

## Die Bodenacidität und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben.

Von Privatdozent Dr. H. WIESSMANN.

Vorsteher der wissenschaftlichen Abteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Rostock.

(Eingeg. 13. Febr. 1926.)

Es ist schon lange bekannt, daß die Reaktion des Bodens einen Einfluß auf das Gedeihen der Pflanzen ausübt. Man sprach z. B. von kalkfreundlichen und kalkfeindlichen Pflanzen, je nachdem sie kalkhaltigen oder kalkarmen Boden für ihr Wachstum bevorzugen; man unterschied zwischen Sauergräsern und Süßgräsern und brachte damit zum Ausdruck, daß die erstgenannten vorzugsweise auf nassen, sauren Böden gedeihen im Gegensatz zu den letzteren, welche trockenem, durchlüftetem Boden den Vorzug geben.

Die Unterscheidung der Pflanzen bezüglich ihrer Ansprüche an die Reaktion des Bodens war aber nur eine sehr grobe; man begnügte sich im allgemeinen mit den eben genannten Ausdrücken kalkfreundlich, kalkfeindlich, sauer usw. Den genauen Zusammenhang zwischen der Reaktion des Bodens und dem Wachstum der Pflanzen erkannte man nicht; man konnte es auch nicht, weil es noch an geeigneten Verfahren zur Bestimmung des Säuregrades fehlte. Erst in den beiden letzten Jahrzehnten ist man darin einen großen Schritt weitergekommen.

Früher begnügte man sich damit, einen Streifen Lackmuspapier mit angefeuchtem Boden in Berührung zu bringen und zog aus der eintretenden Verfärbung Rückschlüsse auf den Säuregrad des Bodens. Da der Lackmusfarbstoff jedoch kleinen Reaktionsunterschieden gegenüber sehr wenig empfindlich ist, so gelangte man mit seiner Hilfe nur zu einer sehr groben Kennzeichnung der Bodenreaktion.

Auch später angewandte Verfahren, wonach man die Böden mit Salzen schwacher Säuren z. B. mit Calciumcarbonat, Kaliumjodid, Zinksulfid u. a. m. behandelte und aus der Menge der frei gewordenen Säure Rückschlüsse auf den Säuregrad des Bodens zog, führten nicht zum gewünschten Ergebnis.

Deshalb hat es Harald R. Christensen<sup>1)</sup> vorgezogen, das Wachstum des stickstoffbindenden Bakteriums Azotobacter als Maßstab für die Reaktion des Bodens anzuwenden. Azotobacter ist ein im Boden lebendes Bakterium, das die Form von Kokken und Diplokokken hat und die Fähigkeit besitzt, den elementaren Stickstoff der Luft chemisch zu binden und in Eiweiß umzuwandeln. Sein Wachstum ist in hohem Grade von der Reaktion des Nährmediums abhängig: Azotobacter gedeiht nur in neutralen und schwach alkalischen Böden, nicht aber in sauren Böden.

Auf Grund der Untersuchungen von H. R. Christensen liegt die Säuregrenze des Azotobacters ungefähr bei der Reaktionszahl  $p_H = 6,0$ ; von mehr als 3000 Böden, welche Christensen untersuchte, zeigte nämlich keiner ein Azotobacterwachstum, wenn seine Reaktionszahl unter  $p_H = 6$  lag. Mit steigender Reaktionszahl aber war die Häufigkeit des Auftretens einer Azotobactervegetation in starker Zunahme begriffen und schon bei  $p_H = 6,6 - 6,8$  erreichte sie ihren maximalen Höhepunkt.

<sup>1)</sup> H. R. Christensen, Zentr. f. Bakteriologie, II, 29, 357 [1911]; Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung, Teil A, 1, 265 [1922]; Intern. Mitt. f. Bodenkunde 13, 116 [1923].

Auf diese Tatsache gründet sich das Verfahren von H. R. Christensen zur Bestimmung der Bodenreaktion. Das Verfahren besteht darin, daß man eine Mannitnährlösung mit dem zu prüfenden Boden versetzt und mit einer Rohkultur von Azotobacter beimpft. Wird durch die Zufuhr des Bodens der ursprünglich neutralen Mannitnährlösung eine Reaktion erteilt von einem Wert von  $p_H < 6,0$ , so wächst der eingeimpfte Azotobacter nicht an. Liegt aber nach der Zugabe des Bodens  $p_H$  der Nährlösung über 6,0, so entwickelt sich die eingeimpfte Azotobacterkultur und bildet auf der Nährlösung eine Haut, eine sogenannte Kahmhaut, die um so dicker ist, je mehr sich die Reaktion dem Neutralpunkt nähert. So kann man also aus der Entwicklung des Azotobacters einen Rückschluß ziehen auf den Säuregrad des Bodens.

Nun ist aber, wie H. R. Christensen selbst angibt, „der  $p_H$ -Bereich 6,2 — 6,4 in bezug auf das Erscheinen der Azotobactervegetation ganz unsicher“. Andererseits erreicht die Azotobacterentwicklung bei einem  $p_H$ -Wert von 6,8 schon ihren Höhepunkt, so daß darüber liegende  $p_H$ -Werte auf Grund des Azotobacterwachstums nicht mehr bestimmt werden können. Somit gibt die Azotobacterprobe nur innerhalb eines sehr geringen  $p_H$ -Bereiches Aufschluß über den Reaktionszustand des Bodens. Außerdem ist es kaum oder nur schlecht möglich, auf Grund der Kräftigkeit der Azotobacterhaut eine genaue Angabe des Reaktionszustandes des untersuchten Bodens zu machen, da ja die Beurteilung der Hautdicke im hohen Maße vom persönlichen Ermessen abhängig ist.

Somit ist die Azotobacterprobe nicht als eine quantitative, sondern nur als eine qualitative Methode anzusehen. Als solche leistet sie allerdings gute Dienste, wenn gutes, gleichmäßiges Impfmateriale und vollkommen reiner Mannit angewandt werden und auch die sonstige Durchführung des Versuchs sorgfältig geschieht.

