

PRG 2
27.01

COMPTES RENDUS DE LA DEUXIÈME
COMMISSION DE L'ASSOCIATION INTER-
NATIONALE DE LA SCIENCE DU SOL

TRANSACTIONS OF THE SECOND
COMMISSION OF THE INTERNA-
TIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE

VERHANDLUNGEN DER ZWEITEN
KOMMISSION DER INTERNATIONALEN
BODENKUNDLICHEN GESELLSCHAFT

RENDICONTI DELLA SECONDA COM-
MISSIONE DELLA SOCIETÀ INTERNA-
ZIONALE DELLA SCIENZA DEL SUOLO

COMUNICACIONES DE LA SEGUNDA
COMISIÓN DE LA SOCIEDAD INTER-
NACIONAL DE LA CIENCIA DEL SUELO

GRONINGEN
(HOLLAND)
1926

73.7

VOLUME A
VOLUME A
TEIL . . . A
VOLUME A
VOLUMENA

15N 1060 A



Prof. Dr. E. RAMANN
† am 19. Januar 1926.



Dr. JACOB G. LIPMAN.



Prof. Dr. ALEXIUS A. J. VON SIGMOND.



Prof. Dr. F. SCHUCHT.

Groningen, Holland, February 1st, 1926.

PREFACE.

My thanks are due to all those who have rendered possible the appearance of the Transactions of the Groningen Meeting, April 1926, Volume A, and especially to the many colleagues who have complied with the Committee's request to send in papers. I have particularly to thank Mr. H. J. Page of Rothamsted, for so kindly letting me have a resumé of the very important work of our Russian colleague Prof. Gedroiz, which will be new to most of us.

A word of thanks is also due to the Society "Het Proefstation voor de Javasuikerindustrie", Soerabaja, Java, for bearing the very considerable expense of publishing these Transactions.

The holding of our meeting was also facilitated by support received from other quarters, and which will be acknowledged later, in April.

Finally my thanks are due to Dr. Jac. van der Spek, Groningen, who once again looked over the proofs and revisions after their correction by the respective writers.

I have taken the liberty of including in these Transactions the portraits of four of our colleagues, and hope that this will meet with approval, more especially in the case of our honorary member Professor Dr. E. Ramann, who died on Tuesday, January 19 th.. We lose in him an eminent worker for Soil Science and a valued and beloved member of our Society.

This Volume A will be sent to all members of the Society of Soil Science, whilst a limited number will be reserved for new members. It will not be obtainable through booksellers, but will willingly be forwarded, on request, to Editors of scientific periodicals for review.

If funds allow, it is intended to publish, in a second Volume B, the proceedings (discussions, conclusions, proposals) of the Groningen Meeting for distribution amongst the members.

D. J. HISSINK.

INHALTSVERZEICHNIS.

CONTENTS.

TABLE DES MATIERES.

Preface by D. J. Hissink

Association Internationale de la Science du Sol	} 1-3
International Society of Soil Science	
Internationale Bodenkundliche Gesellschaft	
Società Internazionale della Scienza del Suolo	
Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo	
Deuxième Commission Internationale	} 4
Second International Commission	
Zweite Internationale Kommission	
Ila Commissione Internazionale	
II Comision Internacional	
Zirkulare, Circulars, Circulaires	5-13
Zur Frage der Bestimmung und Bewertung der Boden- azidität von Prof. Dr. O. Lemmermann, Berlin, Deutschland	14-17
Soil acidity by S. D. Conner, Lafayette, Indiana, U. S. A.	18-21
Emploi de l'électrode à quinhydrone pour la détermination du pH des sols par M. M. Ch. Brioux et J. Pien, Rouen, France	22-24
Valeur du fer dans les silicates zéolithiques à la réaction du sol par le Dr. Ladislav Smolík, Brno, Tchécoslo- vaquie	25-28
Die pH Bestimmung des Bodens nach der Biilmann'schen Chinhydrone-methode von Dr. D. J. Hissink und Dr. Jac. van der Spek, Groningen, Holland	29-40

