

Beiträge zur Frage der Bodenazidität und der Bodenadsorption.

Von D. J. Hissink, Groningen, Holland.

Neben dem von Lemmermann, Comber und mir erstatteten Bericht (siehe die erste Arbeit) sei es mir gestattet, noch kurz einige Bemerkungen über die eingegangenen und über einige in der letzten Zeit erschienenen Arbeiten zu machen. Ich teile diese Bemerkungen in zwei Teilen ein, 1. allgemeine Bemerkungen und 2. Bemerkungen zu den vorgeschlagenen Methoden.

1. Allgemeine Bemerkungen.

A. Zusammenhang zwischen hydrolytischer Azidität (nach Kappen), Kalkfaktor und S-Wert, in Prozenten auf adsorbierende Substanz (Humus + Ton) und Sättigungszustand (V) und pH-Zahl.

Als Ausgangspunkt meiner Betrachtungen nehme ich folgende Äußerung aus dem Bericht über die Tätigkeit des Institutes für Bodenkunde und Pflanzenernährung in Landsberg a. d. Warthe:¹ „Als Böden mit deutlichem Kalkmangel betrachten wir solche, bei welchen wir bei der Titration von 125 ccm = 50 g Boden (hydrolytische Azidität nach Kappen) mehr als 7 ccm n/10-Lauge verbrauchen. Böden, deren Titration zwischen 0 und 7 ccm liegt, zeigen noch keinen, oder zwischen 4 bis 7 ccm, allenfalls bei säureempfindlichen Pflanzen schon Schaden.“ Es liegt jedoch auf der Hand, daß die in dieser Weise gegebenen Zahlen niemals von allgemeiner Bedeutung in Bezug auf das Kalkbedürfnis der verschiedenen Böden sein können und zwar deshalb nicht, weil die Titrationsergebnisse nach Kappen in hohem Maße von dem Gehalt an adsorbierender Substanz (Ton + Humus) abhängen. So titriert mein Boden B 1718 (siehe Tabelle I, Seite 5.) auf 50 g Boden 47·5 ccm 0·1 n-Lauge (oder $2 \times 47·5 : 10 = 9·5$ Milligrammäquivalente CaO auf 100 g Boden) und trotzdem ist dieser Boden gar nicht besonders kalkbedürftig. Boden B 1698, welcher auf 50 g Boden 9·0 ccm titriert (= 1·8 ME CaO auf 100 g Boden), ist sogar sehr undankbar gegen Kalkdüngung. Es sind dies gerade zwei Böden mit hohem Gehalt an adsorbierender Substanz. Man hat das auch empfunden und so wird in dem obengenannten Bericht (Seite 17/18; Biedermanns Zentralblatt, Seite 54) mitgeteilt, „das die gegebenen Grenzwerte (von 4 bis 7 ccm) nur Gütlichkeit für die verhältnismäßig leichten Böden haben; für schwere Böden

dürften sie erheblich höher liegen“. Und ich füge hier hinzu, besonders auch für humusreiche Böden.

In Bezug auf das Kalkbedürfnis des Bodens scheint es mir angebracht, die Ergebnisse der verschiedenen Böden zur gegenseitigen Vergleichung nicht auf 100 g Boden, sondern auf 100 g adsorbierende Substanz auszudrücken. Die Schwierigkeit für eine richtige Berechnung ist jedoch, die beiden adsorbierenden Substanzen, Ton + Humus, in *einer* Zahl auszudrücken. Aus den schon früher angegebenen Gründen² habe ich angenommen, daß das Adsorptionsvermögen für Kalk von 100 g Ton³ allerdings bei schwach saurer bis schwach alkalischer Reaktion, gleichwertig ist mit dem des Humus in 22 g. Mit Hilfe von diesem Verhältnis kann die gesamtadsorbierende Bodensubstanz in einer Zahl ausgedrückt werden und zwar entweder als Ton (+ Humus auf Ton umgerechnet) oder als Humus (+ Ton auf Humus umgerechnet). Für die Tabelle I (siehe Seite 113.) habe ich die letzte Berechnung gewählt. So enthält Boden B 1690, in % auf 100 g Boden, 8·4% Ton (Fraktion 1 + 2), der in Bezug auf basenbindendes Vermögen $8·4 \times 0·22 = 1·8\%$ Humus entspricht. Da der Humusgehalt von B 1690 = 23·1% ist, kann man den Gehalt an Humus + Ton (auf Humus umgerechnet) mit $23·1 + 8·4 \times 0·22 = 23·1 + 1·8 = 24·9\%$ annehmen.⁴

Tabelle I (Seite 113.) gibt den Gehalt an CaCO₃, organischer Substanz, Ton und Sand in Prozenten auf Boden (105° Celsius) an, also für B 1690: 0% — 23·1% — 8·4% — 68·5%. Aus den beiden Zahlen 23·1 (Humus) und 8·4 (Ton) ist dann weiter der Gehalt an adsorbierender Substanz (24·9%) ausgerechnet. Nach Kappen ist früher gefunden 9·9 ME CaO pro 100 g Boden,⁵ also 49·5 ccm n/10-Lauge bei der Titration von 125 ccm Ca-Azetat-Filtrat (= 50 g Boden). Pro 100 g adsorbierender Substanz, als Humus ausgedrückt, wird also nach Kappen gefunden $100 \times 9·9 : 24·9 = 39·8$ ME CaO.

Den Vorteil dieser Berechnung sieht man sofort beim Vergleich, z. B. der Bodenproben B 2330 und B 1718, welche nach Kappen auf 100 g Boden 6·1 und 9·4 ME CaO geben, auf 100 g adsorbierende Substanz jedoch $100 \times 6·1 : 7·8 = 78·2$ und $100 \times 9·5 : 55·5 = 17·1$ ME CaO enthalten. Das Kalkbedürfnis von B 2330 ist in der Tat weit größer, als das von B 1718.

In derselben Weise können nun auch die anderen Ergebnisse von den Tabellen A und B (Bodenkundliche Forschungen, Seite 8—11) auf 100 g adsorbierende Substanz umgerechnet werden. In Tabelle I (Seite 113.) hat dies nur für den Kalkfaktor und meinen S-Wert stattgefunden.