Die beschränkte Anwendbarkeit und die nicht zu unterschätzende Schwierigkeit bei der Azotobacterreaktion gab den Anreiz, andere Methoden ausfindig zu machen. So ist z. B. vor einigen Jahren von N. M. Comber<sup>2)</sup> ein Verfahren zur Bestimmung der Bodenreaktion angegeben worden. Dieses Verfahren gründet sich darauf, daß in sauren Böden Eisen in Lösung vorhanden ist, so daß bei Zusatz von Rhodankalium infolge Bildung von Eisenrhodanid Rotfärbung erzeugt wird. Aus der Tiefe der Rotfärbung glaubte man, Rückschlüsse auf den Säuregrad des Bodens ziehen zu können.

Das Combersche Verfahren, das nach seinem Bekanntwerden infolge seiner Einfachheit eine große Verbreitung gefunden hat, liefert jedoch nur unter ganz bestimmten Bedingungen brauchbare Werte, nämlich bei humusarmen Böden, deren Säuregrad durch hydrolytisch gespaltene Eisensalze hervorgerufen wird. Enthält der Boden jedoch Humus, so wird die Reaktion infolge der Komplexbildung des Eisens mit den organischen Stoffen ganz oder teilweise verhindert, so daß man, je nachdem ein Boden mehr oder weniger Humus besitzt, eine hellere oder dunklere Rotfärbung erhält, sofern die Rotfärbung überhaupt nicht ganz ausbleibt. Das ist ein großer Mangel der Comberschen Methode. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Combersche Methode lediglich

<sup>2)</sup> N. M. Comber, Journ. of agric. science 10, 420 [1920]; Mitt. Deutsch. Landwirtschaftsgesellsch. 37, 461 [1922].

eine Eisenreaktion darstellt, und daß mit ihr die löslichen Aluminiumsalze des Bodens nicht erfaßt werden. Nun wird aber auf Grund der bisherigen Erfahrungen die Bodenacidität von den Aluminiumsalzen in ungleich höherem Maße hervorgerufen als von den Eisensalzen.

Dadurch führt die Combersche Methode leicht zu Trugschlüssen; sie darf deshalb nur in Verbindung mit anderen Verfahren in Anwendung gebracht werden.

Es bleiben nun noch zwei Verfahren zur Bestimmung der Bodenacidität übrig: das ist die Bestimmung der aktuellen oder aktiven Acidität, also der im Boden vorhandenen freien Wasserstoffionen, entweder auf elektrometrischem oder auf kolorimetrischem Wege und dann die Bestimmung der Austauschacidität, welche durch Ausschütteln des Bodens mit einem Neutralsalz, z. B. mit Kaliumchlorid, entsteht.

Diese nach den beiden genannten Verfahren gemessenen Formen von Acidität sind, wie gleich vorweg genommen werden soll, keineswegs miteinander identisch.

Was zunächst die Messung der Wasserstoffionenkonzentration anbelangt, so hat die Methodik in den letzten Jahren wesentliche Verbesserungen und Vereinfachungen erfahren, welche auch vom Bodenkundler übernommen wurden. Auf elektrometrischem Wege erfolgt die Bestimmung der aktiven Bodenacidität jetzt meist unter Anwendung von Chinhydron<sup>3)</sup>. Das Chinhydron ist eine bronzefarbige, kristallinische, in Wasser schwer lösliche Substanz, deren Molekül bekanntlich aus 1 Molekül Chinon und 1 Molekül Hydrochinon besteht. In Wasser wird die Substanz in die beiden Moleküle gespalten. Sind nun in der Lösung Wasserstoffionen vorhanden, so reagiert ein Teil derselben mit dem Chinon, indem 1 Molekül Chinon 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und sich zu Hydrochinon umwandelt. Dabei geben die Wasserstoffionen ihre positive Ladung an eine in die Flüssigkeit versenkte Platinelektrode ab und verleihen ihr dadurch eine positive Spannung. Je nach der Wasserstoffionenkonzentration der Flüssigkeit werden mehr oder weniger Wasserstoffatome vom Chinon gebunden, und die Spannung größer bzw. kleiner, so daß also die Spannung der Elektrode in einem ganz bestimmten Verhältnis zur Wasserstoffionenkonzentration der Flüssigkeit steht. Verbindet man nun die in der Bodenflüssigkeit befindliche Platinelektrode mit einer zweiten von bekannter Spannung, so kann man aus der Spannungsdifferenz nach der Nernstschen Gleichung, wonach  $E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \log \frac{h_1}{h_2}$  ist, die Wasserstoffionenkonzentration der untersuchten Flüssigkeit, in unserem Fall also die aktive Bodenacidität, berechnen.

Neben dem elektrometrischen kann auch das kolorimetrische Verfahren zur Bestimmung der aktiven Bodenacidität Anwendung finden, sofern das Bodenfiltrat nicht allzu trübe ist. Die kolorimetrische Methode wurde von S. P. L. Sørensen<sup>4)</sup> vor etwa 16 Jahren ausgearbeitet, indem er eine Reihe geeigneter Lösungen, sog. Testlösungen, herstellte, im abgestuften Verhältnis mischte und die Wasserstoffionenkonzentration der jederzeit leicht wieder herstellbaren Mischungen auf elektrometrischem Wege bestimmte. Durch Anwendung geeigneter Testlösungen und passende Mischung derselben kann jeder beliebige  $p_H$ -Wert erzielt und durch den Farbton eines zugesetzten Indicators zum Ausdruck gebracht werden, da ja die Farbe eines Indicators mit der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration sich ebenfalls ändert.

Will man nun von einem Bodenauszug die Reaktionszahl  $p_H$  ermitteln, so setzt man ihm einen geeigneten Indicator hinzu und schließt aus dem Farbton durch Vergleich mit einer passenden Testlösung, welche den gleichen Indicator enthält, ohne weiteres auf die Reaktionszahl des Bodens. Schwache Trübungen des Bodenauszugs stören nicht, sofern man sich eines Komparators nach dem Walpolschen<sup>5)</sup> Prinzip bedient.

Die Sicherheit der Indicatorenmethode ist in den letzten Jahren wesentlich erhöht worden durch die von Lubs und Clark<sup>6)</sup> gefundenen Sulphophthalein-Indicatoren, welche sich durch besonders scharfe, klare und schöne Umschlagsfarben auszeichnen.

