

Dr. J. Hissink, Groningen (Holland).

	Seite
I. Pseudo-unregelmässige Reihen bei einer Bodensuspension.	13
II. Die nachteiligen Folgen bei einer Salzwasser-Ueberschwemmung von Tonböden.	16
III. Beiträge zur Kenntnis der Adsorptions-Erscheinungen im Boden.	20
1. Ueber die Bindekraft des Bodens für adsorptiv gebundene Basen.	
2. Bemerkungen über die Weise, auf welche Eisen in Permutiten und in Böden gebunden vorkommt.	

Sonderabdruck aus:

INTERNATIONALE MITTEILUNGEN FÜR BODENKUNDE

REVUE INTERNATIONALE
DE PEDOLOGIE

INTERNATIONAL REPORTS
ON PEDOLOGY

X. Band 1920



Verlag Franz Wunder

BERLIN NW. 23, Cuxhavener Str. 2

INTERNATIONALE MITTEILUNGEN FÜR BODENKUNDE

REVUE INTERNATIONALE
DE PEDOLOGIE

INTERNATIONAL REPORTS
ON PEDOLOGY

Unter Leitung der Herren

Prof. **K. Glinka** (Woronesh), Prof. **G. Murgoci** (Bukarest),
Prof. **E. Ramann** (München) und Prof. **F. Schucht** (Berlin)

sowie unter Mitarbeit von Prof. **R. Albert** (Eberswalde), Prof. **G. Andersson** (Stockholm), Prof. **R. d'Andrimont** (Gembloux), Prof. **K. Aso** (Tokyo), Prof. **J. van Baren** (Wageningen), Prof. **K. O. Björlykke** (Aas-Norwegen), Prof. **E. Blanck** (Tetschen), Dr. **G. Borghesani** (Rom), Prof. **P. Ehrenberg** (Göttingen), Wirkl. Geh. Ob.-Reg.-Rat Prof. **M. Fleischer** (Berlin), Prof. **B. Frosterus** (Helsingfors), Prof. **R. Gans** (Berlin), Prof. **L. Gentil** (Paris), Dir. Dr. **A. Grégoire** (Gembloux), Dir. Dr. **D. J. Hissink** (Groningen), Dr. **B. von Horváth** (Budapest), Dr. **A. Jarilow** (Moskau), **B. von Inkey** (Dömötöri), Prof. **Kopeccky** (Prag), Prof. **P. Kossowitsch** (St. Petersburg), Geh. Reg.-Rat Prof. **E. Krüger** (Berlin), Prof. **R. Lang** (Halle), Prof. **W. Graf zu Leiningen** (Wien), Prof. **O. Lemmermann** (Berlin), Prof. **E. A. Mitscherlich** (Königsberg), Prof. **J. Nahokich** (Odessa), Priv.-Doz. Dr. **H. Niklas** (München), Priv.-Doz. Dr. **Sven Odén** (Uppsala), Prof. **S. G. de Angelis d'Ossat** (Perugia), Prof. **P. Vinassa de Reguy** (Parma), Prof. **A. Rindell** (Helsingfors), Dr. **E. J. Russel** (Rothamsted Harpenden), Prof. **Fr. Sandor** (Agram), Prof. **A. v. Sigmund** (Budapest), Hofrat Prof. **J. Stoklasa** (Prag), Prof. **H. Stremme** (Danzig), Geh.-Rat Prof. **B. Tacke** (Bremen), Prof. **G. Tanfiliew** (Odessa), Prof. **P. Treitz** (Budapest), Dir. **J. G. C. Vriens** (Deli, Sumatra), Prof. **M. Withney** (Washington) usw.

Herausgegeben von Prof. **F. Schucht**.





Referate über neuere bodenkundliche Arbeiten an der Bodenkundlichen Abteilung der Landwirtschaftlichen Versuchsstation (Rijkslandbouwproufstation vor den Akker-en Weidebouw) in Groningen.

Von D. J. Hissink.

I.

Pseudo-unregelmäßige Reihen bei einer Bodensuspension. Von D. J. Hissink. (Chemisch Weekblad 15. S. 153—159.)

Die Stabilität der einfachsten Gruppe von Kolloiden (die Suspensoide) wird beherrscht durch die elektrische Ladung ihrer Teilchen. Wenn die Ladung der Teilchen eines Suspensoid-Systems, z. B. durch Elektrolyt-Beifügung unter einem gewissen Wert (das sogenannte kritische Potential) sinkt, findet Ausflockung statt. Das entgegengesetzt geladene Ion des Ausflockungs-Elektrolyten spielt bei diesem Entladungs- und Ausflockungsprozeß die Hauptrolle. Das im gleichen Sinne geladene Ion kann den Ausflockungsprozeß mehr oder weniger hemmen, infolge wovon erst bei höheren Konzentrationen des beigefügten Elektrolyten Ausflockung stattfindet. Beim Entladen der Suspensoiden besteht ein merkwürdiges Mißverhältnis zwischen ein-, zwei- und mehrwertigen Ionen, während auch manche Ionen (z. B. die Wasserstoff- und die Hydrozyl-Ionen und die Ionen von schweren Metallen) sich auf besondere Weise verhalten und stark ausflockend wirken. Die Arbeitshypothese von Freundlich, daß die Ionen durch die Sol-teilchen adsorbiert werden, ist — im Verband mit dem eigenartigen Verlauf der Adsorptions-Isotherme — wohl im Stande die starke Zunahme der ausflockenden Wirkung der Ionen mit ihrer Valenz zu erklären.