Der Kalkfaktor ist die Menge CaO (in Gramm oder in ME), welche bei der Titration mit CaO pro 100 g Boden hinzugefügt werden muß, damit die Bodensuspension die neutrale Reaktion (pH = 7) erreicht. Für B 1690 wurde damals (Tabelle B) gefunden 18·9 ME CaO pro 100 g Boden (Trockensubstanz), also pro 100 g adsorbierende Substanz (Humus + Ton auf Humus umgerechnet) $100 \times 18·9 : 24·9 = 75·9$ ME CaO.

Der Wert S ist, wie bekannt, die Summe an austauschfähigen Basen (Ca, Mg, K, Na) in Milligrammäquivalenten auf 100 g Boden. Für B 1690 ist damals gefunden (Tabelle A) 29·4 ME pro 100 g Boden; auf 100 g adsorbierende Substanz umgerechnet wird S also $100 \times 29·4 : 24·9 = 118·1$ ME.

Wie aus der Tabelle I hervorgeht, zeigt sich ein gewisser Zusammenhang zwischen den drei Werten: Kappen, Kalkfaktor und S, bezogen in

TABELLE I.

Bodenprobe Nr. B	Gehalt in Prozenten auf trockenem Boden (105° Celsius) an					Milligrammäquivalente (ME)						Sättigungszustand V = 100 S : T (nach Hissink)	pH (wässrige Bodensuspension)
						auf 100 g Boden (Trockensub- stanz 105° C)			auf 100 g Humus + Ton (auf Hu- mus umgerech- net)				
	CaCO ₃	organischer Substanz	Ton (1+2)	Sand (3+4)	Humus + Ton (auf Humus umgerechnet)	Kappen	Kalkfaktor (Titration mit CaO bis pH = 7)	S-Wert (nach Hissink)	Kappen	Kalkfaktor (Titration mit CaO bis pH = 7)	S-Wert (nach Hissink)		
1690	0	23.1	8.4	68.5	24.9	9.9	18.9	29.4	36.8	75.9	118.1	21.5	5.03
1691	0	22.9	7.7	69.4	24.6	17.1	32.1	21.2	69.5	130.5	86.2	14.9	4.22
1713	0.76	48.2	33.1	18.7	55.5	9.5	20.5	76.2	17.1	36.9	137.9	23.0	5.90
1724	0.60	48.0	31.9	20.1	55.0	26.9	60.0	47.1	48.9	109.1	85.6	15.9	4.58
2145	0.53	45.4	17.2	37.4	49.2	12.6	26.8	61.1	25.6	54.5	124.2	25.7	5.26
2146	0.51	49.2	20.2	30.6	53.6	19.2	35.7	60.3	35.8	66.6	112.5	23.4	5.10
2329	0	5.0	10.1	84.9	7.2	4.5	8.4	4.0	62.5	116.7	55.6	11.9	5.03
2330	0	5.8	9.3	84.9	7.8	6.1	11.5	3.7	78.2	147.4	47.4	9.7	4.13
1698	0	9.7	59.2	31.1	22.7	1.8	0.8	30.4	7.9	3.5	133.9	34.9	6.83
1697	0	12.6	63.7	23.7	26.6	10.0	21.4	16.1	37.6	80.5	60.5	16.5	4.83
2335	0	1.5	86.2	12.3	20.5	1.4	1.4	37.4	6.8	6.8	182.4	50.9	6.28
2337	0	1.7	78.2	20.1	18.9	4.8	7.0	29.1	25.4	37.0	154.0	41.9	5.07
1937	1.49	8.5	70.0	20.0	23.9	1.3	0	48.0	5.4	0	200.8	43.3	7.35
1939	0.19	8.8	73.2	17.8	24.9	3.5	5.9	38.5	14.1	23.7	154.6	40.6	6.19
1944	1.29	2.2	54.3	42.2	14.1	0.6	0	29.5	4.3	0	209.2	53.2	7.83
1946	0.57	1.8	56.8	40.8	14.3	0.7	0	28.6	4.9	0	200.0	53.1	7.56

Die obenstehenden 16 Bodenproben sind von 8 Versuchsfeldern und zwar jedesmal von einer mit Kalk gedüngten und einer ungekalkten Parzelle des Versuchsfeldes.

Prozenten auf 100 g Humus + Ton (auf Humus umgerechnet). Die Böden, deren Ton-Humussubstanz arm an Basen ist, wie B 2330 mit S auf Humus = 47.4 ME, liefern hohe Werte nach Kappen (B 2330 mit 78.2 ME CaO) und besitzen einen hohen Kalkfaktor (147.4 ME CaO), während demgegenüber Böden, deren Ton-Humussubstanz reich an Basen ist, wie z. B. B 2335 mit S auf Humus = 182.4 ME, geringe Werte nach Kappen (6.8 ME CaO) und Kalkfaktor (6.8 ME CaO) liefern.

In Tabelle I sind schließlich die V-Werte nach Hissink ($V = 100 S : T$) und die pH-Werte der wässrigen Bodensuspensionen (10 g Boden : 25 ccm H_2O) aufgenommen. Es kann nicht wundernehmen, daß zwischen diesen beiden Werten und den drei vorangehenden (Kappen, Kalkfaktor und S in Prozenten auf adsorbierende Substanz) auch ein gewisser Zusammenhang besteht. Es sind gerade die Böden, wie B 2330, deren Ton-Humussubstanz arm an Basen ist, welche einen niedrigen Sättigungszustand und eine stark saure Reaktion (pH) besitzen, im Gegensatz zu den Böden, deren Ton-Humussubstanz reich an Basen ist, welche einen hohen Sättigungszustand und eine schwach saure bis schwach alkalische Reaktion (pH) zeigen.

Es sind insbesondere die Werte: *S in ME auf 100 g adsorbierende Substanz* und *V (= 100 S : T)*, welche einen guten Überblick über den Basenreichtum der adsorbierenden Bodensubstanz, also der Ton-Humussubstanz des Bodens geben. Es scheint mir, daß diese beiden Werte sich besonders dazu eignen können, um das Kalkbedürfnis der verschiedenen Böden unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen und die Böden in dieser Hinsicht unter einander zu vergleichen. Ich habe denn auch mit großem Beifall die folgende Äußerung in der Arbeit von 'Sigmond gelesen: „Theoretisch scheint mir die einzige sichere Basis (zur Beurteilung des Kalkbedürfnisses des Bodens) in der Bestimmung des Sättigungszustandes zu liegen“.