Außerdem hat die kolorimetrische Methode dadurch eine wesentliche Vereinfachung erfahren, daß es nunmehr gelungen ist, auch ohne Zuhilfenahme von Testlösungen die Wasserstoffionenkonzentration mit Indicatoren zu messen.

In diesem Sinne hat sich das Verfahren von L. J. Gillespie<sup>7)</sup> als besonders brauchbar zur Bestimmung der Bodenreaktion erwiesen. Der Gebrauch von Testlösungen wird hierbei derart umgangen, daß man eine Anzahl Reagensgläser (18) mit Wasser (10 ccm) füllt, in zwei Reihen hintereinander aufstellt und die vordere Reihe (9 Stück) ansäuert und die hintere Reihe (ebenfalls 9 Stück) alkalisch macht. Danach versetzt man die einzelnen Reagensgläser der beiden Reihen mit 9, 8, 7 . . . 1 Tropfen Indicatorlösung und zwar in den beiden Reihen in umgekehrter Reihenfolge, so daß die Gesamtzahl der Indicatortropfen von je zwei hintereinander stehenden Reagensgläsern immer 10 beträgt. Auf diese Weise erhält man bei der Durchsicht der Reagensgläserpaare eine Reihe von Additionsfarben, welche die Skala des betreffenden Indicators von der stärksten sauren bis zur stärksten alkalischen Farbe durchläuft. Jede Mischfarbe entspricht einem bestimmten  $p_H$ -Wert, der sich aus der Gleichung  $p_H = k + \log \frac{T_1}{T_2}$  berechnen läßt, wobei  $k$  eine Konstante, den Wendepunkt des betreffenden Indicators,  $T_1$  und  $T_2$  die Indicator-Tropfenzahl der vorderen bzw. hinteren Reihe bedeutet.

Barnett-Bjerrum<sup>8)</sup> haben die Reagensgläser durch einen Doppelglaskeil ersetzt, wodurch die Indicatorenmethode eine weitere Vereinfachung erfuhr, so daß man heute auf bequeme, leichte und schnelle Weise die Wasserstoffionenkonzentration eines Bodens kolorimetrisch bestimmen kann, sofern das Bodenfiltrat nicht zu sehr getrübt ist.

Die im wässrigen Auszug gemessene aktive Acidität des Bodens stellt zweifellos die für das Pflanzenwachstum gefährlichste Acidität dar. Eine bestimmte  $p_H$ -Grenze läßt sich jedoch nicht aufstellen, da sich die einzelnen Pflanzenarten ganz verschieden verhalten. Jede Pflanzenart hat ein mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Maximum, Minimum und Optimum.

Nach O. Arrhenius<sup>9)</sup> sollen die meisten Pflanzenarten sogar zwei Optima besitzen. Er erklärt dies mit der Begründung, daß das Pflanzenwachstum nicht nur von der

<sup>5)</sup> Walpole, Biochem. Journ. 5, 207 [1910]; 7, 260, [1913]; 8, 628 [1914].

<sup>6)</sup> Lubs und Clark, Journ. Washington Acad. of sciences 5, 610 [1915]; 6, 481 [1916].

<sup>7)</sup> L. J. Gillespie, Soil science 9, 115 [1920].

<sup>8)</sup> G. D. Barnett und C. W. Barnett, Proc. Soc. Exp. a. Med. 1920; N. Bjerrum, Ahrens-Sammlung 1914. Zitiert nach O. Arrhenius, Bodenreaktion und Pflanzenleben. 1922. Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig; ferner Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung, Teil A, 3, 129 [1924]; 4, 30 u. 348 [1925]; 5, 195 [1925].

<sup>9)</sup> O. Arrhenius, l. c.

<sup>3)</sup> E. Biilmann, Journ. of agric. science 14, 232 [1924].

<sup>4)</sup> S. P. L. Sørensen, Biochem. Ztschr. 21, 159 [1909].

Wasserstoffionen-, sondern auch von der Hydroxylionen-konzentration abhängig sei und folgert daraus, daß auch die von der Bodenreaktion abhängige Ertragskurve in den meisten Fällen zweigipfelig sein müsse.

Es fragt sich nun, welche Reaktionszahlen besitzen im allgemeinen die Böden. Nach O. Arrhenius kann die Bodenreaktion zwar innerhalb der Grenze  $p_H = 2 - 12$  schwanken; jedoch sind Böden unterhalb  $p_H = 4$  nur sehr selten. So war z. B. von 600 Böden verschiedenartigster Herkunft, welche O. Arrhenius untersuchte, keiner von einer geringeren Reaktionszahl als  $p_H = 4$  vorhanden, während 75 % der Böden ein  $p_H$  von 6,5 — 7,5 aufwiesen, also um den Neutralpunkt lagen.

Besonders sauer sind die Böden Finnlands. Trotzdem hat die Mehrzahl derselben nach den Untersuchungen von W. Brenner<sup>10)</sup> eine Reaktionszahl von 5,5—5,9.

In besserem Reaktionszustand befinden sich die Böden Dänemarks. H. R. Christensen<sup>11)</sup> untersuchte etwa 5000 dänische Böden. Unter diesen 5000 Böden kamen solche mit einem  $p_H$  unter 4,8 und über 7,6 nur ganz vereinzelt vor.

Es handelt sich also bei den Kulturböden um verhältnismäßig schwache Wasserstoffionen- und Hydroxylionen-konzentrationen und zwar um derart schwache, daß „man sich schwerlich vorstellen kann, daß sie eine direkte Giftwirkung ausüben könnten“ (Christensen, l. c. S. 133). Der weitaus größte Teil der Böden, fast 75 %, liegt innerhalb des engen Bereichs von 6—7, also um den Neutralpunkt.

Die freien Wasserstoffionen können also kaum die direkte Ursache sein für die Pflanzenschädigungen, von denen in den letzten Jahren unsere Felder so häufig heimgesucht worden sind. Es müssen vielmehr noch andere Ursachen vorhanden sein, und dafür scheinen insbesondere die reaktionsfähigen kolloiden tonerdehaltigen Silicate des Bodens in Betracht zu kommen.