Soil acidity. Statements by Dr. O. Arrhenius, Stockholm, Sweden	41- 42
The action of non-diffusible ions in soil phenomena by Prof. Dr. N. M. Comber, University of Leeds, England	43- 45
Die Bodenazidität und die Pflanzenreaktion von Prof. Dr. Eilh. Alfred Mitscherlich, Königsberg i. Pr., Deutschland	46- 47
Untersuchungen über die Bodenreaktion in Finnland von Dr. Widar Brenner, Helsingfors, Finnland	48- 54
Einige vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der austauschfähigen Kationen, Sättigungszustand und Aziditätsverhältnisse im Boden von Prof. Dr. Alexius A. J. von 'Sigmond, Budapest, Ungarn .	55- 71
Ueber Titrationskurven von Humusböden von Dr. D. J. Hissink und Dr. Jac. van der Spek, Groningen, Holland	72- 93
On the quantitative determination of the lime requirement of the soil by Harald R. Christensen and S. Tovborg Jensen, Lyngby, Denmark	94-115
Ueber die kwantitative Bestimmung der Kalkbedürftigkeit der Humus-Sandböden von J. Hudig, Groningen, Holland	116-125
The effect of regulated treatment with hydrochloric acid upon the "lime-requirement" of a mineral subsoil by G. Milne, University of Leeds, England	126-133
The reaction between soils and hydroxide solutions by S. J. Saint, University of Leeds, England	134-148
Beobachtungen über den Zusammenhang von Bodenreaktion und Pflanzenenertrag von Dr. Ludwig von Kreybig, Cserhát-surány, Ungarn	149-152
Untersuchungen über die Feststellung des Kalkbedürfnisses braunschweigischer Böden von Dr. A. Gehring, A. Peggau und O. Wehrmann, Braunschweig, Deutschland	153-169

42	The characterization of the soil on the basis of its absorbing complex by G. W. Robinson, M. A., University College of North Wales, Bangor, England	170-173
45	What happens to the lime when soil is limed? by Dr. D. J. Hissink, Groningen, Holland	174-192
	Zusammenfassung	192
47	Résumé	194
54	The relation between the values pH, V and S(humus) of some humus soils. S(humus) and V of these soils with pH = 7. The equivalent weight of the humussubstance by Dr. D. J. Hissink, Groningen, Holland	198-204
	Zusammenfassung	205
71	Résumé	206
93	The investigations of K. K. Gedroiz on base exchange and absorption. A resumé by H. J. Page, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, England	207-231
115	The nature of soil acidity by H. J. Page, Harpenden, England	232-244
125	Über Zusammenhänge zwischen der Bodenazidität und der physiologisch-sauren Reaktion der Düngemittel von Prof. Dr. H. Kappen, Bonn-Poppelsdorf, Deutschland .	245-248

ASSOCIATION INTERNATIONALE DE LA SCIENCE DU SOL.
 INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE.
 INTERNATIONALE BODENKUNDLICHE GESELLSCHAFT.
 SOCIETÀ INTERNAZIONALE DELLA SCIENZA DEL SUOLO.
 SOCIEDAD INTERNACIONAL DE LA CIENCIA DEL SUELO.

Comité d'honneur.
 Honorary Committee.
 Ehrenkomitee.
 Comitato d'onore.
 Comité de honor.

Prof. Dr. E. RAMANN †; Prof. Dr. L. CAYEUX; Prof.
 Dr. C. GLINKA; Prof. Ir. JOSEF KOPECKÝ; Sir JOHN
 RUSSELL; Prof. Dr. WINOGRADSKY.

Présidence.
 Executive Committee.
 Vorstand.
 Presidenza.
 Presidencia.

Président	}	Dr. JACOB G. LIPMAN, New Brunswick, N. J., U.S.A.
President		
Erster Vorsitzender		
Presidente		
Presidente		

Président adjoint	}	Dr. D. J. HISSINK, Groningen (Holland).
Acting President		
Stellvertretender erster Vorsitzender		
Sostituto Presidente		
Presidente Accidental		

Vice-Présidents	}	Prof. Dr. G. DE ANGELIS D'OSSAT, Roma. Dr. BENJ. FROSTERUS, Helsinki.
Vice-Presidents		
Zweite Vorsitzende		
Vice-Presidenti		
Vice-Presidentes		