Ich meine aus obenstehenden Betrachtungen und aus den Ergebnissen der Tabelle I die Schlußfolgerung ziehen zu können, daß mein V-Wert den Boden in guter Weise zu charakterisieren imstande ist.

Ogleich gegen meine Umschreibung des Begriffes des Sättigungszustandes des Bodens sich keine Einwände erhoben haben, so hat meine Methode zur Bestimmung des T-Wertes, oder besser gesagt des Wertes T—S, jedoch von verschiedenen Seiten Kritik erfahren. Ich bin an diese Kritik schon herangetreten und kann jetzt darauf hinweisen (Bodenk. Forschungen, Band I 1928, Seite 25—26). Nun ist aber jüngst von P. A. Kutschinsky⁶ eine sehr sonderbare Kritik an meinem V-Wert ausgeübt worden. In Tabelle XX auf Seite 407 seiner übrigens sehr interessanten Arbeit gibt Kutschinsky eine Übersicht von den V-Werten von 5 Bodenproben, nach den Methoden von Gehring, Hissink und Kappen bestimmt. „Aus dieser Tabelle“, sagt Kutschinsky, „ist ersichtlich, daß die V-Werte nach der Hissinkschen Methode offenbar viel zu niedrig sind.“ Und am Schluß heißt es, sub 6: „Sättigungsgrad V liefert nach der Methode von Hissink zu niedrige Werte, bei denen der alkalische Boden nur beinahe 50% der Sättigung zeigt“.

Erstens sei bemerkt, daß alle schwachen und sehr schwachen Säuren bei neutraler Reaktion nur zum Teil gesättigt sind; der Sättigungszustand der Borsäure bei $pH = 7$ ist nur .10; der Kohlensäure = 40; einer hypothetischen Humussäure = 50.⁷ Warum nun Sättigungszustände von 50

bei neutraler Reaktion der Bödensäuren „offenbar viel zu niedrig“ sind, ist mir nicht deutlich.

Weiter soll man doch nicht aus dem Auge verlieren, daß alle V-Werte unter einander gemein haben, daß sie den Boden bloß in mehr oder weniger guter Weise charakterisieren. Düngungsvorschriften können nur auf Grund von praktischen Düngungsversuchen in Zusammenhang mit den Resultaten von Laboratoriumsuntersuchungen gegeben werden. Und dann hat der V-Wert den Vorzug, welcher möglichst viele Bodentypen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenbringt. Nun besteht nach Tabelle I (Seite 5) ein gewisser Zusammenhang zwischen den drei verschiedenen Werten dieser Tabelle (Kappen, Kalkfaktor, S-Hissink), bezogen auf gesamtadsorbierende Substanz (Humus + Ton), der pH-Zahl und meinem V-Wert, und zwar für die sehr verschiedenen Bodentypen dieser Tabelle.

Weiter möchte ich folgende Mitteilung aus den Bodenk. Forschungen (Band I, 1928, Seite 30) in Erinnerung bringen. Der S-Wert von B 1690 = 29.4; der T-Wert = 136.9; der Wert nach Kappen = 9.9, alle Zahlen in ME pro 100 g Boden (Trockensubstanz) ausgedrückt. Wenn also der Boden B 1690 die Kalkmenge, welche nach der Methode Kappen gefunden ist, adsorbiert hat, wird sein S-Wert = $29.4 + 9.9 = 39.3$; sein V-Wert beträgt in diesem Zustand (berechnet mit Hilfe meines T-Wertes 136.9) $100 \times 39.3 : 136.9 = 28.7$. Während nun die V-Werte der 8 Humusböden in ihrem ursprünglichen Zustand (B 1690, 1691, 1718, 1724, 2145, 2146, 2329 und 2330) große Unterschiede aufweisen (von $V = 28.0$ bis $V = 9.7$), stimmen die V-Werte dieser 8 Böden, nachdem dieselben die Kalkmengen nach Kappen adsorbiert haben, recht gut miteinander überein, so, daß ein Mittelwert ($V = 28.1$) berechnet werden kann (siehe Bodenk. Forschungen, Seite 27, Tabelle G). Dasselbe ist der Fall, wenn ich die V-Werte dieser 8 Böden in neutralem Zustande ($pH = 7$) mit Hilfe meiner T-Werte berechne. Für B 1690 finde ich $100 \times (29.4 + 18.9) : 136.9 = 35.3$; im Mittel für die 8 Humusböden = 36.9 (siehe Bodenk. Forschungen, Band I, 1928, Seite 26—27, Tabelle G). Daß heißt also, daß die 8 Humusböden, mit sehr verschiedenem Humusgehalt (von 49.2% — 5%), pH-Wert (von 4.1 bis 5.9) und Sättigungszustand (V nach Hissink von 9.7 bis 28.0), im neutralem Zustande ($pH = .$) alle ungefähr denselben Sättigungszustand nach Hissink (V im Mittel = 36.9) besitzen (Bodenk. Forschungen, I, 1928, Seite 27, Tabelle G); ebenso wie die nach der Kappenschen Methode ermittelten (V im Mittel = 28.1). Dieses Ergebnis führt uns zu der Annahme, daß die Ergebnisse nach Kappen für diese Humusböden sehr wahrscheinlich von allgemeiner Bedeutung sind; aber umgekehrt sind sie ein Beweis dafür, daß mein V-Wert diese Böden in guter Weise zu charakterisieren und unter einen allgemeinen Gesichtspunkt zu bringen in der Lage ist.

B. Das Puffervermögen des Bodens.

Der Besitz des Bodens, also der Ton-Humussubstanz, an Basen (S-Wert) und infolgedessen auch der Sättigungszustand und die Azidität des Bodens erleiden unter dem Einfluß des Klimas, der Pflanzenvegetation und der Düngung Änderungen. Dieselben Bodenbestandteile, welche die Azidität (pH) des Bodens beherrschen, namentlich der kohlensaure Kalk und die Ton-Humussubstanz, beherrschen auch das Puffervermögen des

Bodens. Der Gehalt an CaCO_3 , und an Ton-Humus, d. h. an basen-adsorbierender Substanz, kann uns daher schon einen Eindruck von der Größe der Reaktionsänderungen des Bodens nach Zusatz einer bestimmten Menge Säure oder Base geben.