R. Ganssen<sup>12)</sup> hat als erster darauf hingewiesen, daß die kolloiden Aluminatsilicate den reaktionsfähigsten Anteil des Bodens darstellen und den Charakter desselben bestimmen. Diese kolloiden Silicate entstehen durch Verwitterung von Feldspat, Glimmer usw. Infolge der Verwitterung bilden sich aus den wasserfreien Tonerdesilicaten unter Aufnahme von Wasser die kolloiden wasserhaltigen zeolithischen Silicate. In diesen Silicaten besteht zunächst ein bestimmtes Verhältnis zwischen Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ), Aluminiumoxyd ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und den Basen (Kali, Natron, Magnesia, Kalk) und zwar werden durch 1 Molekül  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 Molekül Base und mindestens 3 Moleküle  $\text{SiO}_2$  gebunden.

Bei der Bindung der einzelnen Bodentbestandteile in dem genannten Verhältnis, also 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1 Mol Base : mindestens 3 Mol.  $\text{SiO}_2$ , weist der Boden nach Ganssen eine annähernd neutrale Reaktion auf.

Geht nun durch Auswaschung infolge der Niederschläge ein Teil der Basen verloren, so daß weniger als 1 Molekül Base auf 1 Molekül  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bei mindestens 3 Molekülen  $\text{SiO}_2$ ) vorhanden ist, so macht nach Ganssen ein solches Silicat den Boden sauer und zwar ist die Acidität um so größer, je niedriger das Verhältnis der Basen zu 1 Molekül  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist.

Die durch das angegebene Molekularverhältnis bedingte Acidität des Bodens ist insofern keine Acidität im gewöhnlichen Sinne, als sie sich nicht durch Bildung freier Wasserstoffionen auszeichnet. Man bezeichnet sie deshalb besser als ruhende oder potentielle Acidität.

Die potentielle Acidität spielt für das Pflanzenleben eine wichtige Rolle, obwohl sie nicht infolge freier Wasserstoffionen wirkt. Es ist sicher kein Zufall, daß alle bisher untersuchten fruchtbaren Böden fast durchweg ein annähernd neutrales Molekularverhältnis 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1 Mol. Base: mindestens 3 Mol.  $\text{SiO}_2$  führen. Sowohl jene Böden Nordamerikas<sup>13)</sup>, welche sich durch große Fruchtbarkeit auszeichnen, als auch die fruchtbaren Schwarzerden Rußlands<sup>14)</sup> haben nach den bisherigen Untersuchungen das gleiche annähernd neutrale Molekularverhältnis wie die fruchtbaren Böden Deutschlands<sup>15)</sup>.

Den Zusammenhang zwischen dem Molekularverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : Base :  $\text{SiO}_2$  und der Fruchtbarkeit des Bodens kann man sich nach R. Ganssen folgendermaßen vorstellen: Die mit Basen gesättigten zeolithischen neutralen Silicate geben an Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist, leicht ihre Basen ab, was bei den ungesättigten Silicaten nicht der Fall ist. Es ist deshalb anzunehmen, daß die für die Ernährung der Pflanzen so wichtigen Basen, wie Kali, Magnesia und Kalk bei gesättigtem Molekularverhältnis auch für die Pflanzen leichter assimilierbar sind als in einem ungesättigten Boden. Die neutralen Silicate sind gewissermaßen Regulatoren zwischen den gebundenen und den in der Bodenlösung vorhandenen Basen. Wir haben also in den neutralen Silicaten ein labiles System vor uns, auf Grund dessen dafür gesorgt ist, daß die notwendigen Nährstoffbasen in der Bodenlösung vorhanden sind.

Die sauren Silicate hingegen bilden ein starres System, das keine Basen in die Bodenlösung entsendet, so daß die Pflanze eine nährstoffarme Bodenlösung vorfindet. Da außerdem die Pflanzen in einem Boden von ungesättigtem Molekularverhältnis nicht imstande sind, mit Hilfe der Atmungskohlensäure ihrer Wurzeln Basen herauszulösen, so müssen die Pflanzen in einem ungesättigten Boden unter Nährstoffmangel leiden. In der Tat wurden an Pflanzen, die unter Bodenacidität zu leiden haben, häufig Erscheinungen beobachtet, die mit jenen identisch sind, welche bei Nährstoffmangel auftreten.

Das gesättigte Molekularverhältnis im Boden ist übrigens nicht nur für die Aufnehmbarkeit der Basen, sondern auch für die der Phosphorsäure von Bedeutung. Düngt man z. B. einen Boden mit Superphosphat, so wird die in löslicher Form gegebene Phosphorsäure an Calcium, Eisen und Aluminium gebunden. Nun ist aber in einem Boden mit sauren Silicaten das Calcium zum Teil ausgewaschen; infolgedessen wird die Phosphorsäure hauptsächlich als schwer lösliches Aluminium- und Eisenphosphat niedergeschlagen. Bei neutralen Böden hingegen, bei welchen in den Silicatgemischen noch genügend große Calciummengen vorhanden sind, entsteht in der Hauptsache sekundäres und tertiäres Calciumphosphat. Da nun aber der Kalk infolge der kolloiden Struktur der Zeolithe sehr fein, ja fast molekular verteilt ist, so wird auch das bei der Umsetzung ausfallende Di- und Tricalciumphosphat sehr fein auf der Oberfläche verteilt werden und von der Pflanze leicht assimiliert.

Demnach ist zweifellos das Molekularverhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : Base :  $\text{SiO}_2$  von großer Bedeutung für das Pflanzen-

<sup>10)</sup> W. Brenner, Agrogeologische Mitt. Nr. 19, 1924, Helsingfors.

<sup>11)</sup> H. R. Christensen, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 13, 116 [1923].

<sup>12)</sup> R. Ganssen, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 3, 529 [1913]; 10, 186 [1920]; 14, 55 [1924]; Jahrb. Preuß. Geol. Landesanstalt 35, 219 [1914]; Mitt. a. d. Labor. d. Preuß. Geol. Landesanstalt 1920, H. 1; Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung. Teil A, 2, 370 [1923]; 4, 237 [1925].

<sup>13)</sup> E. W. Hilgard, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 1, 415 [1911].