Représentant de l'Institut International d'Agriculture à Rome	} F. BILBAO Y SEVILLA. Délégué de l'Espagne au Comité Permanent de l'I. I. A. ; Spanish Delegate to the Permanent Committee of the I. I. A. ; Spanischer Delegierter am Int. Landwirtschafts-Institut; Delegato della Spagna nel Comitato Permanente dell' I. I. A. ; Delegado de España en su Comité Permanente del I. I. A.
Representative of the International Institute of Agriculture in Rome	
Vertreter des Internationalen Landwirtschafts-Institutes in Rom	
Rappresentante dell' Istituto Internazionale di Agricoltura in Roma	
Representante del Instituto Internacional de Agricultura en Roma	

Secrétaire-Général	} Dr. D. J. HISSINK Groningen (Holland) Herman Colleniusstraat no. 25.
General Secretary	
General-Sekretär	
Segretario Generale	
Secretario General	

Rédacteur des Comptes rendus de l'Association	} Prof. Dr. F. SCHUCHT, Berlin - Wilmersdorf, Güntzelstrasse 59.
Editor of the Proceedings of the Society	
Schriftleiter der Mitteilungen der Gesellschaft	
Redattore dei Rendiconti della Società	
Redactor de las Comunicaciones de la Sociedad	

Bibliothécaire	} Dr. G. A. R. BORGHESANI, Istituto Internazionale di Agricoltura, Villa Umberto I Roma, Italia.
Librarian	
Bibliothekar	
Bibliotecario	
Bibliotecario	

Conseil de la Présidence Générale
 General Committee
 Erweiterter Vorstand
 Comitato Generale
 Comité General

Prof. Dr. ANDRÉ; Prof. Dr. ASO; Dr. CHRISTENSEN;
 Prof. Dr. HESSELMANN; Dr. MIKLASZEWSKI; Prof. NO-
 VARESE; Dr. NOVAK; Prof. Dr. VON 'SIGMOND; Prof.
 Dr. STOKLASA; Prof. Dr. MITSCHERLICH; Prof. MARBUT;
 Ir. GIRSBERGER.

DEUXIEME COMMISSION INTERNATIONALE
pour l'étude de la chimie du sol.

SECOND INTERNATIONAL COMMISSION
for the Study of Soil Chemistry.

ZWEITE INTERNATIONALE KOMMISSION
für die chemische Bodenuntersuchung.

Ila COMMISSIONE INTERNAZIONALE
per lo studio delle proprietà chimiche del terreno.

II COMISION INTERNACIONAL
para el estudio quimico del suelo.

Président
President
Vorsitzender
Presidente
Presidente

Prof. Dr. ALEXIUS A. J. DE 'SIGMOND,
Budapest.

Vice-Présidents
Vice-Presidents
Zweite Vorsitzende
Vice-Presidenti
Vice-Presidentes

Dr. B. AARNIO, Helsinki.
Prof. Dr. M. M. MAC COOL,
East Lansing, Michigan.
Prof. Dr. K. A. VESTERBERG, Stockholm.
Prof. Dr. GEORG WIEGNER, Zürich.

Secrétaires
Secretaries
Sekretäre
Segretari
Secretarios

Prof. Dr. ROBERT BALLENEGGER, Budapest.
Prof. Dr. NORMAN M. COMBER, Leeds.
Prof. Dr. TH. SAIDEL, Bucuresti.
Dr. E. SCHERF, Budapest.
Dr. E. TRUOG, Winconsin, U.S.A.

ZWEITE INTERNATIONALE KOMMISSION
(Kommission für die chemische Bodenanalyse)

*An die Mitglieder der
Internationalen Bodenkundlichen (Pedologischen)
Gesellschaft.*

BUDAPEST (Ungarn)	} Mai 1925.
LEEDS (England)	
LYNGBY (Dänemark)	
GRONINGEN (Holland)	

Sehr geehrter Herr Kollege!

JD, In den während der vierten Internationalen Bodenkundlichen Konferenz (Rom, Mai 1924) abgehaltenen Sitzungen der Kommission für die chemische Bodenanalyse haben insbesondere die folgenden Fragen grosses Interesse hervorgerufen:

die Bodenazidität und

die Bodenadsorption (austauschfähige Basen, Sättigungszustand, u. s. w.).