Infolge ihres größeren basenbindenden Vermögens ist das Puffervermögen der Humussubstanz weit größer, als das der Tonsubstanz. Will man das Puffervermögen eines Bodens sowohl gegen Säuren, wie gegen Basen durch eine einzige Zahl ausdrücken, so wäre es vielleicht am besten, neben dem Gehalt an CaCO_3 , den Gehalt an gesamtadsorbierender Substanz anzugeben, also die Zahlen meiner Tabelle I (Seite 113.) sub: Humus + Ton (auf Humus umgerechnet). Das Puffervermögen von B 1718 mit 48·2% Humus und 33·1% Ton, also 55·5% Humus + Ton, ist weit größer als das von z. B. B 2329 mit nur 5% Humus und 10·1% Ton, also nur 7·2% Humus + Ton. Diese Größe: gesamtadsorbierende Substanz, gibt schon ein recht gutes Bild von der gesamten Pufferkapazität⁸ karbonatfreier Böden.

Stellt man die Frage, in welchem Masse die Böden imstande sind, sich der Einwirkung von Säuren zu widersetzen, so wäre vielleicht der S-Wert (auf 100 g Boden) zu nennen; und gegen Einwirkung von Basen der Kalkfaktor (auf 100 g Boden); beide Zahlen sind auch in der Tabelle I aufgenommen.

Neben dieser Pufferkapazität kann nun weiter die Pufferung des Bodens bei verschiedenen pH-Zahlen studiert werden. In einer früheren Abhandlung⁹ habe ich den Pufferwert definiert, als die Menge CaO in g, die pro 100 kg Boden aufgenommen (bzw. entzogen) werden muß, damit die pH-Zahl um 0·1 steigt (bzw. sinkt). Tabelle II enthält ein Beispiel der Pufferwerte von zwei Humusböden bei den pH-Sprungen 4·5—4·6, usw. Die Pufferwerte auf 100 kg Boden sind in der Tabelle II auch auf 100 kg Humus umgerechnet worden.

An diese Tabelle möchte ich zwei Bemerkungen anknüpfen. In erster Linie die, daß die verschiedenen Pufferwerte auf 100 kg Humus um-

TABELLE II.

Bei Steigerung der pH-Zahl um 0·1 im pH-Gebiete	Gramme CaO , welche als Humuskalk adsorbiert werden müssen, um eine Steigerung der pH-Zahl = 0·1 zu geben			
	B 1691 (23·4% Humus)		B 2057 (9·6% Humus)	
	pro 100 kg Humus	pro 100 kg Boden	pro 100 kg Humus	pro 100 kg Boden
4·5—4·6	57	13	76	7
5·0—5·1	104	24	102	10
5·5—5·6	140	33	126	12
6·0—6·1	160	37	156	15
6·5—6·6	215	50	225	22
7·0—7·1	257	60	271	26

gerechnet für die beiden Böden nahezu gleich sind. Das weist darauf hin, daß die Titrationskurven (mit CaO) der beiden Böden, auf 100 g Humus berechnet, nahezu denselben Verlauf haben. Inwiefern dies auch für andere Humusböden gilt, muß weiter untersucht werden.

Weiter geht aus Tabelle II hervor, daß die Pufferwerte mit Zunahme der pH-Zahlen zunehmen; für eine Steigerung von pH 4·5 auf pH 4·6 brauchen 100 kg von B 1691 nur 13 g CaO zu adsorbieren, gegen 60 g CaO um die pH von 7·0 auf 7·1 steigen zu lassen. Daß bedeutet also, daß diese Böden in dem nahezu neutralen Zustand weit besser puffern als in dem stark sauren Zustand. Die praktische Bedeutung dieser Tatsache, die wir bei allen untersuchten Humusböden haben feststellen können,¹⁰ ist diese, daß die Reaktion der nahezu neutralen Böden nur wenig nach Zusatz von Säuren und Basen verändert wird und natürlich je weniger, je reicher der Boden an adsorbierender Substanz (Humus + Ton) ist. Gerade die neutralen bis schwach alkalischen, humusreichen Böden besitzen in hohem Maße die Eigenschaft der Pufferung, d. h. ihre Reaktion (pH) nach Zusatz von saurem oder alkalischem Reagens nur wenig zu verändern.¹¹

C. Was findet bei einer Kalkung des Bodens mit der verabreichten Kalkmenge statt?

Der Kalkfaktor vom Boden B 1691 (Humussandboden mit 22·9% Humus, pH = 4·22, siehe Tabelle I) ist 32·1 ME, das heißt, daß 100 g Boden $32·1 \times 28 \text{ mg} = \text{rund } 0·9 \text{ g CaO}$ als Humuskalk festlegen müssen, damit die wässrige Bodensuspension die neutrale Reaktion (pH = 7) erreicht. Wenn wir nun diesen Boden im freien Felde, z. B. im Februar, mit 0·9 g CaO pro 100 g Boden (Trockensubstanz) düngen und dabei den Boden in idealer Weise mit der Kalkdüngung mischen, und dann, z. B. im November, die Reaktion des gekalkten Bodens bestimmen, so werden wir dieselbe weit niedriger als pH = 7, wir wollen sagen bei pH = 5·8, finden. Wenn wir nun weiter den Boden vor und nach der Kalkung auf Humuskalk (austauschfähig) und CaCO₃ untersuchen, so finden wir, daß nur ein Teil der verabreichten Kalkdüngung als Humuskalk adsorbiert ist, während ein Teil als CaCO₃ zurückgeblieben ist. Vielleicht ist in den 9 Monaten auch schon ein Teil der Kalkdüngung von Regenwasser ausgewaschen. Suchen wir nun in der Titrationskurve (mit CaO) von B 1691 den Punkt auf, welcher gerade die Menge CaO angibt, welche in der Tat vom Boden im freien Felde als Humuskalk festgelegt worden ist, so finden wir die Reaktion dieses Punktes bei ungefähr pH = 5·8.

