

Aufgaben der Chemie im neuen Deutschland*).

X. Physikalisch-chemische Fragen bei der Bodenbearbeitung und Düngung.

Von Dr. F. ALTEN und B. KURMIES.

Landwirtschaftliche Versuchsstation Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 27. Februar 1935.)

Vorgetragen im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des V. d. Ch. am 12. März 1935.

Die landwirtschaftliche Betriebsführung zergliedert sich in eine Unzahl einzelner Betriebsorganisationen, die in ihrer Vielseitigkeit ganz erhebliche Anforderungen an das Können und Wissen des Betriebsleiters stellen. Vor allem liegen die Dinge hier so schwierig, weil äußere Faktoren, wie klimatische Bedingungen, oft Umstellungen veranlassen, die sich nicht schematisch von vornherein in die Betriebsdispositionen einreihen lassen. Da andererseits aber die Gesamttätigkeit des Landwirts als organisches Ganzes in seinem Endeffekt betrachtet die Wirtschaftlichkeit seiner Arbeit ausweist, so muß jede Betriebsorganisation auf ihre Rentabilität für das Ganze geprüft werden. Beim Ackerbau beanspruchen Bodenbearbeitung und Düngung durch ihren erheblichen Arbeitsaufwand den größten Teil der umlaufenden Geldmittel des Landwirts; richtige oder falsche Maßnahmen fallen hier daher sehr stark ins Gewicht und entscheiden über Verlust oder Gewinn.

Im großen und ganzen kennt der praktische Landwirt seinen Boden und weiß auch, welche Betriebsmaßnahmen Erfolge oder Mißerfolge zeitigen. Seine Erkenntnisse beruhen hier aber lediglich auf der rein empirischen Beobachtung und auf der Ausnutzung der praktischen Erfahrungen, die teilweise auf Jahrhunderte zurückgehen. Erst in den letzten Jahrzehnten hat die Wissenschaft eingehende Untersuchungen über diese Fragen angestellt; aber leider sind die hier gefundenen Erkenntnisse nicht Allgemeingut geworden, andererseits ist es nicht möglich, den Grund und Boden rein schematisch zu betrachten und Maßnahmen, die in der einen Gegend bei einem bestimmten Bodentyp sich als vorteilhaft erwiesen haben, ohne weiteres auf andere Gebiete mit anderen klimatischen Bedingungen und anderen Bodentypen zu übertragen, weil eben die sich im Boden abspielenden Vorgänge zum Teil außerordentlich kompliziert sind. Hier ist es nun Aufgabe der Wissenschaft, Gesetzmäßigkeiten zu erkennen und eine Allgemeingültigkeit der Bodenbeurteilung zu finden.

Man ist zu diesem Zweck von den verschiedensten Richtungen an die wissenschaftliche Aufklärung der Erfahrungen des Landwirts herangegangen. So hat vor allem die rein chemische Richtung versucht, durch Bodenuntersuchungen mit lösenden Agenzien die Nährstofffrage des Bodens zu klären. Es sei hier an die Arbeiten von *König-Hasenbäumer*, *Dyer*, von *Sigmond* und anderen erinnert. Eine

andere Richtung, deren hauptsächlichste Vertreter *Wagner*, *Pfeiffer* und *Mitscherlich* waren, versuchte durch Düngungsversuche Aufklärung über den Nährstoffvorrat zu schaffen. Wieder eine andere Forschungsrichtung benutzte die Pflanze selbst im Laboratoriumsversuch als Aufschlußmittel, um auf diese Weise die vom Boden zur Verfügung gestellte Nährstoffmenge festzulegen. Es handelt sich hier um die Keimpflanzenmethode von *Neubauer*, um die Topfversuche nach *Mitscherlich*, und man kann hierzu im weitesten Sinne auch die Pilzkulturmethode von *Niklas* und die in neuerer Zeit von *Sekera* ausgearbeitete Bodenuntersuchung rechnen. All diese Versuche haben uns zwar in wissenschaftlicher Richtung ein gut Stück vorangebracht; da sie aber nur Absolutzahlen liefern, mußten sie, übertragen auf andere Bodenprovinzen, oft zu erheblichen Fehlschlüssen in der Beurteilung führen. Erst in neuerer Zeit haben *Vageler-Alten* einen anderen Weg beschritten, indem sie sich lösten von der Erforschung von Einzelvorgängen, die immer nur zu Absolutwerten führen können und damit niemals die Möglichkeit liefern, allgemeine Gesetzmäßigkeiten zu finden.

Nach *Vageler* lassen sich sämtliche von der landwirtschaftlichen Praxis an die Bodenkunde als Wissenschaft zu stellende Fragen in drei Hauptgruppen zusammenfassen:

1. Worin bestehen in einem Klimagebiet die Unterschiede „guter“ und „schlechter“ Böden für die einzelnen Kulturpflanzen in physikalischer und chemischer Hinsicht?
2. Wie und mit welchen Mitteln lassen sich bei gegebenen klimatischen Verhältnissen ungünstige physikalische und chemische Bodeneigenschaften rationell durch Bearbeitung, Düngung und Melioration beeinflussen?
3. Wie läßt sich bei gegebenem Boden die Ungunst der klimatischen Bedingungen durch Be- und Entwässerung ausschalten, wie muß diese durchgeführt werden, und welche physikalischen und chemischen Gesichtspunkte sind notwendig, um dem Landwirt Maßnahmen anzuraten, die ihm zum Erfolge helfen?