In erster Linie wurde nun untersucht, ob die soeben angedeutete Ausflockungstheorie für die Suspensoidsysteme von Hardy, Bredy und Freundlich auch für Suspensionen von Ton (Klei) anwendbar ist, deren Teilchen, wie bekannt, elektrisch negativ geladen sind. Untersucht wurde das Verhalten von Aluminiumsulfat, Chlorkalzium, Gips, Kalziumhydrat, Salzsäure, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Kochsalz und Chlorkalium, in Bezug auf 2 Suspensionen von Ton, deren Teilchen kleiner waren als 0,4 Mikron und aus alten „Kleiböden“, frei von kohlenkaurem Kalk, stammten. Hierbei wurden die folgenden Resultate erhalten: Der Einfluß der Valenz der ausflockenden Kationen macht sich deutlich geltend. Das Verhältnis der Konzentration, in denen die Ionen AlCa, K und Na ungefähr eben stark aus-

flocken, ist ungefähr die wie 1:8:500. Weiter steht Salzsäure (ausflockende H-Ion) viel näher bei den zweiwertigen als bei den einwertigen Kationen. Chlorkalzium flockt in ein wenig kleineren Konzentrationen aus wie Gips (stärkerer Widerstand des zweiwertigen als des einwertigen Anion). Nur flockten die untersuchten Hydroxyde besser aus als die Chloride und zwar Kalziumhydroxyd besser als Kalziumchlorid, und Kalium- und Natriumhydroxyd besser als Chlorkalium und Chlornatrium, während die Theorie für die negative Suspensoids und Suspensionen gerade das umgekehrte verlangt. Eine Erklärung dieses abweichenden Verhaltens wurde bis jetzt nicht gefunden. Schließlich wirkt Chlorkalium stärker ausflockend als Chlornatrium (Lyotropie.)

Der gewöhnliche Verlauf des Ausflockungsprozesses ist weiter, daß bei einer gewissen Konzentration des Auflockungselektrolyten Ausflockung stattfindet, während dieser Prozeß bei höheren Konzentrationen etwas schneller verläuft. Es kann sich aber auch das folgende ereignen. Bei Ausflockung eines negativ geladenen Suspensoids, z. B. wird das ausflockende Kation in solcher Menge adsorbiert, daß Entladung und Ausflockung die Folge ist. Bei etwas größerer Konzentration wird das Kation jedoch so stark adsorbiert, daß das kritische Potential, in diesem Falle das positive, überschritten wird. Wir kommen dann wieder in ein Stabilisierungsgebiet, doch nun in ein solches, wo die Teilchen positiv geladen sind. Bei noch größerer Konzentration kann jetzt durch das Anion Ausflockung bewerkstelligt werden. Diese Erscheinung vom Auftreten von 2 Stabilisierungsgebieten mit entgegengesetzten Ladungen, von einander geschieden und gefolgt durch Ausflockungszonen, wird die Erscheinung der unregelmäßigen Reihen genannt.

Bei den untersuchten Tonsuspensionen wurden keine unregelmäßigen Reihen beobachtet. Daß bei dieser Untersuchung keine Ausflockungszonen übersprungen wurden — was hier und da geschehen ist — beweist die Tatsache, daß die Tonteilchen nach Beifügung der Ausflockungs-Elektrolyten in Konzentrationen, die noch unter der Grenze der Ausflockungszone lagen, noch immer negativ-elektrisch geladen waren. Und bei Konzentrationen, die diese Grenze überschritten, wurde niemals Stabilisierung bemerkt. Ganz anders verhielt sich gleichwohl eine Bodensuspension, die durch mäßiges Schütteln von rötlichem Sand aus der Veluwe (Provinz Gelderland, Holland) mit Wasser und danach Abheben der Teile, die kleiner waren wie 2 Mikron, erhalten waren. Diese Teilchen hatten die folgende Zusammensetzung (löslich in starker kochender Salzsäure und in Alkalilauge [Methode van Bemmelen], berechnet in Prozenten auf die bei 105° C getrocknete Masse): Kieselsäure 10,5 %, Tonerde 9,3 %, Eisenoxyd 32,4 %, Kali 4 %, andere Basen (Kalk) Spuren; festgebundenes Wasser 22,5, unlöslicher Rest 21,8. Bei Behandlung dieser Suspension mit sehr verdünnten Basen von wenigen Mikromolen per Liter (0,000001 Mol. per Liter) geschieht schon rasche Ausflockung. Bei ungefähr 0,04 Millimol. Kalk per Liter wurde das zweite Stabilisierungsgebiet erreicht, während bei ungefähr 0,5 Millimol Kalk per Liter zum zweitenmal Ausflockung erfolgte. Das gleiche gilt auch für Natron und Ammoniak, nur mit dem Unterschied, daß für Natronlauge die erste

