine leichte Handbewegung zu gleicher Zeit durchschütteln. Dann wird der Deckel wieder nach Öffnung der Feder-

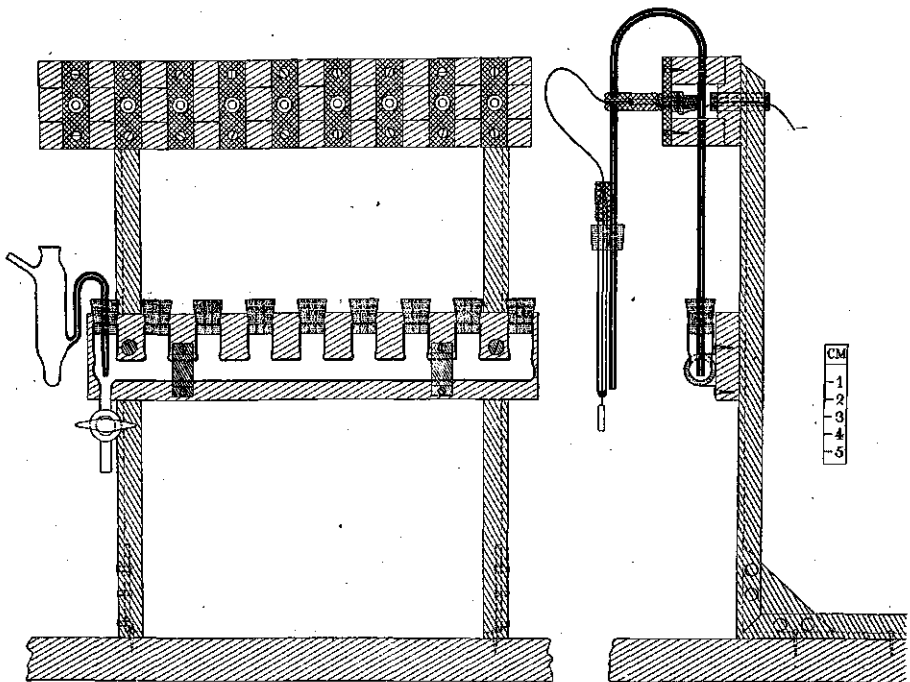


Abb. 4.

verschlüsse gelöst, ganz zurückgeklappt und das Gestell unter den Elektrodensatz aufgestellt. Dieser Elektrodensatz (Abb. 4) enthält acht Pt.-Elektroden und acht Agar-KCl-Kontaktheber.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, befindet sich hinter dem Elektrodensatz das KCl-Kontaktgefäß, an dessen linkem Ende sich die HCl-Chinhydrone-Elektrode befindet, deren Form und Abmessung aus derselben Abbildung sich ergibt. Diese Elektrode und die Röhrchen, in die die Bodensuspension gefüllt ist und in die zu gleicher Zeit die Pt.-Elektrode und der Agar-KCl-Kontaktheber hineinragen, bilden die beiden Elektroden der Kette, deren Potentialunterschiede gemessen werden sollten. Die Pt.-Elektrode besteht nur aus einem mit Pt.-Draht in ein dünnes Glasröhrchen eingeschmolzenen Stückchen Pt.-Blech von etwa 50 mm².

¹⁾ Von der Firma Ströhlein, Düsseldorf, geliefert.

Das Schaltungsschema zur Messung des Potentialunterschiedes ist das Poggendorfsche, welches wohl kaum erörtert zu werden braucht. Als Null-Instrument gebrauchen wir ein Galvanometer und als Regulierwiderstand eine Kompensationsbank.

Das Galvanometer ist ein empfindliches stark gedämpftes Instrument von Leeds und Northrup (Katalog-Nr. 75, Nr. 2420-c, Kostenpreis \$ 50) mit einer elektrisch beleuchteten Skala, welche in dem Instrument eingebaut ist.