Maßgebend für die Beurteilung eines Bodens kann nicht die Antwort auf die Frage sein, wieviel Nährstoffe der Boden „zur Verfügung hat“, sondern „zur Verfügung stellt“. Das erstere entspricht der bisher herrschenden statischen Auffassung der Probleme des Ackerbaues. Fast alle Bodenuntersuchungsmethoden bedienen sich für die Auswertung der ermittelten Analysenziffern sog. „Grenzzahlen“. Aber alle statischen Angaben über Gehalt und Eigenschaften des Bodens geben keine Anhaltspunkte seines dynamischen Verhaltens.

Was die genannte Betrachtungsweise von allen bisherigen Erörterungen unterscheidet, ist die Möglichkeit, die für die statische Betrachtungsweise nicht bestand: Wasser- und Kationenhaushalt des Bodens unter individuellen Bedingungen als einheitliches Problem der physikalischen Chemie zu behandeln, um so die allgemeinen, die Lieferung von Basen und Wasser bedingenden Gesetze zu finden, deren Kenntnis auch den extremen Einzelfall zu behandeln gestattet.

* In dieser Reihe bereits erschienen: I. A. Binz: „Wissenschaft und Praxis“, diese Ztschr. 47, 1 [1934]. II. W. Bauer: „Zur Frage der Rohstoffversorgung Deutschlands“, ebenda 47, 2 [1934]. III. L. Ubbelohde: „Chemie, Rohstoffproblem und nationale Wirtschafts-Steuerung“, ebenda 47, 4 [1934]. IV. Schilling: „Chemische Fragen der Bastfaserforschung“, ebenda 47, 7 [1934]. V. W. Bauer: „Die deutsche Ernährungsbilanz“, ebenda 47, 323 [1934]. VI. A. Gluschke: „Kampf den Tierseuchen“, ebenda 47, 327 [1934]. VII. K. Götz: „Die Entwicklung der Kunstseide und ihre Bedeutung für die nationale Wirtschaft“, ebenda 47, 741 [1934]. VIII. Sessous: „Stand der Sojabohnenzüchtung und ihre Bedeutung für die Wirtschaft“, ebenda 47, 789 [1934]. IX. L. W. Haase: „Aufgaben der Wasserchemie“, ebenda 48, 12 [1935].

Anschließend an die oben genannten Arbeiten wurden besonders hinsichtlich der Statik und Dynamik des Bodenwassers neue Ergebnisse erzielt, die für die Behandlung der Probleme, wie sie in der Veröffentlichung von *Schönefeldt* und *Alten*¹⁾ über die „Bedeutung von Technik und Bodenkunde für die deutsche Wasserwirtschaft“ aufgezeigt werden, sicher große Bedeutung erlangen. Es sei hier nur kurz an die neuen, heute dem Landwirt zu stellenden Aufgaben erinnert, nach denen er sich damit befassen soll, seine bisher einseitige Fruchtfolge so zu verändern, daß es uns auf unseren heimischen Böden möglich ist, den Anbau von eiweißhaltigen Früchten zu verstärken, und daß andererseits noch der Frage Rechnung getragen wird, wie man den Anbau hochwertiger Gemüsepflanzen, die heute noch vom Auslande eingeführt werden, vergrößern kann. Der Kationenhaushalt des Bodens ist eng mit diesen neuzeitlichen Erfordernissen verbunden und steht, in direktem Zusammenhang mit Meliorations-, Düngungs-, Entsalzungs- und Be- und Entwässerungsfragen, im Vordergrund des Interesses. Ohne Aufklärung der mit ihnen in Zusammenhang stehenden und im Boden verlaufenden Reaktionen wird es uns nur sehr schwer möglich sein, für die Land- und Volkswirtschaft allgemein gültige Angaben, die unbedingt zum Erfolge führen müssen, geben zu können. Wir müssen also die Frage stellen, wie können wir die individuellen Eigenschaften des Bodens erfassen und wie ist es uns möglich, die Nährstoffversorgung der Pflanze so zu regeln, daß sie unter den uns gegebenen Bedingungen optimal gestaltet werden kann? Hier helfen uns die Erkenntnisse der physikalischen und Kolloidchemie, die Zusammenhänge im Boden zu erkennen und Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

Die Ackererde ist ein Produkt der physikalischen und chemischen Verwitterung der verschiedenen Gesteinstypen. In ihrer Bildung und Zusammensetzung wird sie stark von klimatischen Einwirkungen und von der Vegetation beeinflusst. Ihr Habitus ist mit Ausnahme sehr junger Böden nur wenig abhängig vom Muttergestein und richtet sich fast ausschließlich nach den klimatischen Bedingungen. Nach *Glinka* unterscheiden wir daher zwei große Bodenzonen. Die endodynamomorphen Böden, bei denen die Eigenschaften des Muttergesteins überwiegen, und die ektodynamomorphen Böden, denen das Klima sein Gepräge verliehen hat. Der letzte Bodentypus ist der am meisten verbreitete und daher auch, vom landwirtschaftlichen Standpunkte aus betrachtet, der wichtigste. Er soll daher im großen und ganzen dieser Betrachtung zugrunde gelegt werden.