<sup>14)</sup> P. Kossowitsch, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 1, 199 [1911].

<sup>15)</sup> R. Ganssen, l. c.

wachstum. Ob allerdings der Einfluß so groß ist, daß aus dem Molekularverhältnis ein direkter Schluß auf die Düngbedürftigkeit eines Bodens gezogen werden kann, erscheint fraglich und in der Tat hat Hunnius<sup>16)</sup> gezeigt, daß das Molekularverhältnis der Böden zwar Handhaben bietet, auf den Verwitterungs- und Auswaschungszustand der Böden zu schließen, daß es aber, vorläufig wenigstens, zum mindesten auf leichten Böden nicht geeignet ist, praktische Schlüsse auf die Düngbedürftigkeit eines Bodens zu ziehen.

Auch der Versäuerungsgrad eines Bodens soll nach Hunnius nicht immer durch das Molekularverhältnis zum Ausdruck gebracht werden, was allerdings im Widerspruch zu den Untersuchungen von H. Kappen und H. Liesegang steht. Wie dem nun auch sein mag, soviel steht jedenfalls fest, daß die Reaktion des Bodens abhängig ist vom Sättigungszustand der Zeolithe. Infolgedessen wird eine Methode, welche den Sättigungszustand des Bodens ganz oder wenigstens zum Teil erfaßt, einen besseren Einblick in den Reaktionszustand des Bodens gewähren als eine Methode, durch welche nur die freie Acidität bestimmt wird.

Ein solches Verfahren ist die Ausschüttung des Bodens mit Kaliumchlorid, also die Bestimmung der Austauschacidität. Dieses Verfahren wurde von Veitch<sup>17)</sup> und Daikuhara<sup>18)</sup> begründet und von H. Kappen<sup>19)</sup> in hervorragender Weise zur Bestimmung der Bodenacidität ausgearbeitet. Schüttelt man nämlich einen ungesättigten Boden mit einer Neutralsalz-, z. B. Kaliumchloridlösung, so nimmt das Filtrat eine saure Reaktion an, die durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ N-Natronlauge bestimmt werden kann. Die saure Reaktion der Kaliumchloridausschüttung wird, wie Veitch, Daikuhara und Kappen nachgewiesen haben, durch das Auftreten von Aluminiumchlorid verursacht und kann nach H. Kappen in folgender Weise erklärt werden: Das Aluminium ist in neutralen Silicaten in Form von Aluminat vorhanden. Bei der Umwandlung der neutralen Silicate durch Basenentzug in saure Silicate geht ein Teil des vorher in Anionstellung befindlichen Aluminiums in die Kationstellung über und vertritt der Kieselsäure gegenüber die Stelle der vorher vorhandenen Base. Dieser Stellungswechsel ist bei dem amphoteren Charakter des Aluminiums wohl denkbar. Durch die Behandlung eines derartigen Silicates mit Kaliumchlorid wird nun das in der Kationstellung befindliche Aluminium gegen das Kalium ausgetauscht; so entsteht Aluminiumchlorid.

Die Austauschacidität steht also im ursächlichen Zusammenhang mit dem Sättigungszustand der zeolithischen Silicate im Boden. Ist der Boden gesättigt, so zeigt sich keine Austauschacidität. Ist der Boden aber stark „entbast“, so tritt Austauschacidität auf.

Bei geringer Entbasung sind die Silicate nicht imstande, mit Neutralsalzen auszutauschen, wohl aber mit Salzen, die aus starken Basen und schwachen Säuren bestehen. Solche Salze sind dadurch gekennzeichnet, daß sie bereits bei der Auflösung im Wasser in geringem Grade in die Base und Säure zerlegt, d. h. hydrolytisch gespalten sind. Aus den Lösungen solcher hydrolytisch gespaltenen Salze vermögen ungesättigte Böden einen Teil

der Base zu binden und damit die entsprechende Menge Säure in Freiheit zu setzen. Für diese Befähigung zur Zersetzung hydrolytisch gespaltenen Salze wurde von H. Kappen die Bezeichnung hydrolytische Acidität eingeführt. Die Bestimmung derselben erfolgt durch Ausschütteln des Bodens mit einer normalen Natriumacetatlösung und Titration des klaren Filtrates gegen  $\frac{1}{10}$ N-Natronlauge.

Je nach dem Grade der Entbasung besitzt also ein Boden hydrolytische Acidität oder Austauschacidität.

So haben wir also in den beiden Aciditätsformen ein Maß zur Ermittlung des Grades der Basenverarmung der zeolithischen Silicate des Bodens, ein Maß, das die Bestimmung der freien Acidität nicht liefert.

Um die Abhängigkeit des Pflanzenwachstums von der hydrolytischen Acidität und Austauschacidität zu zeigen, sei nur auf einige Versuche von H. Kappen hingewiesen.

Auf einem großen Feldstück war das Wachstum der Luzerne außerordentlich verschieden; es wechselten Stellen, wo die Luzerne 85 cm hoch stand, mit solchen, wo sie nur 30–40 cm hoch oder ganz ausgeblieben war.

Dabei zeigte die wässrige Bodenlösung keine freie Acidität und die Ausschüttung mit Kaliumchlorid soviel wie keine Austauschacidität. Wohl aber ergab die Untersuchung der verschiedenen Bodenstellen, daß die Pflanzenentwicklung mit dem Grade der hydrolytischen Acidität in vollem Einklang stand. Pflanzenlänge, hydrolytische Acidität und Austauschacidität zeigen die folgenden Zahlenreihen:

Pflanzenlänge in cm . . . . .	85	74	43	38	0
Hydrolytische Acidität in ccm. . . . .	2,5	2,6	6,2	6,8	10,1
Austauschacidität in ccm . . . . .	0,3	0,2	0,2	0,2	0,7

Bei der Betrachtung dieser Zahlenreihen könnte man fast von umgekehrter Proportionalität zwischen Längenentwicklung und hydrolytischer Acidität sprechen. O. Arrhenius<sup>20)</sup> hat deshalb nicht recht, wenn er behauptet, daß die hydrolytische Acidität und Austauschacidität keine Rolle für das Pflanzenleben spielen. In dem angegebenen Beispiel haben wir einen geradezu klassischen Fall vor uns, wo nicht die freie Acidität des Bodens, sondern die infolge der Basenverarmung der Bodensilicate zum Ausdruck kommende hydrolytische Acidität die Ursache für die Pflanzenschädigung war.