Als Kompensationsbank benutzen wir ein von einem von uns zu diesem Zwecke konstruiertes Instrument, das am Schluß dieser Abhandlung beschrieben ist. Diese Bank ist zur schnellen Arbeit wesentlich für unsere ganze Methode, weil sie uns in den Stand setzt, das pH unmittelbar abzulesen, und weil sie für die Anwendung jeder beliebigen Meßmethode zu gebrauchen ist.

Die Messung an und für sich erfordert nur wenig Zeit. Wenn die Bodensuspensionen eingeschaltet sind, mißt man die acht Röhren nach-

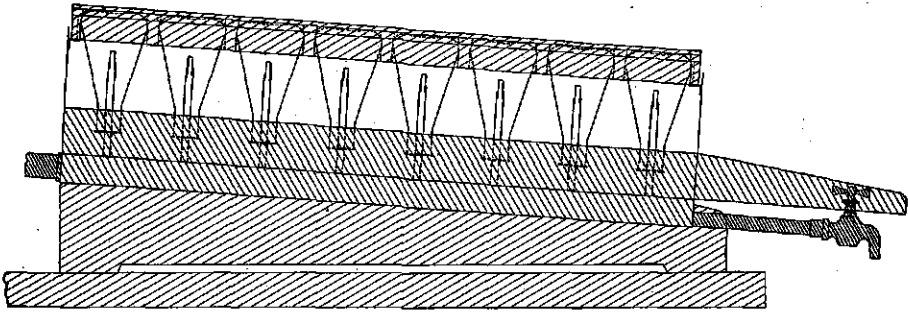


Abb. 5.

einander innerhalb zwei Minuten durch. Da wir einen doppelten Elektrodensatz gebaut haben, können wir einen Dauerbetrieb einführen, welcher so eingerichtet ist, daß, wenn eine Person die Elektrodenröhren aus dem Kölbchen füllt, mit Chinhydrin versieht, schüttelt und einschaltet, gerade die acht anderen Röhren durchgemessen werden. 30 Bodenproben mit acht Kölbchen lassen sich innerhalb einer Stunde bequem durchmessen.

Da wir im Personalbestand außerordentlich beschränkt sind, haben wir uns auch nach Mitteln umsehen müssen, um die Spülarbeit zu vereinfachen. Die Holztäfelchen sind so eingerichtet, daß man dieselben umkehren kann, ohne daß die Kölbchen herausfallen. Es kann also die Flüssigkeit ausgegossen werden, indem man gleichzeitig die acht Kölbchen über kleine Wasserspritzröhren umgekehrt aufstellt (Abb. 5).

Dann wird der Wasserhahn aufgedreht, der Inhalt der Kölbchen ausgespritzt und der Rahmen mit 48 Kölbchen oder 6 Täfelchen zum Trocknen an einer geeigneten Stelle hingestellt. Die Elektrodenröhren werden auf gleiche Weise gereinigt. Die sie fassenden Holzgestelle können gleichfalls umgekehrt werden, ohne daß die Röhren hinausfallen, weil der gänzlich zurückgeklappte Deckel auf der oberen Seite ein weiches Gummi-

band enthält, welches in der letzten Lage gegen die Röhren drückt (Fig. 1).

Es wird mit dieser Reinigungsmethode erreicht, daß das Personal, welches die Apparatur bedient, innerhalb weniger Minuten die Glasgefäße reinigen kann und dafür verantwortlich bleibt.

Nun erlauben wir uns noch kurz den Gang der anderen Bestimmungen zu erwähnen, damit man den Überblick über das ganze Verfahren deutlicher vor sich hat.