An einem einfachen Beispiel sei hier die Verwitterung erläutert. Aus einem körnigen, kristallinen Basaltgestein, dem Dolerit, entsteht in gemäßigten, humiden Gebieten ein grauer Tonboden, während aus einem ganz ähnlichen Dolerit im Tropenklima Roterde als Verwitterungsprodukt entsteht. Der gleiche Boden entsteht in den Tropen auch aus sauren Gesteinen, z. B. dem Granit. Die Gegensätze von den gemäßigten humiden Klimaten über aride zu den subtropischen und tropischen Zonen bestimmen die Bodenbildungstypen. So sind in den gemäßigten humiden Gebieten die Braunerden, in den subtropischen die Rot- und Gelberden und in den tropischen Gebieten sehr oft schwere Tonböden und sialitische Roterden, vereinzelt auch Laterite, die vorherrschenden großen Bodentypen.

Für unsere Betrachtung sollen nur die sogenannten Braunerden herangezogen werden, weil sie die bei weitem überwiegenden Bodenarten unseres heimischen Gebietes ausmachen. Bei ihnen unterscheidet man drei große Bodenklassen, den Sandboden, bei dem die größeren Bestandteile

überwiegen, den Tonboden, bei dem die feineren vorherrschen, Mischungen beider Extreme geben die Lehm Böden. Bis vor kurzem noch waren Bodenbildung und rein makroskopisch feststellbare Merkmale allein ausschlaggebend für die Charakterisierung der Bodenarten. Die Klassifizierung und vor allen Dingen die Bodenbeurteilung auf Grund von Bauschanalysen, Salzsäureauszügen oder Schlämmanalysen mußten zwangsläufig in eine Sackgasse führen, da Fragen und Probleme auftauchten, die sich auf diesem Wege nicht lösen ließen. Der Kolloidchemie erst war es vorbehalten, hier wieder klar umrissene Ziele zu erkennen, und vor allem gebührt *Wiegner* das Verdienst, neue Wege zur Erforschung des Bodenzustandes beschritten zu haben: „Der Boden ist eine reversible Dispersion, die in ihrer Zerteilung auf Elektrolytzusatz nach Art eines mehr oder weniger leicht verschiebbaren Dispersitätsgleichgewichtes reagiert.“ Mit dieser Definition werden wir direkt in eine klar vorstellbare Anschauung hineingezwungen; dieser einzige Satz zeigt, daß die in der Bodenlösung vorhandenen Elektrolyte einseitig das System verändern können. Schon in der älteren Literatur ist man darauf aufmerksam geworden, daß man als veränderliches Bodensystem an sich nur die sog. Tonsubstanz auffassen kann. *Van Bemmelen*, später *Ganssen* und *Blanch*, haben sich mit der Aufklärung der Reaktionsfähigkeit der Tonsubstanz im Boden beschäftigt. In der Bodenkunde versteht man unter Ton die Fraktion $< 2 \mu$ bei der Korngrößenbestimmung mittels Schlämmanalyse. — Trotz umfangreicher Untersuchungen in dieser Richtung gehen die Ansichten über die Tonsubstanz heute noch weitgehend auseinander; dies liegt vor allem daran, daß bei den Laboratoriumsuntersuchungen als Modellkörper Permutite Verwendung gefunden haben. Die alte Schule steht noch auf dem Standpunkt, daß wir es bei der Tonsubstanz mit sog. gemengten Gelen amorpher Natur zu tun haben, während schon *Kelley* ziemlich einseitig die Richtung vertritt, daß es sich bei der Tonsubstanz um kristallines Material, und zwar um Mineralien handelt, die der Montmorillonitgruppe angehören.

Von *Vageler* und *Endell* wurde die elektrochemische Theorie der Kolloide von *Pauli-Valkó*, die in bodenkundlicher Richtung eine weitgehende Klärung vieler physikalisch-chemischer Fragen, betreffend die Sorptionserscheinungen, gestattet, auf die keramische Praxis übertragen. Angeregt durch diese Arbeit haben nun *Endell* und *Hofmann*²⁾ eine Reihe wertvollster Beiträge zur Kenntnis der Tone geliefert. Sie versuchen, eine neue Klassifizierung keramischer Tone auf Grund röntgenographischer und kolloidchemischer Eigenschaften zu geben. Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen der landwirtschaftlichen Versuchstation Lichterfelde in Gemeinschaft mit Dr. *Ulrich Hofmann* wurden die Tonfraktionen einer großen Zahl von Böden verschiedenster Herkunft nach dieser Richtung hin untersucht. Sie zeigten, daß man heute mit ziemlicher Sicherheit annehmen kann, daß es sich bei dem Träger der Austauschreaktionen im Boden, also der aktiven Substanz, fast ausschließlich um Montmorillonit oder Kaolinit handelt.