Ein anderer Versuch von H. Kappen soll den Einfluß der Austauschacidität auf das Pflanzenwachstum zeigen. Auf verschiedenartig gedüngten Gefäßen wurde Senf angebaut; die Erträge sowie die Austauschacidität sind aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen:

Austauschacidität in ccm	Erträge in g	pH-Werte des Bodenauszugs mit Wasser
8,6	2,64	4,51
6,8	3,63	4,80
5,1	4,97	4,89
2,9	5,49	5,63
1,8	7,37	5,32
0,5	8,94	6,40
0,3	10,62	5,97
0,1	12,29	6,73
0,0	12,55	6,96

Aus diesen Zahlenreihen geht hervor, daß der Ertrag des Senfs in vollkommener Übereinstimmung steht mit der Austauschacidität, während die freie Acidität einen derartig engen Zusammenhang nicht wiedergibt.

Also auch hinsichtlich des Einflusses der Bodenacidität, welcher in der Austauschacidität zum Ausdruck gebracht wird, ist O. Arrhenius im Unrecht, wenn er

<sup>20)</sup> O. Arrhenius, Mitt. d. Internat. Bodenkundl. Gesellschaft. 1, 25 [1925].

<sup>16)</sup> Hunnius, Landw. Jahrb. 63, 145 [1926].

<sup>17)</sup> Veitch, Journ. of the Americ. Chem. Soc. 637 [1904].

<sup>18)</sup> Daikuhara, Bull. Imp. Centr. Agricult. Exp. Stat. Japan 2, 18 [1914].

<sup>19)</sup> H. Kappen, Die landw. Versuchsstation 88, 13 [1916], 89, 39 [1917]; 90, 321 [1917]; 91, 1 [1918]; 93, 135 [1919]; 96, 277 [1920]; 99, 191 [1922]; Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung, Teil A, 1, 345 [1922]; 3, 65, 209 u. 289 [1924]; 4, 1 u. 102 [1925]; 5, 129 [1925].

ihren Zusammenhang mit dem Pflanzenwachstum bezweifelt.

O. Arrhenius schreibt: „Während der letzten Jahre hat man besonders in Deutschland die  $p_H$ -Bestimmungen in Kaliumchloridextrakten statt in Wasser ausgeführt. Man ist sogar soweit gegangen, daß man dort nur die Kaliumchloridmethode verwendet. In der Literatur sucht man vergebens nach Angaben, warum die Kaliumchloridmethode vorzuziehen ist.“

Die erwähnten Beispiele, die sich noch vermehren ließen, mögen O. Arrhenius den Grund angeben, warum man in Deutschland der Kaliumchloridmethode den Vorzug gibt vor der  $p_H$ -Bestimmung in wässerigen Bodenausgüssen.

Wenn O. Arrhenius weiter meint, „man mißt mit der Kaliumchloridmethode etwas ganz anderes als man messen will“, so ist das nicht richtig. Die hydrolytische Acidität und ebenso die Austauschacidität sind Methoden zur Bestimmung der Basenverarmung des Bodens, Methoden, welche den Grad der Basenverarmung der Bodensilicate erkennen lassen. Durch die beiden Methoden wird außerdem auch die zufällig im Boden vorhandene aktive Acidität mitgemessen, so daß sie zweifellos einen besseren Einblick in die Bodenreaktion gewähren, als die direkte  $p_H$ -Bestimmung.

Gewiß deutet auch die freie Acidität eines Bodens darauf hin, daß der Boden weitgehend entbast ist. Aber über den Grad der Entbasung, der für das Pflanzenleben eine so große Rolle spielt, liefert sie keinen Anhaltspunkt. Die freie Acidität eines Bodens kommt wahrscheinlich doch nur dadurch zustande, daß ein Basenaustausch der ungesättigten Silicate mit den von vornherein oder infolge Düngung im Boden vorhandenen Elektrolyten stattfindet. So ist letzten Endes die freie Acidität ebenfalls eine Austauschacidität, die aber durch die zufällig im Boden vorhandenen Elektrolyte erzeugt wird; sie ist, wenn man sich so ausdrücken darf, eine bereits aktivierte Austauschacidität, deren Größe, abgesehen vom Grade der Basenverarmung des Bodens, in erster Linie von der Menge der im Boden vorhandenen Elektrolyte abhängig ist. So kann es vorkommen, daß der wässrige Auszug eines Bodens selbst bei starker Entbasung neutral reagiert, wenn der Boden sehr arm an Elektrolyten ist.

Auf Grund der bisherigen Ausführungen bedarf es wohl keiner besonderen Erklärung mehr dafür, daß die Ausschüttung des Bodens mit Kaliumchlorid nicht etwa deshalb ausgeführt wird, um die durch die Kalidüngung oder überhaupt durch die Düngung hervorgerufene Reaktionsänderung zu bestimmen; ein Hinweis, den ich nur deshalb anbringe, weil mitunter darin der Grund vermutet wird für die Anwendung der Kaliumchloridmethode.

Es fragt sich nun weiter, welche Reaktion dem Boden zu erteilen ist, um die Höchsternten zu erzielen? Eine einheitliche Antwort läßt sich darauf nicht geben, weil die Pflanzen ganz verschiedene Ansprüche an die Reaktion stellen. Einige Arten gedeihen gut bei schwach saurer Reaktion, andere bei neutraler und wiederum andere bei schwach alkalischer Reaktion. Einige Arten gedeihen gut über große  $p_H$ -Gebiete, andere wiederum sind auf kleine Reaktionsgebiete beschränkt. Zur Gruppe der säureempfindlichen Pflanzen zählen z. B. Gerste, Rübe, Erbse, Bohnen, Klee, Luzerne, Senf und Weizen. Zur Gruppe der weniger säureempfindlichen Pflanzen kann man Hafer, Mais, Kartoffeln, Serradella und Lupine rechnen.