Es besteht also ein großer Unterschied bei der Einwirkung des Kalkes auf den Boden in vitro im Laboratorium und bei Düngungsversuchen auf dem freien Felde. Im ersten Falle wird die Menge von 0·9 g CaO von 100 g Boden als Humuskalk adsorbiert und der Boden bekommt die neutrale Reaktion (pH = 7); im zweiten Fall werden die 0·9 g CaO nur zum Teil von den 100 g Boden, mit denen er gemischt worden ist, als Humuskalk festgelegt und infolge dieser adsorbierten Kalkmenge bekommt der Boden eine niedrigere Reaktion als pH = 7 (z. B. pH = 5·8); der Rest des Kalkes bleibt als CaCO₃ zurück, wenigstens vorläufig, oder wird vielleicht schon zum Teil aus dem Boden ausgewaschen.

Dieser Unterschied muß, wenigstens zum großen Teil, daher rühren, daß bei Düngungsversuchen die Bodenkohlensäure mit in Erscheinung tritt

und mit den Humussäuren um den Besitz des Kalkes wirt. Solange der Boden noch stark sauer reagiert, fällt die verabreichte Kalkdüngung zum großen Teil an die Humussäuren; bei schwach sauren Böden kommt ein großer Teil an die Kohlensäure.

Der Erfolg von diesem Kampf um den Besitz des Kalkes wird natürlich der sein, daß der Boden B 1691 auf dem freien Felde mit mehr als der theoretischen, im Laboratorium gefundenen Menge von 0.9 g CaO pro 100 g Boden gedüngt werden muß, um die neutrale Reaktion ($\text{pH} = 7$) zu erreichen. Nach Versuchen von Christensen und Tovborg Jensen¹² ist hierzu ungefähr die dreifache Menge, also 2.7 g CaO pro 100 g Boden, erforderlich.

Obenstehendes beweist die Notwendigkeit von Untersuchungen betr. der Frage, was bei einer Kalkung des Bodens mit der verabreichten Kalkmenge stattfindet, insbesondere welcher Teil des Kalkes vor der Ton-Humussubstanz adsorbiert wird und welcher Teil als CaCO_3 im Boden zurückbleibt, bzw. ausgewaschen wird.

Schließlich sei hier noch hervorgehoben, daß Tovborg Jensen bei seinen vorliegenden Untersuchungen gefunden hat, daß die Ton-Humussubstanz bei Düngungsversuchen im freien Felde, um die neutrale Reaktion ($\text{pH} = 7$) zu erreichen, gerade diejenige Menge CaO als Ton-Humuskalk festlegen muß, welche bei der Kalktitration in Vitro im Laboratorium gefunden ist. Diese Bemerkung gilt natürlich auch für andere Reaktionen.

Die obenstehenden Betrachtungen sind größtenteils einiger früheren Arbeiten entnommen.¹³

II. Untersuchungsmethoden.

In Betreff der Methode zur Bestimmung der pH-Zahl sei hier auf die ausführlichen Betrachtungen der vorliegenden Arbeit von Lemmermann und Fresenius hingewiesen.

Über die Methoden zur Bestimmung der hydrolytischen Azidität (nach Kappen), des S-Wertes und des Sättigungszustandes des Bodens, liegen, neben der Arbeit von Dr. Jac. van der Spek, eine Menge Arbeiten von ungarischen Untersuchern vor, welche einen neuen Beweis für den befruchtenden Einfluß der Arbeit des großen ungarischen Bodenkundlers, unseres verehrten Präsidenten, Prof. Dr. Alexius A. J. von Sigmond liefern. Ich werde hier nur ganz kurz einige Bemerkungen zu diesen Methoden machen.

A. Hydrolytische Azidität (nach Kappen).

Schon früher (Bodenk. Forsch., I, 22) habe ich auf den Einfluß des Verhältnisses g Boden (Ton-Humussubstanz) zu cem Kalziumazetatlösung auf die Ergebnisse der Methode Kappen (und auch der Methode Hutchinson—McLennan) hingewiesen. Es liegen nun Arbeiten von van der Spek, von Ráth und Csiky über diese Frage vor, aus welchen hervorgeht, daß der Einfluß dieses Verhältnisses größer ist, als ich gedacht habe. Zu diesem Einfluß kommt dann noch der Einfluß der Einwirkungsdauer. Allerdings sind diese Einflüsse um so größer, je reicher die Böden an Ton und zumal an Humus und je ungesättigter diese sind; bei leichten, humusarmen Böden sind sie gering. Die Lösung dieser Frage scheint mir in der Richtung zu liegen, daß statt 100 g z. B. nur 25 g Boden, und statt einer Stunde z. B.

drei Stunden Einwirkungsdauer genommen wird. Für die leichten, humusarmen Böden wird diese Abänderung wahrscheinlich nicht viel Unterschied machen; für die schweren, humusreichen Böden bekommt man in dieser Weise bessere Zahlen. Natürlich kann auch vorgeschlagen werden, nicht 100 g Boden, sondern immer ungefähr dieselbe Menge an adsorbierender Substanz (Ton-Humus) zu gebrauchen. Das macht aber eine Ton-Humusbestimmung nötig.

B. Austauschfähige Basen (S-Wert).

Zu der Arbeit von di Gleria über die Bestimmung der austauschfähigen Basen sei in erster Linie folgendes bemerkt. Di Gleria hat nicht in Betracht gezogen, daß bei der Behandlung des Bodens mit BaCl_2 auch H (und Al) gegen Ba ausgetauscht wird.¹⁴ Allerdings ist dieser Austausch um so größer, je saurer der Boden ist. Deshalb sind, wie ich früher schon bemerkt habe (B. F., Seite 21), bei den stark sauren Böden die S-Werte nach Bobko—Askinasi (mit BaCl_2) größer, als meine S-Werte. Bei den neutralen bis schwach alkalischen Böden ist es nicht unmöglich, daß etwas Ba aus der Ton-Humussubstanz mit H_2O ausgelaugt wird; bei diesen Böden ist S-Bobko—Askinasi gewöhnlich etwas kleiner als S-Hissink. Bei der Methode von Kelley (NH_4 -adsorbiert) spielt dieser zweite Faktor eine große Rolle (B. F., Seite 20).

Eine einwandfreie Methode zur Bestimmung der austauschfähigen Basen Ca, Mg, K und Na in Salzböden besteht zurzeit nicht. Es liegt eine Methode von di Gleria vor, welche aber nur den S-Wert in Salzböden bestimmt.