Ausflockungszone bei etwas größeren Konzentrationen als für Kalk erreicht wurde, während auch das zweitemal Stabilisierung bei etwas größeren Konzentrationen statthatte. Der Anfang der zweiten Ausflockungszone liegt für Natron jedoch ziemlich weiter als für Kalk, n. l. bei ungefähr 80—100 Millimol per Liter, während Ammoniak keine Ausflockung bewirkte.

Man meint hier ganz das Bild einer unregelmäßigen Reihe vor sich zu haben. Aber alle diese Suspensionen waren in beiden Stabilisierungsgebieten negativ geladen. Darum wird von pseudo-unregelmäßigen Reihen gesprochen.

Weiter würde noch das Verhalten von Salzsäure in bezug auf die rote Suspension erforscht. Schon die ersten Spuren Salzsäure (wenige Mikromolen per Liter) bewirken eine Stabilisierung, die größer und größer wird, um später wieder abzunehmen, während bei ungefähr 16 Millimol Salzsäure per Liter die Ausflockungszone beginnt. Alle Suspensionen mit Salzsäure, selbst bei den kleinsten Konzentrationen, waren positiv geladen. Natürlich muß bei sehr kleinen Konzentrationen von Salzsäure ein Uebergang vom negativ nach positiv geladenen Teilchen auftreten. Die genaue Lage dieses iso-elektrischen Punktes muß noch bestimmt werden; desgleichen, ob hier Ausflockung stattfindet.

Eine Erklärung dieser Erscheinungen wird nicht gegeben. Die Tatsache, daß die rote Suspension bei kleinen Salzsäuren-Konzentrationen beständig ist, während das Minimum der Stabilität bei kleinen Konzentrationen von Hydroxyd-Ionen liegt, erinnert sehr an das Verhalten von Kieselsäure-solen.

Nach den Untersuchungen von Flemming und Billiter sind alkalische und sehr schwache saure Kieselsäure-Solen negativ geladen, weniger schwach saure dagegen positiv. Das Minimum der Stabilität dieser dispersen Systeme liegt bei sehr kleinen Konzentrationen von Alkali, das Maximum bei schwach-sauren Lösungen. Bemerkenswert ist, daß das Kieselsäure-Sol bei der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, bei der die Maximum-Stabilität liegt, elektrisch neutral ist (emulsoïdes System). Möglicherweise besitzt die rote Suspension gegenüber sehr kleinen Konzentrationen von Säure und Basis denselben emulsoïden Charakter wie die Kieselsäure-Sole, während sie sich gegenüber schwächeren Konzentrationen, wie ein Suspenseïd verhält.

II.

Die nachteiligen Folgen einer Salzwasser-Ueberschwemmung von Tonböden.

(Nach einem Vortrag, gehalten für den Verein van „Oudleeringen der Rykslandbouw-Winterschool te Groningen, den 15. 10. 1918.) Von D. J. Hissink, Groningen.

Schon im Jahre 1906¹⁾ machte der Verfasser darauf aufmerksam, daß die Ursachen der schlechten Wirkung einer Ueberschwemmung mit Salzwasser auf Tonböden in erster Linie in der Einwirkung des Kochsalzes

¹⁾ Diese Mitteilungen VI, S. 142—151.

des Seewassers auf die tonigen und Humus-Bestandteile des Bodens zu suchen ist. Diese Deutung war der damals herrschenden Meinung (Mayer, Mitscherlich) entgegengesetzt. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß es sich hier um die Auswechslung von Kalk, der in der Humus- und Tonsubstanz adsorptiv gebunden ist, durch Natron handelt. Während nämlich die normalen Tonböden auf 100 Moleküle austauschbare Basen²⁾ im Durchschnitt 80 Moleküle Kalk, 13 Magnesia, 2 Kali und 5 Moleküle Natron enthalten, zeigen kranke Tonböden aus dem im Jahre 1916 überschwemmten Anna-Paulowna Polder (Provinz Nord-Holland) ganz andere Zahlen. Ein sehr geschädigter Kleigrund³⁾ gab resp. 38, 27, 7, 28; einige weniger geschädigte Böden im Mittel: 60, 20, 4, 16. Aus den ursprünglichen Kalktonböden (Tonböden, worin der Kalk unter den austauschbaren Basen den zehnten Platz einnimmt, während Natron ganz in den Hintergrund tritt), sind durch Einwirkung des Seewassers kranke „Natrontonböden“ entstanden (Tonböden, in denen Natron unter den austauschbaren Basen mehr in den Vordergrund tritt).