Es läge nun nahe, beim Anbau einer bestimmten Pflanzenart, die Reaktion des Bodens so zu ändern, daß sie der Optimalreaktion der Pflanzenart entspricht, ein

Vorschlag, der verschiedentlich gemacht wurde. Ein Mittel zur Veränderung nach der alkalischen Seite hin haben wir z. B. im Kalk und Mergel; ein Mittel zum Sauer machen wäre die Schwefeldüngung. Würde also z. B. in einem Jahre Weizen angebaut werden, so müßte man den Boden durch Kalkung in den neutralen Zustand versetzen; würde auf den Weizen Hafer folgen, so müßte der Boden eine schwach saure Reaktion erhalten.

Diese je nach der Pflanzenart stets zu ändernde Reaktion des Bodens läßt sich praktisch aber kaum durchführen und zwar deshalb nicht, weil wir es kaum in der Hand haben, die Reaktion des Bodens auf die erforderliche Optimalreaktion einzustellen und fernerhin deshalb nicht, weil der Boden eine mehr oder weniger große Pufferwirkung<sup>21)</sup> besitzt, d. h. die Fähigkeit besitzt, bei Zusatz von Säuren oder Basen seine ursprüngliche Reaktion aufrecht zu erhalten. Infolge der Pufferwirkung der Böden wäre zur jedesmaligen Reaktionsänderung eine große Menge des reaktionsändernden Stoffes nötig, so daß die Wirtschaftlichkeit dieses Gebrauchs mehr als fraglich erscheint.

O. Arrhenius hat deshalb den Vorschlag gemacht, die Fruchtfolge nach dem Boden zu richten, also auf den sauren Böden eines Gutes Hafer, Roggen, Kartoffeln, Serradella und Lupine, und auf den neutralen und schwach alkalischen Schlägen Gerste, Rüben, Luzerne, Klee und Weizen anzubauen.

Dieser Gedanke ist prinzipiell richtig. Jedoch ist das Verfahren, die Fruchtfolge auf die Bodenreaktion einzustellen, nur als Notbehelf zu betrachten und zwar deshalb, weil auch indirekte Wirkungen der Reaktion auf den Boden eine große Rolle spielen. Besitzt ein Boden z. B. eine Reaktionszahl von etwa  $p_H = 5$ , so eignet er sich zum Anbau von Hafer, Kartoffeln und Wasserrüben. Bei dieser Reaktion ist jedoch das Leben der Mikroorganismen im Boden stark beeinträchtigt. Betrachten wir lediglich die Zahl der Keime, so sehen wir schon, daß sie mit der Zunahme des Säuregrades sehr stark abnimmt. W a k s m a n<sup>22)</sup> fand z. B.

in 1 g Erde	
bei $p_H$	Anzahl der Keime
6,2	13 600 000
5,6	12 600 000
5,1	4 800 000
4,8	4 000 000

Der starke Rückgang der Mikroorganismen in sauren Böden hat natürlich eine mangelhafte mikrobielle Tätigkeit zur Folge. Insbesondere leiden unter der sauren Reaktion die für die Mineralisation der organischen Verbindungen des Bodens in Frage kommenden Mikroorganismen, also die Ammonisationsbakterien, welche die organischen Stickstoffverbindungen unter Bildung von Ammoniak zersetzen, fernerhin die Nitrit- und Nitratbakterien, welche den Ammoniakstickstoff in Nitrit oder Nitrat überführen. Es liegt z. B. das Optimum für das Ammonisationsbakterium *Bac. subtilis* nach Brooks<sup>23)</sup> bei  $p_H = 6,8$ , also ungefähr beim Neutralpunkt. Für die Nitrat- und Nitritbakterien liegt das Optimum auf Grund der Untersuchungen von T. Garder u. O. Hagem<sup>24)</sup> bei 7,1 bzw. 7,8, also ungefähr beim Neutralpunkt bzw. etwas nach der alkalischen Seite hin. Auch das Optimum des Azotobacter, der den Boden mit Stickstoff anreichert

<sup>21)</sup> Die Bezeichnung Pufferwirkung entspricht nicht genau dem sonst üblichen Sinne.

<sup>22)</sup> S. A. Wacksmann, Soil science 14, 153 [1922].

<sup>23)</sup> M. Brooks, Journ. gen. Physiol. 4, 177 [1921].

<sup>24)</sup> T. Garder u. O. Hagem, Bergens Museums Aarbok 1919/20, Naturvidensk. Raekke 1921, Nr. 6.



und deshalb für den Landwirt von großer Bedeutung ist, liegt ungefähr beim Neutralpunkt..

So stellt also gerade für jene Mikroorganismen, welche die günstigen Umsetzungen in einem Kulturboden ausführen, der Neutralpunkt die günstigste Reaktion dar. Eine Reaktion unterhalb des Neutralpunktes, die zwar zum Anbau mancher Früchte noch ausreichend wäre, würde deshalb zweifellos mit der Zeit den Boden in einen Zustand versetzen, daß er selbst für die säureverträglichen Pflanzen nicht mehr ertragsfähig wäre.

Wir müssen deshalb möglichst dahin streben, den sauren Böden durch Kalkdüngung neutrale Reaktion zu verleihen. Für manche Böden ist dies allerdings in Anbetracht der allzugroßen erforderlichen Kalkmengen nicht möglich; hier bleibt nichts anderes übrig, als säureverträgliche Pflanzen und säureverträgliche Sorten anzubauen. Aber für alle anderen Kulturböden gilt es, möglichst die Neutralreaktion herzustellen.

Nun setzt uns aber die Kenntnis von der Größe der Acidität eines Bodens noch nicht instand, die Kalkmengen zu berechnen, welche zur Neutralisierung des Bodens erforderlich sind. Auch die Austauschacidität gibt die erforderlichen Kalkmengen nicht vollständig an und zwar deshalb nicht, weil sie die vom Boden adsorptiv gebundene Kalkmenge nicht zum Ausdruck bringt.