Zwar haben auch die sog. Zeolithe, wie u. a. Stilbit und Natrolith, ein ganz bestimmtes, gut zu erkennendes Kristallgitter und zeigen ihrerseits auch Austauschreaktionen, die dem Montmorillonit und Kaolinit ähneln, aber sie sind andererseits vor allem gegen Wasserstoffionen so wenig widerstandsfähig, daß sie im Gegensatz zum Montmorillonit durch den Verwitterungsprozeß zersetzt werden. Die Zeolithe nehmen gewissermaßen eine Mittelstellung zwischen dem Montmorillonit und dem künstlichen Permutit ein, der, zum Unterschied von den Zeolithen und vom Montmorillonit, amorph ist. (Vgl. *Kelley*.)

Welch einschneidende Bedeutung die genaue Kenntnis der Kationenaustauschvorgänge an Bodenkolloiden hat, wird sofort klar, wenn man, wie schon oben erwähnt, an

¹⁾ Diese Ztschr. 48, 101 [1935].

²⁾ Vgl. z. B. diese Ztschr. 47, 539 [1934].

Meliorations-, Düngungs-, Entsalzungs- und Ent- und Bewässerungsfragen denkt.

Der Boden enthält in seiner frischen Verwitterungsform — theoretisch betrachtet — mit Ausnahme des Stickstoffes alle Pflanzennährstoffe in genügender Menge, um den Ansprüchen einer Vegetation zu genügen; seine physikalischen Eigenschaften müssen außerordentlich günstig liegen, er stellt in diesem theoretischen Zustande das idealste Substrat für die Pflanze dar. Der Boden bleibt jedoch nicht so, sein Gefüge wird durch Ernteentnahme, Verwitterung, Auswaschung stark verändert, er erleidet durch Basenentzug eine Dispersitätsänderung, d. h. seine Struktur und auch seine chemische Zusammensetzung wird eine andere. Auch Düngung und Bodenbearbeitung wirken ganz erheblich auf das innere Gefüge des Bodens ein.

Wichtig ist nun, daß die einzelnen Salze sich in bezug auf die Dispersitätsänderung recht verschieden verhalten. H. Schulze fand, daß die Wertigkeit der fällenden Ionen einen bestimmenden Einfluß auf die Dispersitätsänderungen eines kolloiden Systems hat; die koagulierende Wirkung eines einwertigen Ions verhält sich zu der eines zweiwertigen und dreiwertigen rd. wie 1:17,5:350. Auf unsere Böden übertragen würde es heißen, daß die gleiche Zerteilungsänderung, die z. B. durch Kaliumchlorid in m -, $m/_{10}$ - und $m/_{100}$ -Lösung herbeigeführt wird — wobei m molare Konzentration bedeutet —, durch ein lösliches Kalksalz mit dem gleichen Anion — also von CaCl_2 — schon in $m/_{17,5}$ - und $m/_{175}$ - und $m/_{1750}$ -Lösung verursacht würde.

Diese Angaben können nach unseren neuen Forschungen nur noch bedingte Gültigkeit beanspruchen, denn der Schwellenwert der Koagulation bei austauschfähigen Tönen ist weitestgehend von der Komplexbelegung abhängig. Es ist nicht gleichgültig, ob z. B. der Ton hier mit den einwertigen Kationen Natrium oder Kalium belegt ist. Im Falle des Natriums ist die Aufteilungsmöglichkeit auf Grund seiner erheblich höheren Hydratation wesentlich größer als die des Kaliums. Es hat dieses insofern eine Bedeutung, als das Natrium fast ausschließlich die Dichtschlammung des Bodens hervorruft. Wir treffen das Natrium vor allem auf sog. Salz- und Sikkböden, die sehr oft eine derartige Verschlammung aufweisen, daß das Pflanzenwachstum auf ihnen völlig zum Stillstande kommt. Diese sog. Natriumverschlammung bildet gerade in der heutigen Zeit auch eine wichtige Problemstellung bei der Abwässerableitung der großen Städte, die ihr Wasser auf Rieselfeldern reinigen. Bei schwereren Böden kann hier sehr leicht völlige Dichtschlammung und ein Unbrauchbarwerden der Rieselfelder eintreten. Da andererseits Kalium, Calcium und Magnesium die gleiche Bindungsfähigkeit im Tonsystem haben und auch auf Grund ihrer Hydratation ungefähr gleiche Quellfähigkeit besitzen, haben wir hierin ein Mittel, Meliorationsmaßnahmen in chemischer Richtung durchführen zu können.

Nach unseren jetzigen Untersuchungen ist eine Dichtschlammung von Böden durch Kalium nicht möglich. Es werden sich Kaliumsalze entgegen den bisherigen Anschauungen also nicht nur als Dünge-, sondern auch als Meliorationsmittel verwenden lassen, wodurch dann ein doppelter Effekt erzielt werden kann. Hier können wir leider bisher nur qualitative Angaben machen. In einer späteren Veröffentlichung behalten wir uns vor, auf die quantitative Seite dieses Problems näher einzugehen.

Der Landwirt macht sich die hier geschilderten Vorgänge schon lange zunutze bei der Verwendung des Kalkes zur physikalischen Bodenverbesserung. Durch einfachen Austausch tritt nämlich Kalk aus der Bodenlösung in das Tonsystem ein, verdrängt stark hydratisierende Ionen, setzt die Quellfähigkeit der Einzelteilchen zurück und bringt dadurch Lufträume zwischen das System. Soweit die sogenannten Koagulationsvorgänge.