Die Leitung des weiteren Studiums dieser Fragen wurde Herrn Dr. H. R. Christensen und Herrn Dr. D. J. Hissink übertragen.

Als Vorbereitung zu dem Ersten Bodenkundlichen Kongress, der im Mai 1927 in Amerika abgehalten werden soll, scheint eine ausführliche Vorbesprechung dieser Fragen in einer Sitzung der zweiten Kommission empfehlenswert. Zu diesem Zweck haben sich die Unterzeichneten zu einem Vorbereitungsausschuss zusammengetan und beschlossen, diese Sitzung der zweiten Kommission im Frühjahr 1926 (ungefähr April—Mai) in Groningen abzuhalten. Der Ausschuss plant folgendes für die Sitzung:

Die Mitglieder der Gesellschaft, welche an den obengenannten Fragen Interesse haben, werden gebeten, Ihre diesbezüglichen Ansichten in möglichst kurzer Form bis spätestens 1. Nov. 1925 Herrn Dr. D. J. Hissink mitzuteilen. Die Aufsätze sollen in 2 Exemplaren in Maschinenschrift in deutscher, englischer oder

französischer Sprache eingesandt werden. Es besteht die Absicht, die Aufsätze in der Reihenfolge ihres Eingangs drucken zu lassen. Die Sitzung in Groningen wird sich mit der Diskussion dieser Aufsätze befassen.

Ausserdem werden die Mitglieder gebeten, gleichzeitig, jedenfalls bis spätestens 1. Nov. 1925, mitzuteilen, ob sie die Absicht haben, wenn es ihnen möglich ist, an der Sitzung in Groningen im Frühjahr 1926 teilzunehmen, und welche Zeit ihnen am meisten genehm sei, entweder Anfang April (Osterferien), zweite Hälfte April, Anfang Mai oder Ende Mai. Selbstverständlich ist diese Mitteilung nur eine vorläufige, und erst Anfang des Jahres 1926 wird um definitiven Bescheid in dieser Hinsicht gebeten werden.

Obwohl hauptsächlich diejenigen Mitglieder, welche sich für das physikalische und chemische Bodenstudium interessieren, an der Vorbereitung und Aussprache der Sitzung teilnehmen werden, hat es unser Ausschuss für richtig gehalten, dieses Rundschreiben den 500 Mitgliedern unserer Gesellschaft zuzusenden, und des weiteren auch noch an Herren Kollegen, die zwar noch nicht Mitglieder unserer Gesellschaft sind, die aber als Mitglieder in Frage kommen. Wir hoffen, dass das ein Ansporn für sie sein wird, sich uns anzuschliessen. Wir möchten aber bemerken, dass nur Mitglieder der Gesellschaft das Recht haben, Aufsätze einzuschicken und an der Sitzung teilzunehmen.

In der Hoffnung, bald von Ihnen zu hören, zeichnen wir mit vorzüglicher Hochachtung,

Prof. Dr. ALEXIUS A. J. VON 'SIGMOND,
Budapest.

Prof. Dr. N. M. COMBER, Leeds.

Dr. H. R. CHRISTENSEN, Lyngby.

Dr. D. J. HISSINK, Groningen, Holland,
Herman Colleniusstraat 25.

INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE (PEDOLOGY)

SECOND INTERNATIONAL COMMISSION (Commission for Chemical Soil Analysis)

*To the members of the
International Society of Soil Science (Pedology).*

BUDAPEST (Hungary) }
LEEDS (England) } May 1925.
LYNGBY (Denmark) }
GRONINGEN (Holland) }

Dear Colleague,

At the meetings of the Commission for Chemical Soil Analysis during the 4th International Conference of Soil Science (Rome, 1924) special attention was given to the following questions:

1. Soilacidity and
2. Soiladsorption (base exchange, degree of saturation, etc.).

Dr. H. R. Christensen and Dr. D. J. Hissink were charged with the further study of these questions.

As a preparation for the First International Congress which is to be held in America in May 1927, a thorough preliminary discussion of these questions at a meeting of the second commission would appear advisable. With this object the undersigned have formed a subcommittee and have decided to hold this meeting of the second commission at Groningen in the spring of 1926 (about April—May).