Zur Bestimmung der zur Neutralisierung eines Bodens erforderlichen Kalkmengen müssen deshalb andere Verfahren zur Anwendung gebracht werden; es eignen sich dafür am besten die potentiometrische und konduktometrische Titration. Nach diesen Verfahren versetzt man eine Reihe wässriger Aufschlämmungen des zu untersuchenden Bodens mit steigenden Mengen Calciumhydroxyd oder einer anderen Base und bestimmt nach genügend langer Einwirkung der Base auf den Boden entweder auf elektrometrischem Wege die Reaktionszahlen oder die Leitfähigkeit der einzelnen Gemische. Trägt man nun die angewandten Basenmengen als Abszisse, die gefundenen Reaktionszahlen bzw. Leitfähigkeiten der einzelnen Gemische als Ordinate in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhält man ohne weiteres auf graphischem Wege jene Basen(Kalk-)menge, welche zur Neutralisierung des Bodens nötig ist.

Die neutrale Reaktion des Bodens fällt zwar für verschiedene Pflanzenarten nicht mit ihrer Optimalreaktion zusammen. Der dadurch entstehende Nachteil infolge des Ernteausfalls ist aber sicher geringer als der Schaden, den sonst der Boden infolge Beeinträchtigung des Mikroorganismenlebens erleidet. Außerdem bietet die Neutralreaktion den Vorteil, daß der Boden zum Anbau fast sämtlicher Kulturpflanzen benutzt werden kann.

Nun ist aber bei kolloidarmen Böden auch mit der Neutralisierung der zu erstrebende Zustand des Bodens noch nicht erreicht. Ein neutraler Boden wird nämlich durch die Düngung bald nach der sauren, bald nach der alkalischen Seite umschlagen, je nachdem man saure oder alkalische, physiologisch saure oder physiologisch alkalische Düngemittel anwendet. Der Reaktionsumschlag bei physiologisch sauren oder physiologisch alkalischen Düngemitteln beruht darauf, daß die Pflanze aus dem Düngemittel entweder das Kation oder das Anion aufnimmt. Von den Kalium- und Ammoniumsalzen z. B. verbraucht die Pflanze hauptsächlich das Kalium und Ammoniak, so daß der Säurerest im Boden verbleibt und dadurch eine Verschiebung der Bodenreaktion nach der sauren Seite hin bewirkt. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei Anwendung von Natronsalpeter; hier nimmt die Pflanze hauptsächlich den Säurerest auf, so daß das Natrium im Boden zurückbleibt und eine alkalische Reaktion hervorruft. Diese infolge der Düngung hervor-

gerufene Reaktionsänderung wird aber bei Gegenwart genügend großer Mengen an Kolloiden infolge Adsorption der Basen bzw. Säurereste verhindert, so daß ein kolloidreicher Boden imstande ist, bei Zusatz der verschiedenartig sich verhaltenden Düngemittel seine neutrale Reaktion beizubehalten; er wirkt, wie man auch sagt, stark puffernd. Bei guter Pufferung eines Bodens wird auch der infolge etwaiger Überkalkung entstehende schädliche Einfluß alkalischer Reaktion gemildert.

Bei kolloidarmen Böden fehlt diese Pufferwirkung; man muß deshalb diesen Böden Puffersubstanzen hinzufügen, um in der Anwendung von Düngesalzen freier handeln zu können und um nicht allzusehr von anderen reaktionsverändernden Einflüssen abhängig zu sein.

Die besten Puffersubstanzen hat der Landwirt zweifellos im Stalldünger und Gründünger. Bisher hat man diese beiden Naturdünger allzusehr vom Standpunkt des Stickstoffs aus betrachtet; ihre Pufferwirkung hat man aber nicht in Betracht gezogen. Gerade darin aber liegt meines Erachtens mit die große Bedeutung der Stallmist- und Gründüngung. Es ist ja bekannt, daß Humussubstanzen eine sehr starke Pufferwirkung besitzen, und es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß der aus dem Stalldünger und dem Gründünger entstehende Humus den Boden in hohem Grade zu puffern vermag. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch die wiederholt gemachten günstigen Beobachtungen der Stallmist- und Gründüngung auf sauren Böden bestätigt. Andererseits ist es sicher auf die mangelhafte Stallmistdüngung und Stallmistbehandlung während des Krieges und nach dem Kriege mit zurückzuführen, daß gerade seit den letzten zehn Jahren die Säureschäden so häufig auftreten.

In welchem hohem Maße adsorbierende Stoffe die ungünstige Eigenschaft saurer Böden zu beseitigen vermögen, zeigt z. B. ein von mir ausgeführter Versuch. Ich versetzte einen austauschsauren Boden mit Knochenkohle und bepflanzte ihn danach mit Hafer. Dabei zeigte sich, daß nach 18 Tagen die Wurzeln in dem mit Kohle versetzten Boden im Durchschnitt 9,11 cm, in dem ohne Kohle belassenen Boden hingegen nur 5,22 cm lang waren. In den oberirdischen Teilen waren die Unterschiede zwar nur gering, aber bei der so stark verschiedenen Wurzelentwicklung wären zweifellos bei längerer Vegetationszeit auch hier noch größere Unterschiede zutage getreten.

Wenn nun auch Stoffe wie Kohle zur sog. Pufferung des Bodens praktisch nicht in Frage kommen, so ist es doch nicht ausgeschlossen, daß andere adsorbierende Stoffe, ich denke dabei in erster Linie an die in der Natur vorkommenden Humusstoffe, als Puffersubstanzen benutzt werden können. Es mag eine vielleicht lohnende Aufgabe unserer Industrie sein, nicht nur Pflanzendüngemittel, sondern auch Bodenverbesserungsmittel in geeigneter Form herzustellen, wenigstens als teilweisen Ersatz des Stall- und Gründüngers. [A. 36.]

## Deutschlands Erzeugung chemischer Rohstoffe vor und nach dem Kriege.

Von Dr. H. BAUSCH, Berlin.

(Eingeg. 16. März 1926.)

Die natürlichen Schätze der Erde sind bekanntlich recht ungleich verteilt. Andererseits ist es aber für die Entwicklung und den Bestand der Industrie eines Landes von großer Bedeutung — wenn auch nicht einzig ausschlaggebend — wieweit die benötigten Rohstoffe im Lande selbst gewonnen werden. Die Rohstoffbasis Deutschlands ist durch den Versailler Friedensvertrag beträchtlich verändert worden, außerdem haben aber auch die politischen und wirtschaftlichen Krisen in den