Bekannt ist ferner das gerade Gegenteil: die Dichtschlammung, die durch Platzregen oder Schneeschmelze vor allem bei Böden auftritt, die nicht umgebrochen wurden. Der Boden schlammte in unseren Klimaten dicht, er wird oft hart wie eine Tenne. Dabei ist das Dichtschlamm nur zu einem geringen Teil auf die rein mechanische Wirkung des herabfallenden Wassers zurückzuführen, die Hauptschädigung wird physikalisch durch Auswaschen von Salzen herbeigeführt. Die vorher durch die Salze in Zusammenflockung und in Krümelstruktur gehaltenen Anteile — vor allem die höher dispersen Anteile des Tones — gehen aus der koagulierten Form in die Einzelzerteilung zurück und machen den Boden dicht, so daß der Landwirt ihn nur noch schwer bearbeiten kann. Zwar helfen hier manchmal rein natürliche Vorgänge dem Übel ab. So ist z. B. der Frost von außerordentlichem Vorteil für die Krümelstruktur. Durch Ausfrieren des umgebrochenen Landes findet in den Bodenlösungen Abscheidung von reinem Wasser als Eis statt, und es tritt dadurch eine zeitweilige ganz erhebliche Anreicherung an Elektrolyten auf, die unter gewöhnlichen Verhältnissen nie erreicht würde. Praktisch macht der Landwirt durch die sog. Brache von dieser reinen Erfahrungstatsache schon seit Jahrhunderten Gebrauch. Sie ist aber nur dann von durchgreifendem Erfolg, wenn genügend Elektrolyte in dem Ackerboden vorhanden sind. Wo dies nicht der Fall ist, muß Ersatz an Elektrolyten geschaffen werden, die vor allem durch künstliche Düngung und durch Kalkung dem Boden zugeführt werden müssen.

Unsere landwirtschaftlichen Kulturmaßnahmen bezwecken nun zum Teil, daß diese wichtigen Bestandteile dem Boden erhalten bleiben, einmal weil sie Nährstofflieferanten sind, dann aber auch, weil sie eine günstige Bodenstruktur unterstützen. Auch Zufuhr von Stallmist und Gründünger fördert die physikalische Struktur eines Bodens. Die biologischen Umsetzungen im organischen Dünger liefern reichlich Kohlensäure, die u. a. die zweiwertigen Kationen, vor allem den Kalk, zu doppeltkohlensaurem Kalk umwandelt, der von sämtlichen Kalkverbindungen als die allein auf die Bodenstruktur wirksame Kalkverbindung angesehen werden muß.

Bisher ist der Boden als eine völlig mineralische Materie betrachtet worden, aber mit der Düngung mit Stallmist oder Gründünger kommt noch ein Bestandteil hinzu, der die inneren Vorgänge im Boden noch komplizierter gestaltet: die sog. Humussubstanz. Unter diesem Begriff verbirgt sich eine ganze Anzahl organischer Substanzen. Man versuchte früher, den Humus als eine einheitliche organische Grundsubstanz zu deuten, und auch heute treten hier und da diese Bestrebungen wieder auf. Für uns ist aber bei der Betrachtung dieses Stoffes nur wichtig, daß er zum Teil außerordentlich stark die Wasser- und Luftverhältnisse im Boden zu verbessern in der Lage ist, und daß er durch Zersetzung Kohlensäure bildet, die weitgehend Einfluß auf die Austauschvorgänge im Boden ausübt, andererseits ist die Humussubstanz auch als Nährstofflieferant für die Mikroflora des Bodens von Wichtigkeit.

Jeder Landwirt weiß, daß er seinen Acker durch eine Stallmistgabe lockert, und er weiß weiter, daß durch Zufuhr von Waldstreu oft gerade das Gegenteil eintreten kann, wenn nicht eine geeignete Bodenbearbeitung und Fruchtfolge hier Hand in Hand mit den Betriebsmaßnahmen der organischen Düngung geht.

Bei der Betrachtung der praktischen Maßnahmen des Landwirtes sei die Fruchtfolge Rüben, Winterweizen, Klee, Winterroggen und Hafer zugrunde gelegt. Diese fünfjährige Fruchtfolge entzieht, wie die Aschenanalysen zeigen, bei Normalernten dem Acker pro Hektar etwa 300 kg N, 480 kg K_2O , 300 kg CaO und 200 kg P_2O_5 . Durch unsere

modernen Bodenanalysen sind wir einigermaßen in der Lage, das Nährstoffkapital und die Bodenzusammensetzung zu studieren. Weiter gibt das Kunstdüngerregister des buchführenden Landwirts Aufschluß über die Mengen an Nährstoff, die alljährlich in Form von Stallmist und Kunstdünger dem Acker wieder zugeführt werden. Aus diesen Daten lassen sich dann rechnerisch Näherungswerte ermitteln, die sehr gute Anhaltspunkte für die Düngemaßnahmen des Landwirts ergeben. Aber leider gibt es nur wenige fortschrittliche Landwirte, die nach diesen Gesichtspunkten die Nährstoffbilanz ihres Gutes regulieren. Meistens wird rein rezeptmäßig verfahren und dadurch einseitig das Nährstoffkapital des Bodens angegriffen. Hierdurch entstehen durch Verschiebung des chemischen Gleichgewichts ganz erhebliche Bodenschädigungen, die Dichtschlammung und Bodenversauerung zur Folge haben.