Ich lasse hier in kurzer Form die Ergebnisse einer Untersuchung von einem holländischen Salzboden nach der Methode des Bodenkundlichen Institutes Groningen, so wie dieselbe von Herrn M. Dekker und mir ausgearbeitet ist, folgen. Es handelt sich um einen schweren Tonboden aus dem Andijker Versuchspolder (58.2% Ton und 2.2% Humus = 68.2% Ton + Humus auf Ton umgerechnet) mit 10.0% CaCO_3 , pH = 7.7 und 0.77% Cl (also 1.28% als NaCl berechnet).

25 Gramm des Salzbodens werden mit 2 Liter Normal-NaCl-Lösung ausgelaugt; der zweite Liter enthielt nur CaO , aber kein MgO oder K_2O . Der Unterschied im Kalkgehalt zwischen dem ersten und zweiten Liter gibt den Gehalt an wasserlöslichem plus austauschfähigen Kalk an; der Magnesiagehalt im ersten Liter gibt den Gehalt an löslichem plus austauschfähigen Magnesia an. Eine neue Menge von 25 Gramm des Salzbodens wird mit 1 Liter Normal- NH_4Cl -Lösung ausgelaugt; dies gibt den Gehalt an austauschfähigen plus wasserlöslichem MgO , K_2O und Na_2O an.

Eine neue Menge von 25 Gramm des Salzbodens wird mit einem Liter H_2O ausgelaugt. Im Filtrat werden die Anionen Cl und SO_4 bestimmt. Der mit H_2O ausgelaugte Boden wird weiter mit 2 Liter Normal-NaCl-Lösung ausgelaugt zur Bestimmung des austauschfähigen CaO und MgO in dem ausgelaugten, salzfreien Boden.

Eine neue Menge von 25 Gramm des Salzbodens wird erst mit 1 Liter H_2O und dann mit 1 Liter Normal- NH_4Cl -Lösung ausgelaugt, zur Bestimmung des austauschfähigen MgO , K_2O und Na_2O in dem ausgelaugten, salzfreien Boden.

Die MgO-Bestimmung hat also jedesmal zweimal stattgefunden; die beiden Ergebnisse stimmen sehr gut mit einander überein.

Aus der Tabelle III geht hervor, daß die Summe an wasserlöslichen + austauschfähigen Kationen (Ca + Mg + K + Na), in Milligramm-äquivalenten pro 100 g des ursprünglichen Salzbodens (Trockensubstanz) $6.5 + 14.4 + 3.1 + 26.8 = 50.8$ beträgt; die Summe an wasserlöslichen Anionen beträgt: $\text{Cl} (21.8) + \text{SO}_4(1.6) = 23.4$; der S-Wert des ursprünglichen Salzbodens ist also $50.8 - 23.4 = 27.4$ ME Basen.

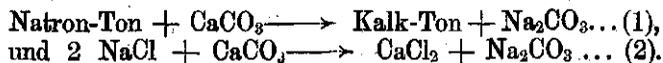
Der mit Wasser ausgelaugte Boden enthält $11.3 + 12.0 + 2.0 + 1.4 = 26.7$ ME austauschfähige Basen (Ca + Mg + K + Na).

TABELLE III.

*Milligrammäquivalente Basen pro 100 g Boden
(Trockensubstanz, 105° C).*

Basen	Wasserlöslich und austauschfähig im ursprünglichen Salzboden	Austauschfähig in dem mit Wasser ausgelaugten Boden
CaO	6.5	11.3
MgO	14.4	12.0
K ₂ O	3.1	2.0
Na ₂ O	26.8	1.4

Was sofort auffällt, ist dies, daß der Gehalt an austauschfähigem Kalk in dem ausgelaugten Boden (11.3 ME) weit größer ist, als der Gehalt an austauschfähigem plus wasserlöslichem Kalk (6.5) in dem ursprünglichen Salzboden. Beim Auslaugen des Salzbodens mit H₂O haben offenbar folgende Umsetzungen stattgefunden:



Infolgedessen hat der Gehalt an austauschfähigem Natron beim Auslaugen mit H₂O abgenommen und der Gehalt an austauschfähigem Kalk, auf Kosten des CaCO₃, zugenommen. Es ist jedoch $27.4 - 26.7 = 0.7$ ME Natron mehr aus dem Boden ausgelaugt, als von dem CaCO₃ ersetzt worden ist.

Ohne große Fehler zu machen, können wir im vorliegenden Falle annehmen, daß der ursprüngliche Boden 2.4 ME MgO und 1.1 ME K₂O in wasserlöslicher Form enthält. Die 6.5 ME CaO des ursprünglichen Bodens werden zum Teil in wasserlöslicher, zum Teil in austauschfähiger Form vorhanden sein. Die beiden äußersten Fälle sind, a) daß 6.5 ME CaO in austauschfähiger Form (wasserlöslich also = 0) und b), daß 6.5 ME CaO in wasserlöslicher Form (austauschfähig also = 0) vorhanden sind. Dies gibt folgenden Gehalt des ursprünglichen Salzbodens an austauschfähigen Basen (siehe Tabelle IV).

TABELLE IV.

Milligrammäquivalente austauschfähige Basen des ursprünglichen Salzbodens.

Basen	a) 6·5 ME CaO austauschfähig		b) 6·5 ME CaO wasserlöslich	
	in % auf Boden	Relat. Verhältnis	in % auf Boden	Relat. Verhältnis
CaO	6·5	24	0·0	0
MgO	12·0	44	12·0	44
K ₂ O	2·0	7	2·0	7
Na ₂ O	6·9	25	13·4	49
	S = 27·4	100	S = 27·4	100

So weit sind wir vorläufig mit unseren Untersuchungen gekommen. Ich muß mich damit begnügen, daß der untersuchte Salzboden ein Natron-tonboden ist, d. h. daß er mehr austauschfähiges Natron, als die normalen Niederländischen Polderböden enthält. Nach Auslaugen mit Wasser entsteht ein Kalk-Magnesia-Tonboden mit $42 + 45 = 87$ Ca + Mg gegen $8 + 5 = 13$ K + Na, in austauschfähiger Form.