Der Verfasser wendet sich auch ferner gegen die Meinung, daß die schädliche Wirkung von Kali- und Natronsalzen auf die Struktur der Tonböden daher kommen sollte, daß kohlensaurer Kalk in dem Boden sich umsetze zu Kalium, resp. Natriumcarbonat⁴⁾. Auch bei Abwesenheit von kohlensaurem Kalk bilden sich durch Einwirkung von Kochsalz kranke „Natrontonböden“. Versuche aus dem Jahr 1906 zeigten, daß auch Tonböden, die frei waren von kohlensaurem Kalk, durch Behandlung mit Kochsalzlösung dicht schlemmten (siehe Bodenkunde, VI, 149). Etwas Einwirkung von Kochsalz auf kohlensauren Kalk wird wohl stattfinden; aber es ist der Austauschprozeß der adsorptiv gebundenen Kalk-Ionen des Ton-Humus-Komplexes gegen Natrium-Ionen aus der Bodenlösung, was hiervon die Hauptursache ist⁵⁾. Zum Ueberfluß muß ich darauf hinweisen, daß nicht nur die eigentliche Tonsubstanz den eben beschriebenen Umsatz zeigt, sondern daß ebenso die in den Humusstoffen adsorptiv gebundenen Kalzium-Ionen gegen Natrium-Ionen ausgetauscht werden. Infolge hiervon ent-

²⁾ Die Methode zur Bestimmung der austauschfähigen oder adsorptiv gebundenen Basen wird in einem späteren Hefte dieser Zeitschrift mitgeteilt werden.

³⁾ Im holländischen Texte steht immer „Kleigronden“, wofür es keine Uebersetzung ins Hochdeutsche gibt.

⁴⁾ Robert Sachse u. Arthur Becker: Landw. Versuchsanst. 43, 15; ferner „Boden und Bodenbildung“ von Dr. Georg Wiegner (1918), S. 27 und Literatur auf S. 84 (Fußnote 61).

⁵⁾ Daß die Umwandlung des kohlensauren Kalks durch das Kochsalz des Seewassers (unter den Umständen, unter denen diese in durch Seewasser überströmten Poldern, in Kwelderböden und im Watt stattfindet), sehr gering ist, beweist die Tatsache, daß der Dollartschlick, der Kwelderboden und die jungen Polderböden tatsächlich ungefähr ebenso reich sind an kohlensaurem Kalk. Unter anderen Umständen, z. B. in einem trocknen Klima, tritt dabei vielleicht die Sodabildung mehr in den Vordergrund.

stehen mehr oder weniger dunkel gefärbte Bodenextrakte. Die Beurteilung der Farbe der wässrigen Bodenextrakte (filtrieren durch Bougies) gibt daher eine Andeutung in bezug auf den Krankheitsgrad des Bodens. Der kränkste Boden, der auch der reichste ist an austauschbarem Natron, gibt den dunkelsten Extrakt. Normale Tonböden und humusreiche Sandböden, in denen der Humus größtenteils an Kalk (und Magnesia) gebunden ist, geben nur schwach strohgelb gefärbte wässrige Extrakte.

Einen neuen Beweis für die gegebene Auffassung sieht der Verfasser in der Zusammensetzung des Dollartschlicks, des Kwelder- und jungen Polderbodens. Dollartschlick und Kwelder sind beide reich an „Natronklei“; Boden aus einem im Jahre 1862 eingedeichten Polder (Reidernolderpolder, Provinz Groningen), enthält schon viel weniger austauschbares Natron wie jene, ist aber reicher daran als die normalen Polderböden⁹⁾. Die bekannte Fruchtbarkeit der Kwelder- und jungen Polderböden beweist, daß „Natronklei“ an und für sich kein schädlicher Bestandteil für den Pflanzenwuchs ist. Einige Forscher suchen zu Unrecht die schädliche Wirkung einer Salzwasserüberschwemmung in der alkalischen Reaktion des Bodenwassers. Selbst die Kwelderböden mit ihrem hohen Gehalt an austauschbarem Natron geben Bodenextrakte, deren Wasserstoff-Ionen-Konzentration (PH) wenig von 7 abwich, und selbst in den durch Seewasser verdorbenen Tonböden konnte keine nennenswerte alkalische Reaktion des Bodenwassers nachgewiesen werden. Allerdings spaltet der „Natronklei“ eine kleine Menge Natriumoxyd an das Wasser ab; aber entweder ist diese Menge zu gering, um der Pflanzenwurzel gefährlich zu werden, oder die alkalische Reaktion wird durch die Kohlensäure des Bodens rasch genug neutralisiert.