Wie werden nun Düngung und Bodenbearbeitung in einem gut geleiteten Betriebe durchgeführt? Nach der Ernte sehen wir sofort den Landwirt mit dem Schälpflug auf dem Acker. Nur ganz flach werden die Stoppeln umgeworfen; hinter dem Schälpflug folgt die Egge. Diese Maßnahmen zeitigen eine ganz erhebliche Anzahl von Folgeerscheinungen. Durch die Ernte und Auswaschung während der Vegetationsperiode sind dem Boden Nährstoffe entzogen, die das kolloidale Gefüge des Bodens weitgehend nach der Seite der hohen Dispersion verschieben können. Durch die Arbeit des Schälpfluges und der Egge werden die zusammengeballten Bodenkomplexe mechanisch zerkleinert und die Elektrolyte nachhaltig mobilisiert. Das fast erstorbene Bakterienleben wird wieder zu neuer Tätigkeit angereizt und beginnt wieder Kohlensäure zu bilden, die dann wiederum den Kalk zu Calciumbicarbonat umsetzt, das seinerseits auf Grund seiner starken Koagulationswirkung dem Boden eine krümelige Struktur, die sog. „Gare“ verleiht. Auf der anderen Seite werden durch Schälpflug und Egge die Bodencapillaren durchbrochen und Lufträume in das Bodengefüge eingelagert, die einer weiteren Wasserverdunstung entgegenarbeiten. Auch wird die Unkrautbekämpfung weitestgehend gefördert.

Diese Bodenbearbeitung genügt jedoch für die Bestellung noch nicht, sondern nach etwa 4 bis 6 Wochen bearbeitet der Landwirt mit einem anderen Pflug seinen Acker bis zu 30 cm und tiefer, dadurch sollen auch die tieferen Schichten mechanisch zerkleinert und in Garezustand versetzt werden. Die Oberkrume hat stets den größten Anteil an wasserlöslichen Salzen, weil das Wasser, und dadurch auch die Salze, hauptsächlich mit Hilfe der Capillartätigkeit nach oben geführt werden; nur relativ geringe Mengen an Wasser verlassen den Acker durch die Drainage. Die oberen Bodenschichten müssen daher, auf Grund ihres größeren Anteils an koagulierenden Elektrolyten, auch die beste Bodenstruktur aufweisen, die vor allem durch ihr lockeres Gefüge der Wasserverdunstung nachhaltig entgegenarbeitet. Dadurch werden andererseits natürlich auch die tieferen Schichten davor bewahrt, daß ihnen größere Mengen an Salzen entzogen werden, die eine Dispergierung des Bodens zur Folge haben würden.

Wie sieht es nun aber im allgemeinen mit dem Tiefpflügen in der landwirtschaftlichen Praxis aus?

Der durch Schälkultur und Eggen in Krümelstruktur gebrachte Boden wird oft mittels eines Schälbrettes am Pflug in die Furche geworfen und von den Erdmassen, die das Streichblech umlegt, völlig verdeckt. Durch diese Maßnahme wird der dichtere Untergrund zur Oberkrume und die lockere Oberschicht zum Untergrund. Die Folge davon ist sofortige Dichtschlammung, starke Wasserverdunstung und teilweise Zerstörung des Bakterienlebens.

Um diesem Übel abzuweichen, ist man in der Neuzeit dazu übergegangen, das Schälbrett am Pflug fortzulassen und das Streichbrett ganz erheblich auszusparen. Nach Versuchen von Römer, Halle, mit diesem neuzeitlichen Bodengerät sollen 70% der bewegten Bodenanteile der Oberkrume in ihrer Lagerung bleiben und nur 30% nach unten wandern. Es ist dieses sicher schon ein sehr guter Erfolg, aber trotzdem muß es das Ziel der landwirtschaftlichen Maschinenindustrie sein, ein einfaches Gerät zu konstruieren, das den Boden bei der Bearbeitung in gleicher Lage beläßt. Zwar leistet hier die Ackerfräse sehr gute Arbeit, aber leider konnte sie sich bis heute noch nicht allgemein einführen, weil ihre Rentabilität vorläufig noch an dem sehr hohen Anschaffungspreise scheitert.

Oberstes Gebot für die Bodenbearbeitung ist also die Schaffung der Gare; sie gewährleistet dann ohne weiteres günstigen Wasserhaushalt und optimales Bakterienleben.