Schließlich sei noch bemerkt, daß der Salzboden auf 100 g adsorbierende Substanz (als Ton berechnet) $100 \times 27·4 : 68·2 = 40·2$ ME Basen und der mit Wasser ausgelaugte Boden $100 \times 26·7 : 68·2 = 39·2$ ME Basen enthält, was gut mit den Ergebnissen von anderen jungen Polderböden übereinstimmt. In diesen letzteren spielt aber der austauschfähige Kalk, wie bekannt, die Hauptrolle.¹⁶

C. Die Bestimmung der Ungesättigtheit des Bodens.

Es liegt eine Arbeit von di Gleria über die Bestimmung der Ungesättigtheit des Bodens vor, also einer Größe, welche mit meinem Wert T—S zu vergleichen ist. Di Gleria verfährt folgendermaßen: er schüttelt den Boden mit Bariumhydroxyd-Lösungen von zunehmender Konzentration und zeichnet auf Grund der Titrationsergebnisse die bekannte Adsorptionsisotherme (Boden-BaO). Er nimmt nun als Endkonzentration der Baryt-Lösung, mit welcher der Boden im Gleichgewicht stehen soll, die n/10 an und berechnet dann aus der Kurve den Wert U (Ungesättigtheit). Da die pH-Zahl der Baryt-Lösung, mit welcher der Boden bei der Endkonzentration im Gleichgewicht steht, gleich 13 ist, wird der U-Wert nach di Gleria größer als mein Wert T—S sein, was auch aus Tabelle VIII der Arbeit von di Gleria hervorgeht.

Mit dem von di Gleria gemachten Unterschied, zwischen der chemischen und physikalischen Ungesättigtheit, kann ich nicht einverstanden sein. Der Kürze wegen sei hier auf meine Betrachtungen in den Groninger Verhandlungen, Teil B, 1927, Seite 117—121 hingewiesen.

D. Die Bestimmung des Sättigungszustandes des Bodens nach Kappen.

Obgleich die Referenten, in Anbetracht der wenigen Zeit, die in Budapest für die Beratung der Fragen der Bodenazidität und Bodenadsorption zur Verfügung steht, beschlossen haben nur die eingegangenen Arbeiten zu besprechen, so glaube ich doch eine Ausnahme für eine Arbeit von Kappen machen zu können, die allerdings schon im Druck vorliegt.¹⁶

Nach Kappen ist der Boden vorzüglich durch das Sättigungsverhältnis $V = 100 S:T$ in bezug auf die an ihm von statten gegangenen Entbasungsvorgänge charakterisiert. An allgemein anerkannten Methoden zur Bestimmung der Größen S und T ist daher viel gelegen. Kappen hat sich nun besonders bemüht um diese Methoden so einfach wie möglich zu machen und ist zu den folgenden Vorschlägen gekommen.

Größe S (vorläufig nur anwendbar auf stark saure bis neutrale, CaCO_3 -freie Böden). 50 g Boden werden mit 250 ccm 0·1 Normalsalzsäure eine Stunde lang geschüttelt und darauf noch 24 Stunden stehen gelassen; dann wird abfiltriert und im Filtrat wird die durch den Boden verbrauchte Menge der Salzsäure durch Titration mit 0·1 Normallauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert (Methode der absoluten Neutralisation). Wie man sieht, ist die übliche Methode zur Bestimmung der Größe S von Kappen nicht prinzipiell abgeändert, so daß ein Vergleich zwischen dieser Methode und den früher vorgeschlagenen¹⁷ möglich ist. Allerdings bestimmt die Methode Kappen nur den S -Wert und nicht die einzelnen Basen Ca , Mg , K , Na . Für die sauren Niederländischen Böden, in welchen der Kalk unter den austauschfähigen Basen die Hauptrolle spielt, ist dies unbedenklich.

Größe T. Nach meinem Vorschlag zur Bestimmung des T -Wertes, oder besser gesagt des Wertes $T-S$, ist Gehring¹⁸ mit seiner Methode zur Bestimmung dieses Wertes gekommen, welche aber mit einer anderen Umschreibung dieses Begriffes von $T-S$ zusammenhängt, so daß die Ergebnisse nach Gehring nicht mit denen nach Hissink zu vergleichen sind. Von Kappen wird nun vorgeschlagen, den Sättigungspunkt bei $\text{pH} = 8\cdot5$ festzusetzen; ($T-S$) nach Kappen wird also die Menge CaO , die bei der elektrometrischen Titration zugefügt werden muß, damit die Bodensuspension einen pH -Wert von $8\cdot5$ erreicht. Inwieferne diese ziemlich willkürlich von Kappen angenommene Grenze von $\text{pH} = 8\cdot5$ einen besseren T -, bzw. V -Wert geben wird, als der meinige, muß näher untersucht werden; ich erlaube mir hier nur die Bemerkung, daß diese Methode zur Bestimmung des Wertes $T-S$ nicht einfacher in der Ausführung ist, als die meinige.

Am Schluß seiner Arbeit spricht Kappen die Möglichkeit aus, auf die elektrometrische Titration verzichten zu können und den von ihm gewählten Punkt ($\text{pH} = 8\cdot5$) aus der hydrolytischen Azidität des Bodens zu ermitteln. Nach Kutschinsky⁶ kann man die zur Reaktion $\text{pH} = 8\cdot5$ nötige Kalkmenge aus dem Wert der hydrolytischen Azidität mit dem Faktor $6\cdot5$ bekommen; das ist also $3\cdot25 \times$ soviel ME CaO , als 100 g Boden (Trockensubstanz) nach Kappen (100 g Boden + 250 cm³ Ca-Azetat-Lösung) titrieren.

Es liegt auf der Hand, daß die oben mitgeteilten Bemerkungen zu der Bestimmung der hydrolytischen Azidität auch auf die Bestimmung des ($T-S$)-Wertes mit Hilfe des Faktors $3\cdot25$ anzuwenden sind. Zu diesen Anmerkungen fügt sich nun folgende. Ich will annehmen, daß die Menge CaO , welche der Boden bei der elektrischen Titration bis zu einem pH -Wert

von 8·5 aufnimmt, sich bei sauren Böden aus den Ergebnissen der Titration mit Ca-Azetat-Lösung nach Kappen ziemlich genau berechnen läßt; bei sehr schwach sauren bis alkalischen Böden scheint mir diese Art der Berechnung jedoch zu falschen Resultaten zu führen. In untenstehender Tabelle V sind die Kappenschen Zahlen (siehe Tabelle I) und die mit 3·25 multiplizierten Zahlen für 6 solcher Böden aufgenommen.