Die eingesandten Bodenproben, über die der Landwirt für seine Düngungsmaßnahmen unterrichtet werden soll, erreichen das Laboratorium meistens im feuchten Zustande. Deshalb werden sie an der Luft getrocknet (zu 3 bis 4 %) Feuchtigkeit), dann wird die Probe durch ein 1 mm Sieb (zur Entfernung von gröberem Teilen wie Kies usw.) gesiebt. In der gesiebten Masse wird eine Volumgewichtbestimmung vorgenommen und zwar derart, daß man in einen Meßzylinder von 500 ccm, der wenigstens 6 cm Durchmesser haben soll, etwa 500 ccm lufttrockener Erde hineinfüllt. Durch leichtes Hin- und Herbewegen des Zylinders, den man lose am oberen Ende festhält, und den man auf einer nicht zu weichen Unterlage hinstellt, schüttelt man so lange (ohne den Zylinder von der Unterlage hoch zu heben) bis das Volumen konstant bleibt. Dann liest man dasselbe ab und wiegt die Bodenmenge. Aus dem Verhältnis der erhaltenen Zahlen

$$\frac{\text{Gewicht in Gramm}}{\text{Volumen in ccm}}$$
 berechnet man das Volumgewicht. Es hat sich bei zahlreichen Versuchen herausgestellt, daß man ungefähr dieselben Werte erhält, als wenn man auf dem freien Felde bei mäßiger Trockenheit der Ackerkrume das Volumgewicht an Ort und Stelle feststellt. Man muß aber darauf achten, daß der Durchmesser des Meßzylinders nicht unter 6 cm genommen wird. Nach dieser Bestimmung wird der Boden im Mischapparat¹⁾ gemischt, damit die durch die Schüttelbewegungen entstandene Entmischung der Bodenteilchen wieder aufgehoben wird und schließlich sorgfältig in die Probeflasche hineingefüllt und ins Laboratorium getragen. Hier werden 20 g abgewogen für die Feuchtigkeitsbestimmung im Wassertrockenschrank unter Druck bei 104°. Nach drei Stunden ist Gewichtskonstanz erreicht, es wird alsdann gewogen und die Masse in eine gewogene Veraschungsschale hineingefüllt und bei tiefer Rotglut im Muffelofen verascht, was nach zwei Stunden erreicht ist. Die Asche wird gewogen. Zur Wägung benutzen wir eine analytische Wage mit Milligrammgenauigkeit, welche die Gewichte unter ein Gramm auf einer Skala anzeigt, so daß man nur die Schalen mit Grammgewichten zu belasten hat. Die Wage stellt sich so schnell ein, daß man für die Wägungen ungefähr ein Drittel der Zeit braucht, welche man auf einer gewöhnlichen kurzarmigen analytischen Wage nötig hat. Diese Wage werden wir später beschreiben.

Feuchtigkeit und Glühverlust werden auf den bei 104° getrockneten Boden berechnet, damit man für sämtliche Proben vergleichbare Werte erhält.

¹⁾ Landw. Jahrbuch 1913, S. 636 und Pfeiffer, der Vegetationsversuch, 1. Ausgabe, S. 69.

Aus dem Glühverlust wird das Gewicht der Bodenprobe berechnet, welche dem 0,7 g Glühverlust (organische Substanz) entspricht und zur Titration bestimmt ist.

Wir möchten kurz daran erinnern, daß die Berechnung des „Kalkzustandes“ aus den in Kilogramm CaCO_3 umgerechneten Titer pro 1000 kg Glühverlust (organische Substanz) erfolgt. Daß unsere Methode konventionell ist, sich aber auf zahlreiche Gefäß- und Feldversuche stützt, wurde an anderer Stelle betont¹⁾. Hauptsache dieses Artikels ist nicht, hierauf einzugehen, sondern die Beschreibung der Apparatur und des Verfahrens, bei welchem die Arbeit auf den geringst möglichen Umfang beschränkt wird. Umstände, welche bei der heutigen fast überall schweren wirtschaftlichen Lage besondere Aufmerksamkeit verdienen.

Zum Schluß möchten wir noch mitteilen, daß wir eine hiesige mechanische Werkstatt gefunden haben, welche bereit ist, die ganze Apparatur unter unserer Aufsicht für die Herren Kollegen auf billigste Weise herzustellen.

¹⁾ Landw. Jahrbuch 1924, 59, S. 687.