Die landwirtschaftlichen Maßnahmen bestehen nun aber nicht nur in der Bodenbearbeitung, sondern auch in der Düngung. Unter Düngung verstehen wir die Ersatznährstoffe, die dem Boden von Jahr zu Jahr wieder zugeführt werden müssen, da sie dem Boden von Jahr zu Jahr entzogen werden; es handelt sich hier um Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Eisen, Magnesium, Calcium, Phosphor, Kalium, Chlor und Schwefel. Sobald nur eines dieser Elemente fehlt, kann keine Vegetation stattfinden, trotzdem denkt aber kein Landwirt daran, seine Düngung auf alle angeführten Nährstoffe auszuweiten, weil die Natur, bis auf vier Ausnahmen, der Vegetation eigentlich reichlich genug davon zur Verfügung stellt. Für die Düngung selbst bleiben nur Stickstoff, Phosphorsäure, Kali und Kalk übrig.

Bei ihrer Anwendung als Düngemittel wird nun leider recht oft schematisch verfahren (einseitige Düngung), und hier liegt daher meist auch eine große Gefahr, die sich nicht leicht äußerlich kenntlich macht, sondern im Laufe der Jahre zu allen möglichen Bodenkrankheiten Anlaß gibt.

Die künstlichen Düngemittel sind anorganische Verbindungen, die nach rein physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten reagieren und, auf den Boden ausgestreut, entweder zerteilend oder zusammenballend auf seine Struktur wirken. Ihre Kationen treten in Umtausch mit den Kationen der Sorptionskomplexe, der Regen wäscht die freien Salzlösungen zum Teil aus, und auch die auf dem Boden wachsende Pflanze nimmt einen Teil auf. So findet im Boden eine dauernde Veränderung des Gleichgewichtes statt, und damit ist ein dauernder Wechsel der Struktur verbunden, der sehr schädlich in Erscheinung tritt, wenn größere Basenverarmung erfolgt ist. Diese kann schließlich sogar zu einer Versauerung des Bodens führen.

Besonders für die humiden Klimate hat die Bodensäure großes praktisches Interesse.

Die Anschauungen über die Erklärung der Bodensäure gehen noch stark auseinander. Kappen unterscheidet vier Aziditätsformen: die sog. aktive Azidität, die Neutralsalzzerersetzung, die hydrolytische Azidität und die Austauschazidität. Genau genommen besteht zwischen der hydrolytischen und der Austauschazidität eigentlich kein Unterschied, denn die hydrolytische Azidität schließt die Austauschazidität praktisch mit ein. Der Vorgang der Bodenversauerung ist folgender: Durch Austausch von H-Ionen gegen Kationen des Bodenkomplexes verarmt der Boden nach und nach an Basen. Sobald ein Neutralsalz, z. B. KCl, in Lösung auf einen derartigen Bodenkomplex einwirkt, tauscht Aluminium gegen Kalium aus, und in der Bodenlösung erscheint das hydrolytisch gespaltene Aluminiumchlorid, das dann seinerseits dem Boden

den Aziditätsgrad verleiht. *Kappen* hat in seinen ersten Arbeiten auch diese Ansicht eindeutig vertreten und den Aluminiumaustausch als einen primären Vorgang gedeutet. In seinen späteren Arbeiten vertritt aber *Kappen* den Standpunkt, daß das Kalium gegen die Wasserstoffionen des Komplexes ausgetauscht wird und erst sekundäre Lösung von Aluminium auftritt. Unsere noch nicht veröffentlichten Arbeiten weisen darauf hin, daß wir es bei diesem Vorgang mit einem primären Austausch des Aluminiums gegen Kalium zu tun haben und daß Wasserstoff so gut wie kaum gegen Neutralsalze austauschbar ist. Soweit die Austauschazidität.

Ganz anders dagegen liegt der Wasserstoffaustausch gegen hydrolytisch gespaltene Salze, wie z. B. gegen das Natriumacetat. Bei diesem Vorgang verläuft die Reaktion derart, daß das Natrium des Natriumacetates sich sowohl an Stelle der H-Ionen wie auch an Stelle des Aluminiums im Bodenkomplex anlagert. Die übrigbleibende freie Essigsäure + H-Ionen des hydrolytisch gespaltenen Aluminiumacetates geben dann als Summe die hydrolytische Azidität an. Wie *Trénel* und *Allen*³⁾ nachgewiesen haben, ist nun das Auftreten der freien H-Ionen in den meistens im Boden anzutreffenden p_H -Bereichen nicht die primär schädigende Ursache der Wachstumsbeeinträchtigung, sondern das Auftreten der freien Aluminium-Ionen ist das Gefahrenmoment für die Pflanze, weil sie eine toxische Wirkung auf den Pflanzenorganismus ausüben. In welcher Richtung diese toxische Wirkung verläuft, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Mit diesen Feststellungen schließt sich der Kreis der physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten.

³⁾ Die physiologische Bedeutung der mineralischen Bodenazidität, diese Ztschr. 47, 813 [1934].