In Bezug auf die Ursache der Seewasserbeschädigung des Bodens kommen in erster Linie Vorgänge von kolloidchemischer Art in Betracht. Um von dem kolloidchemischen Gleichgewicht im Boden einen guten Begriff zu erlangen, muß man begreifen, daß es nicht die in dem Bodenwasser gelösten Elektrolyte sind, welche die Bodenteilchen ausflocken oder peptisieren, sondern daß diese Prozesse durch die an der Oberfläche der Bodenteilchen adsorbierten Ionen beherrscht werden. Allerdings kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen den adsorbischen Ionen und denen in dem Bodenwasser, ein Zustand, der durch die bekannte Adsorptions-Isotherme von Freundlich ausgedrückt wird. Es ist also für das kolloidchemische Gleichgewicht im Boden durchaus nicht gleichgültig, welche Kationen der adsorbierende „Klei-Humuskomplex“ gebunden enthält. Schon die Anwesenheit einer verhältnismäßig kleinen Menge Kalium- oder Natrium-

⁹⁾ Im „Chemisch Weekblad“, 15 (1918), S. 520, werden einige Ziffern über den Gehalt an austauschbaren Basen mitgeteilt. Die Zahl von 1,38 % austauschbarem Natron in dem Kwelderboden (Groningen) ist jedoch zu hoch, muß wahrscheinlich halb so groß sein. Doch enthält dieser Boden auf 100 austauschbare Kationen noch ungefähr 50 Kalium- und Natrium-Ionen gegen 50 Kalzium- und Magnesium-Ionen. Nähere Mitteilung hierüber bald in einer besonderen Abhandlung.

ionen in diesem Komplex zeigt in genügendem Maße eine peptisierende Wirkung, infolgedessen „Natronkleiböden“ in ihrer Struktur hinter gesunden „Kalkkleiböden“ stehen. Die letzteren sind porös, lassen das Wasser leicht durch und trocknen rasch, wodurch die Zirkulation der Bodenluft und die Bodenwärme begünstigt wird. Die kranken „Natronkleiböden“ bilden dagegen eine schlammige Masse, die lange naß bleibt, das Wasser schwer durchläßt und infolgedessen langsamer trocknet und in die auch Luft und Wärme weniger eindringen. Es versteht sich wohl von selbst, daß in dergleichen physisch so verschiedenen Bodentypen sich auch sehr verschiedene Prozesse, sowohl von chemischer als bakteriologischer Art abspielen müssen.

Daß nun, aber die jungen Polderböden, die anfangs noch reich an „Natronklei“ sind, keine schädlichen Folgen von diesem erleiden, meint der Verfasser der guten porösen Struktur dieser Böden zuschreiben zu sollen. Der Schlamm der Flüsse, der sich unter dem Einfluß des Seewassers zu Flocken zusammenballt, liefert beim Niederschlagen eine schwammartige Masse. Auf den Schlammniederschlägen entwickelt sich später ein kräftiger Pflanzenwuchs, durch den die Porosität desselben noch weiter gefördert wird. Dank dieser Struktur werden die Salze und zugleich ein Teil des adsorbtiv gebundenen Natrons nach der Eindeichung der Böden rasch vom Regenwasser ausgewaschen. Zufolge der Anwesenheit der vielen Pflanzenwurzeln schließt der Boden bei diesem Ausspülungsprozeß nicht dicht, und geht also die gute Struktur nicht wieder verloren. Weiter findet nach der Einpolderung — zufolge des besseren Luftzutritts — eine rasche Zersetzung der organischen Stoffe im Boden statt, derzufolge das Gesamtvolumen der Poren bedeutend wächst. Es entsteht hierdurch zugleich Kohlensäure, die (durch Auflösung von kohlensaurem Kalk aus dem Boden) kräftig mitwirkt zur Umsetzung des „Natronklei's“ in „Kalkklei“. Auf diese Weise ist es zu erklären, daß frisch eingedeichte Polder keine kränkliche Periode durchzumachen haben. Man muß aber dabei im Auge behalten, daß auch diesen die Gefahr des Dichtschlammens immer droht und zwar dann sehr ernstlich, gerade wegen ihres großen Gehaltes an „Natronklei“. Es ist lediglich die schwammartige Bodenstruktur, die sie gegen alle die schlechten Folgen, die der Natronklei mit sich führt, schützt, und alle Aufmerksamkeit muß daher darauf gerichtet werden, diese gute Struktur zu erhalten. Namentlich befördert die zu rasche intensive Bebauung der frisch eingedeichten Polder, besonders wenn noch eine schlechte Entwässerung dazu kommt, das Dichtschlammens des Bodens, eine Eigenschaft, die in diesem Falle durch die Praktiker in Holland als „zuchtig“ bezeichnet wird.