TABELLE V.

Boden- probe Nr. B	pH	Milligrammäquivalente CaO auf 100 g Boden (Trockensubstanz)		
		Kappen	Kappen × 3·25	Titration bis pH = 7
1698	6·83	1·8	5·9	0·8
2335	6·28	1·4	4·6	1·4
1937	7·35	1·3	4·2	0
1939	6·19	3·5	11·4	5·9
1944	7·83	0·6	2·0	0
1946	7·56	0·7	2·3	0

Nach unserer elektrometrischen Titration muß B 1939 pro 100 g Boden für die Strecke pH = 6·5 bis pH = 7·0, $5·9 - 0·9 = 5·0$ ME CaO aufnehmen (siehe Bodenk. Forsch., I, 1928, Seite 11, Tabelle B); für die Strecke pH = 7·0 bis pH = 8·5 wird unbedingt weit mehr als $3 \times 5·0 = 15·0$ ME nötig sein, während nach Kappen nur $11·4 - 5·9 = 5·5$ ME gefunden wird.

Neben der Frage, ob der von Kappen gewählte Endpunkt (pH = 8·5) zu empfehlen ist, kommt also noch die zweite Frage, ob die zur Reaktion pH = 8·5 nötige Kalkmenge aus dem Wert der hydrolytischen Azidität mit dem Faktor 6·5, oder aus der Menge ME CaO pro 100 g Boden mit dem Faktor 3·25, auch bei Böden mit pH-Werten ab 6·0 und höher, berechnet werden darf.

Groningen, April 1929.

Bemerkungen.

1. Landw. Jahrbücher, Band 158 (1928), Ergänzungsband I, Seite 12; siehe auch Biedermanns Zentralblatt, 58. Jahrgang, 1929, Seite 52/53 und Seite 54.

2. Bodenkundliche Forschungen, Beiheft zu den Mitteilungen der Int. Bodenk. Gesellschaft, Band I (1928), Nr. 1, Seite 33—34. Nach Beendigung dieses Berichts empfang ich eine Arbeit von A. Demolon und G. Barbier: Conditions de formation et constitution du complexe argilo-humique des sols, Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome 188, page 654 (25 février 1929), auf die hier nur hingewiesen werden kann.

3. Für diese Berechnung ist es nötig unter Ton die Summe an Fraktion 1 + 2 nach Atterberg zu verstehen und den Gehalt an Ton nach den von der Ersten Kommission gegebenen Vorschriften zu bestimmen (siehe die Beschlüsse der ersten Kommission in Rothamsted, Harpenden, 1926).

4. Auf Ton umgerechnet enthält Boden B 1690 also $8.4 + 23.1 : 0.22 = 8.4 + 105.0 = 113.4\%$ adsorbierender Substanz.
5. Bod.-Forschungen, I (1928), Tabelle B, Seite 10.
6. Vergleichende Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung des Sättigungszustandes der Böden; von P. A. Kutschinsky; Z. f. Pfl., Düngung und Bodenkunde, Teil A, Band 12, Seite 392—411.
7. Siehe Comptes Rendus de la III^{ème} Conférence agrépédologique à Prague, 1922, Seite 240—241.
8. Den Begriff „Pufferungskapazität“ habe ich einer Arbeit von Dr. W. U. Behrens, Königsberg: „Zur graphischen Darstellung des Pufferungsvermögens von Böden“, Fortschritte der Landwirtschaft, 3. Jahrgang, 1928, Seite 299—301, entnommen.
9. Enkele grepen uit het Bodemkalkvraagstuk, Landbouwkundig Tijdschrift, Band 38 (1926), Seite 394.
10. Groninger Verhandlungen, Teil A, 1926, siehe Kurven Seite 78 und 80.
11. Es sei hier noch auf die interessante Arbeit von K. Maiwald in der Kolloidchemischen Beiheften, Band XXVII, S. 251—346 (1928) hingewiesen: Untersuchungen zur Bestimmung und Deutung des Puffervermögens karbonatarmer Böden.
12. Groninger Verhandlungen, Teil A, 1926, Seite 94—115.
13. Groninger Verhandlungen, Teil A, 1926, Seite 174—197.
14. Bodenk. Forsch., I, 1928, Seite 20 und 21; siehe auch Kappen, Fortschritte der Landwirtschaft, 3. Jrg., 1928.
15. Siehe Int. Mitt. für Bodenkunde, Band XII (1922), Seite 108 und 153. Ich lasse hier noch die Ergebnisse einer Untersuchung von zwei Polderböden folgen. B 1944 wurde 9 Monate vor der Probenahme mit 12.000 kg CaO pro Hektar in Form von Kreideschlamm gedüngt; B 2528 empfing niemals eine Kalkdüngung; Nr. Andijk ist der mit Wasser ausgelaugte Salzboden (siehe Tabellen III und IV).

Bodenprobe Nr. B.	Gehalt in Prozenten auf 100 g Boden (105° Celsius) an				Milligramm-äquivalente Basen (S) auf		Auf 100 Teile austauschföher Basen sind vorhanden (relatives Basenverhältnis)			
	CaCO ₃	organischer Substanz	Ton (1+2)	Ton + Humus (auf Ton umgerechnet)	100 g Boden	100 g Ton + Humus	Ca	Mg	K	Na
1944	1.3	2.2	54.3	64.3	29.5	45.9	80	14	2	4
2528	4.8	4.1	64.2	82.8	33.1	40.0	85	9	2	4
Andijk	11.8	2.2	58.2	68.2	26.7	39.2	42	45	8	5

16. Der Sättigungszustand des Bodens und seine Bestimmung, von Prof. Dr. H. Kappen, Bonn-Poppelsdorf; Fortschritte der Landwirtschaft, III. Jahrgang, 1928, Seite 1009.
17. Groninger Verhandlungen, Teil B, 1927, Seite 201—205.
18. Groninger Verhandlungen, Teil B, 1927, Seite 209—210.