Der methodische Teil der hier vertretenen Anschauungen ist schon vor längerer Zeit in umfangreichen Veröffentlichungen auseinandergesetzt worden. Hier sollte nur einmal versucht werden, methodische und praktische Anwendung in einem kurzen Abriß aufzuzeigen, um auch den Praktiker mit der hier vertretenen Arbeitsrichtung vertraut zu machen. Der von uns beschrittene Weg in der Bodenkunde soll dazu dienen, uns frei zu machen von jeder Empirie, um quantitative Rückschlüsse für die Lösungs- und Austauschvorgänge, die allein für das gedeihliche Wachstum der Pflanzen maßgebend sind, ziehen zu können. Wir sind uns darüber im klaren, daß noch mancherlei methodische Schwierigkeiten zu überwinden sind, bevor das Endziel der quantitativen Beurteilung der Vorgänge im Boden erreicht ist. Soviel können wir aber schon heute sagen, daß der hier gezeigte Weg folgerichtig zum Endziel führen muß, und daß wir heute schon in schwierigen Fällen bei Meliorations-, Düngungs- und Bodenbearbeitungsmaßnahmen dem Landwirt Hinweise geben können, die ihn in die Lage versetzen, ohne kostspielige Tastversuche erfolgreiche Umstellungen in seinem Betriebe vorzunehmen.

[A. 26.]

Schrifttum.

Vageler, Kationen- und Wasserhaushalt, Berlin 1932. — *Vageler* u. *Allen*, Z. Pflanzenernährg., Düng., Bodenkunde, Abt. A, 21, 22, 23, 24, 29, a. m. O. — *Vageler* u. *Allen*, Ernährg. d. Pflanze 1933. — *Endell* u. *Vageler*, Ber. dtsch. keram. Ges. 13, 377 [1932]. — *Endell*, *Hofmann* u. *Wilm*, ebenda 14, 407 [1933]; diese Ztschr. 47, 539 [1934]; Sprechsaal Keramik, Glas, Email 1934, Nr. 20—22. — *Endell* u. *Hofmann*, Ber. dtsch. keram. Ges. 15, 480 [1934]. — *Wiegner*, Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung, Dresden 1926. — *Kelley*, *Dore* u. *Brown*, Soil Science 31, 25 [1931]. — *Kappen*, Die Bodenazidität, Berlin. — *Allen*, Landwirtschaftl. Versuchsstationen Bd. 115, H. 3/6.

Analytisch-technische Untersuchungen

Beiträge zum Arsennachweis nach Marsh-Liebig.

Von Prof. Dr. GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. 2. Februar 1935.)

(Aus der chemischen Abteilung des Instituts Robert Koch, Berlin.)

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt (6), wie man mehrere Versuchsfehler des bis dahin üblichen *Marsh*-schen Verfahrens vermeiden und dadurch die Zuverlässigkeit und die Empfindlichkeit so weit steigern kann, daß sich noch 10^{-7} g Arsen mit Sicherheit nachweisen lassen. Nachdem somit der *Marsh*sche Apparat, den *F. A. Flückiger* bereits in die Rumpelkammer verwiesen hatte (1), wieder brauchbar geworden war, gelang es *O. Billeter*, durch Verkleinerung der ganzen Apparatur und entsprechende weitere Maßnahmen, die Nachweisgrenze noch um eine Dezimale (13), dann noch um eine zweite Dezimale, bis auf 10^{-9} g Arsen weiter hinauszuschieben (18). Durch Vereinigung der *Bettendorff*schen Reaktion ($\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$) mit dem *Marsh-Liebig*-Verfahren konnte *H. Scheucher* die (infolge zu feiner Verteilung) unsichtbaren Arsenspiegel als solche noch sichtbar machen und dadurch die Empfindlichkeit bis zu $2 \cdot 10^{-8}$ g As steigern (15).

In den drei Jahrzehnten seit Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung war es in erster Linie mein Bestreben, die vorbereitenden Maßnahmen für die Abscheidung des Arsens und das eigentliche Nachweisverfahren noch zu verbessern, ohne die Einfachheit der erforderlichen Gerätschaften zu ändern. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit über 10^{-7} g As hinaus scheint für die meisten Zwecke nicht erforderlich zu sein. Schon in der Gegend

von 10^{-6} g beginnt, nicht nur für Arsen, eine Gefahrenzone, in der sich verschiedene Forscher in den letzten Jahren nicht ganz ungestraft versucht haben, so daß man fast von einer Tragödie der sechsten Dezimale sprechen könnte. Es ist im allgemeinen leichter, wenn man ein hochempfindliches Nachweisverfahren benutzt, überall kleine Arsenspuren zu finden, als nichts zu finden. Die eigentliche Aufgabe eines zuverlässigen und erfahrenen Analytikers besteht aber darin, die Herkunft von tatsächlich gefundenem Arsen einwandfrei nachzuweisen.

In der vorliegenden Abhandlung geht es nur um den Nachweis kleinster Arsenmengen, wie sie bei physiologischen Untersuchungen in Betracht kommen, d. h. um Mengen in der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-7} g, also um hundertstel bis zehntausendstel Milligramm. Das ist ein Gebiet, das jenseits des Bereichs der gewöhnlichen Toxikologie liegt.

Die Bemerkungen zum Arsennachweis nach *Marsh-Liebig* auf Grund meiner inzwischen gesammelten Erfahrungen sind in folgende Abschnitte eingeteilt:

- I. Arsenfreie Chemikalien und Gerätschaften.
- II. Zerstörung der organischen Stoffe.
- III. Fällung des Arsens.
- IV. Änderungen am *Marsh-Liebig*-Apparat.
- V. Ausführung des Arsennachweises.