Die Verbesserung eines Natronbodens kann allein endgültig stattfinden durch Ersetzung des Ueberschusses an austauschbarem Natron durch Kalk. Die meisten überschwemmten Polderböden enthalten nun allerdings große Mengen von Kalk; doch dieser setzt sich in den alten dichtgeschlammten Böden zu langsam in Bicarbonat um. Wie lange die Krankheit dauern kann, ergab sich bei der Untersuchung von zwei im März 1916 genommenen Bodenproben aus dem Bathpolder (Provinz Zeeland), der im März 1906 überschwemmt wurde. Einer von diesen Böden, der im Jahre 1916, also

10 Jahre nach der Ueberschwemmung, noch ziemlich krank war, enthielt gegenüber 51 Kalk noch 28 Natron, der andere weniger kranke Boden 64 Kalk gegenüber 20 Natron, alles in der austauschbaren Form⁷⁾. Darum wird der Rat gegeben, die Zersetzung des „Natronkies“ in den gesunden „Kalkkies“ durch eine Extradüngung mit einer im Wasser löslichen Kalkverbindung zu beschleunigen. Man ist hierbei auf die Gipsdüngung angewiesen. Versuche mit einer solchen im Jahre 1918/19 im Anna-Paulownapolder genommen, zeigen eine günstige Wirkung dieser Düngung.

Schließlich wird die Frage der Bodenbearbeitung von kranken Tonböden besprochen. Auf Grund von theoretischen Ueberlegungen wird gezeigt, daß eine Bearbeitung in dem mehr oder weniger nassen Tonboden immer zu entraten ist, und daß die Warnung namentlich für kranke Natrontonböden gilt. Natürlich wird man in der trocknen Jahreszeit, wenn der Boden zu manchmal steinharten Klumpen zusammengetrocknet ist, nötig haben, diese Klumpen zu zerkleinern.

III

Beiträge zur Kenntnis der Adsorptions-Erscheinungen im Boden. Von D. J. Hissink, III., IV (Chemisch Weekblad 16 (1919), S. 1128.

1. Ueber die Bindekraft des Bodens für adsorbtiv gebundene Basen.

Von der Tatsache ausgehend, daß ein Teil der Basen (Kalk, Magnesia, Kali, Natron und auch Ammoniak), die in dem Tonhumuskomplex des Bodens vorhanden sind, in demselben in austauschbarer Form vorkommen, tritt der Verfasser dafür ein, daß wegen der großen Schnelligkeit des Prozesses, womit der Gleichgewichtszustand bei diesem Austausch stattfindet, es sich hier handelt um eine Ionenreaktion zwischen Kationen aus der Bodenlösung und Kationen in dem Boden selber, dort an der Oberfläche der Tonhumusteile gelegen. Die Begriffe austauschbare Kationen und adsorbtiv gebundene Kationen sind also identisch. Infolge des sehr einseitigen Vermögens des Bodens, allein Kationen zu bilden, wird die Ursache dieser Adsorption in der chemischen Anziehung zwischen (an der Oberfläche der adsorbierenden Bodenteilchen gelegenen) Molekülen und den adsorbierten Kationen gesucht. Nur an dieser Grenzschichte treten also chemische Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen auf. Für das ganze adsorbierende Bodenteilchen ist aber keine Rede von der Bildung chemischer Verbindungen in solchen festen Verhältnissen. In dem Grade allerdings, als die adsorbierenden Bodenteilchen kleiner sind, ihre relative Oberfläche also größer wird, treten die festen Verhältnisse weniger in den Hintergrund. Und im Falle jedes Molekül der adsorbierenden Substanz an der Oberfläche liegt, geht die absorptive Verbindung in eine chemische über. Diese Fall mußte sich ereignen bei Permutiten, bei welchen Körpern (nach Schulze) nahezu jedes Molekül an der Oberfläche liegt. Permutite

⁷⁾ Siehe „Chemisch Weekblad“ 15 (1918) S. 520.

sollten also Adsorptionsverbindungen sein, bei denen stöchiometrische Verhältnisse auftreten. Diese Auffassung schlichtet den Streit zwischen Gans, Stremme u. A.

Nach dieser Einleitung wird die Frage aufgeworfen, ob der Boden die adsorptiv gebundenen Basen alle gleich stark festhält. Unter Hinweis auf Raman, Stremme, Mayer u. A. wird gezeigt, daß man in der Bodenkunde in der Tat von einem Unterschied in der Bindungsstärke spricht, aber über die Reihenfolge der Basen nicht einig ist.

An der Hand von Veröffentlichungen von Way, Mulder, van Bemmelen u. A. sucht der Verfasser nun zu bestimmen, auf Grund von welchen Tatsachen man zu solchen Reihenfolgen in der Bindungsstärke gelangt ist. Nur van Bemmelen („Die Adsorption“, Dresden 1910, S. 127), meldet die folgenden Tatsachen: Wenn gleichgroße Mengen eines und desselben Bodens unter denselben Umständen von Temperatur, Volumen und Zeit in Berührung gebracht werden mit äquivalenten Lösungen von Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium, verschwinden die Ammonium-Ionen am meisten aus der Lösung; dann folgen die Kalium-Ionen, dann die Magnesium- und die Natrium-Ionen, während die Calcium-Ionen in letzter Linie stehen. Aus dieser Tatsache folgert van Bemmelen, daß der untersuchte Boden Ammoniak am stärksten bindet, weniger die andern Basen in der angegebenen Reihenfolge.

Der Verfasser zeigt dann, daß v. Bemmelen die durch ihn festgestellten Tatsachen unrichtig deutet. Von v. Bemmelen wird nämlich übersehen, daß die Menge einer Base, z. B. Kali, welche bei Behandlung eines Bodens mit einer Chlorkaliumlösung aus dieser Lösung verschwindet, nicht allein abhängt von der Kraft, mit welcher der Tonhumuskomplex des Bodens Kali adsorbiert, sondern auch von dem Verhältnisse, in dem das gebundene Kali im dem fraglichen Boden gegenüber den übrigen adsorptiv gebundenen Basen vorkommt. Schlagend tritt dieser letzte Faktor in den Vordergrund, wenn der Boden nur eine Base adsorptiv gebunden enthält, z. B. Kali, und keine der andern. Bei Behandlung eines solchen Bodens, den wir „Kaliboden“ nennen wollen, mit einer Auflösung von Chlorkalium gelangen wohl Kalium-Ionen in den Boden, aber sie werden auch wieder durch Kalium-Ionen aus dem Boden ersetzt. Es verschwindet also kein Kali aus der Lösung. Trotzdem darf aus dieser Tatsache nicht gefolgert werden, daß dieser Boden kein Kali binden könnte.

Das durch v. Bemmelen u. A. gemachte Versehen ist bis jetzt unbemerkt geblieben, wahrscheinlich wohl deshalb, weil bis jetzt eine Methode zur Bestimmung der adsorptiv gebundenen Basen in dem Boden fehlte. Dem Verfasser ist es nun gelungen, die so gebundenen Basen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen⁸⁾. Aus einer größeren Untersuchung, die sich auf eine Anzahl von Tonböden erstreckte, hat sich ergeben, daß in diesen Böden auf 100 austauschbare Kat-Ionen im Durchschnitt 79 Calcium-, 13 Magnesium-, 5 Natrium- und 2 Kalium-Ionen vorkommen, während Am-

⁸⁾ Siehe Fußnote ²⁾ auf Seite 17.

monium-Ionen überhaupt nicht festzustellen waren. Auch weichen die Maxima und Minima in normalen holländischen „Kleiböden“ nicht viel von diesen Mittelzahlen ab. Nur in den humushaltigen Sandböden, die untersucht wurden, dominiert der Kalk in geringerem Maße über die anderen gebundenen Basen.

Es ist nun direkt begreiflich, daß solche Böden — wenigstens wenn keine großen Unterschiede in den adsorptiven Bindungsstärken in bezug auf die 5 Kationen vorhanden sind — aus Lösungen von Chlorammonium und Chlorkalium relativ viel Ammoniak und Kalk absorbieren werden. Dann folgen Chlorammonium und Chlormagnesium, während aus den Chlorcalciumlösungen wenig Kalk in den Boden übergehen wird, eben aus dem Grunde, weil die Kationen, mit denen der Boden gesättigt ist, zu ungefähr 80% aus Calcium-Ionen bestehen. Die erste Folgerung ist also, daß die Versuche von van Bemmelen u. A. uns kein Licht verschaffen können über den Unterschied in adsorptiver Bindungsstärke der Böden, und daß also bis jetzt in bezug auf diese Unterschiede noch vollständige Dunkelheit herrscht.

Durch den Verfasser sind nun vorläufige Untersuchungen über die Unterschiede in der adsorptiven Bindungsstärke des Bodens für die mehrgenannten Kationen angestellt worden. Diese Versuche sind ganz im Geiste der von v. Bemmelen angestellten gemacht, aber unter Beobachtung der folgenden Vorsorgsmaßregeln.

1. Es wurde mit einem Boden (resp. mit künstlich bereiteten Aluminium-Kieselsäure- und Humuspräparaten) gearbeitet, die nur eine adsorptiv gebundene Base enthielten.

2. Die Konzentration der verwendeten Lösungen wurde nicht zu stark genommen, um zu verhüten, daß das Gleichgewicht zu viel nach der einen Seite verschoben würde, wobei man Gefahr laufen würde, daß die Unterschiede im stellvertretenden Vermögen (im Falle, daß solche bestehen), zu sehr in den Hintergrund gedrängt würden.

3. Weil es sich um eine Ionenreaktion handelt, die sich bei den Vertretungsprozesse abspielt, müssen ionen-äquivalente Lösungen mit einander verglichen werden.

Als vorläufiges Resultat einer Untersuchung mit einem Ammoniumtonboden (das ist ein solcher, der von austauschbaren Ionen nur Ammonium enthält und frei ist von den übrigen) wird mitgeteilt, daß die Reihenfolge der Verbindungsstärke für die 5 Kationen die folgende ist: Magnesium, Kalkium, Ammonium, Kalium, Natrium. Zwischen den Kationen: Magnesium, Kalkium, Ammonium und Kalium ist der Unterschied in Bindungsstärke nicht groß. Nur die Natrium-Ionen werden sehr viel schwächer festgehalten. Diese Resultate sind übrigens noch sehr vorläufig.

Zum Schlusse zieht der Verfasser einige praktische Folgerungen. Bei Uberschwemmung von Tonboden mit Seewasser entsteht „Natronklei“ das ist Ton, in dem das Natron unter den in dem Tonhumuskomplex adsorptiv gebundenen Basen, weniger in den Hintergrund tritt als in normalen Ton-

böden. Der Regen spült aus diesem Natron-tonboden ziemlich rasch einen Teil des schwach adsorptiv gebundenen Natrons weg; der Boden verändert sich dadurch in der Richtung der unvollkommenen Sättigung.⁹⁾

2. Bemerkungen über die Weise, auf welche Eisen in Permutiten und in Böden gebunden vorkommt.

Nach der Meinung, die in der vorigen Abhandlung mitgeteilt ist, sind die Begriffe austauschbar und adsorptiv gebunden identisch. Es hat sich gezeigt, daß Kalzium, Magnesium, Kalium, Natrium und Ammonium in dem künstlich bereiteten Permutiten ebenso wie in dem Humuskomplex im Boden so gut als ganz, und in dem Ton-Komplex desselben zu einem großen Teil in austauschbarer und also in adsorptiv gebundenem Zustand anwesend sind. Die Frage entsteht, wie andere Kationen sich in dieser Hinsicht verhalten. In dieser Richtung hat der Verfasser einige vorläufige Untersuchungen angestellt, die sich auf das Ferri-Ion beziehen.

Bei Behandlung vom fein gepulvertem Kalziumpermutit mit verdünnten Lösungen von Eisenchlorid, wurden alle Ferri-Ionen aus der Lösung gegen Kalzium-Ionen aus dem Permutit ausgetauscht. Das Filtrat war vollkommen frei von Eisen. Da die Reaktion nur in einer Richtung sich bewegt, so ist deutlich, daß die Ferri-Ionen nicht in der adsorptiv gebundenen Form und also auch nicht als Ionen auf der Oberfläche der Permutite anwesend bleiben. Zum Ueberfluß würde dies näher gezeigt durch Behandlung von eisenhaltendem Permutit mit Lösungen von Chlorammonium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium und Chlorkalium, wobei keine Spur von Eisen in Lösung ging. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird verwiesen auf Nernst: Theoretische Chemie, 1913, S. 560.

Die Folge dieser Einwirkung von Eisenchloridlösung auf Permutit ist, daß die Fähigkeit des Permutits zur Adsorption sinkt. Dem gegenüber steht eine Steigerung der gewöhnlichen oder freien Adsorption, welche in der Tat gefunden wurde. Permutite besitzen nämlich neben der verdrängenden Adsorption auch noch freie Adsorption, welche Tatsache bisher noch nicht hervorgehoben wurde. Die eisenhaltende Permutite besitzen nun diese Eigenschaft in höherem Grade. Möglicherweise ist hieraus praktischer Vorteil zu ziehen.

Das Mitgeteilte ist von Interesse für die Kenntnis der Rolle des Eisens im Boden. Aus den Untersuchungen von van Bemmelen war schon be-

⁹⁾ In einer vorläufigen Mitteilung (Adsorptiv ungesättigte Böden durch D. J. Hissink; abgekürzter Bericht über einen Vortrag gehalten vor der technologischen „Gezelschap“ in Delft am 8. 3. 1918) führt der Verfasser als neue Größe in die Bodenkunde ein: Den relativen Sättigungszustand des Bodens. Ueber diesen Gegenstand hoffen wir bald eine Abhandlung publizieren zu können. (Bemerkung der Redaktion.)

kannt, daß das in dem Verwitterungskomplex A. anwesende Eisenoxyd zu beinahe 100 % in verdünnter Salzsäure löslich ist. Van Bemmelen zog hieraus den Schluß, daß das Eisenoxyd in schwach gebundener Form in jenem Komplex vorkäme. Nun ergibt sich, daß das Tonkomplex das Eisenoxyd nicht in adsorptiver Form gebunden enthält. Eine kräftige Stütze für diese Auffassung ist noch die Tatsache, daß beim Ausziehen von Tonböden mit Chlorammonium und Chlorkalium niemals Eisen in Lösung ging. Nur findet, sowohl bei Permutiten als in den Böden, gegenseitige Ausflockung von den elektrisch negativ geladenen Permutitteilchen mit den elektrisch positiv geladenen Ferri-Hydroxydteilchen statt.