The subcommittee suggests the following plan:

Members of the Society who are interested in the above questions, are requested to send in to Dr. D. J. Hissink, by November 1st, 1925 at the latest, as concise a statement of their views as possible. These papers should be typewritten in duplicate either in English, French or German. It is intended to have the papers printed in the order in which they come in. The meeting at Groningen will be devoted to the discussion of these papers.

Members are further requested to state at the same time, or in any case by November 1st. 1925 at the latest, whether they intend, if possible, to attend the meeting at Groningen in the spring of 1926, and if so, whether the beginning of April (Easter Holidays), the latter part of April, the beginning or the end of May would best suit them. Should subsequent engagements make it impossible for any members to attend at the time indicated by them, they will have an opportunity of making this known in the early part of 1926, when it is intended to ask for definite information on this point.

Although it is chiefly members who are interested in the physical and chemical study of soils, who will take part in the preparation and discussions of the meeting, the subcommittee decided to send this circular to all the 500 members of the Society as well as to those of our colleagues who are not yet, but may possibly become, members. We hope that this may induce them to join the Society. We would however lay stress on the fact that it is only members who have the right to send in papers and to attend the meeting.

Hoping to hear from you, we are,

Very truly yours,

Prof. Dr. ALEXIUS A. J. VON 'SIGMOND,
Budapest.

Prof. Dr. N. M. COMBER, Leeds.

Dr. H. R. CHRISTENSEN, Lyngby.

Dr. D. J. HISSINK, Groningen, Holland,
Herman Colleniusstraat 25.

ASSOCIATION INTERNATIONALE DE LA SCIENCE DU SOL
(PÉDOLOGIE)

DEUXIEME COMMISSION INTERNATIONALE

(Commission pour l'Etude Chimique du Sol)

*Aux membres de l'Association
Internationale de la Science du Sol (Pédologie).*

BUDAPEST (Hongrie)	} Mai 1925.
LEEDS (Angleterre)	
LYNGBY (Danemark)	
GRONINGEN (Pays-Bas)	

Monsieur et cher Collègue,

Dans les assemblées de la deuxième Commission Internationale, tenues à la Quatrième Conférence Internationale de Rome (mai 1924), on a attiré plus spécialement l'attention sur les sujets suivants:

l'acidité du sol et
la capacité d'adsorption du sol (cations échangeables, capacité de saturation, etc.).

La direction de l'étude de ces questions a été donnée aux collègues les Dr. *H. R. Christensen* et Dr. *D. J. Hissink*.

Maintenant que le Premier Congrès International de la Science du Sol (Pédologie) sera tenu en Amérique en mai 1927, la deuxième Commission pensait qu'il serait désirable de discuter ces questions dans une assemblée préliminaire. Dans ce but les soussignés se sont constitués en un petit comité de préparation et ils ont décidé de tenir cette assemblée à Groningue au printemps 1926 (environ avril-mai). Ils se proposent d'établir les règlements suivants:

Les membres qui s'intéressent aux questions mentionnées ci-dessus sont invités à faire connaître aussi brièvement que possible leurs idées au Dr. *D. J. Hissink*, avant le 1er novembre 1925. Les articles doivent être rédigés en allemand, anglais ou français et écrits en duplo à la machine. C'est l'intention de

faire imprimer ces articles dans l'ordre de leur réception. L'assemblée de Groningue se consacrera à la discussion de ces articles.

En même temps — et en tout cas avant le 1er novembre 1925 — les membres sont priés de faire connaître s'ils ont l'intention de prendre part, si possible, à l'assemblée de Groningue qui aura lieu au printemps 1926, et si oui, quel époque leur convient le mieux, le commencement d'avril (vacances de Pâques), la deuxième moitié d'avril ou la première ou la deuxième moitié de mai. Il va sans dire que cette communication a un caractère tout-à-fait provisoire. C'est seulement au commencement de 1926 qu'on sera prié de fournir une réponse définitive à cet égard.

Bien entendu quoiqu'en général les membres qui s'intéressent à l'étude physique et chimique du sol, participent à la préparation de cette Assemblée et plus tard aux discussions, notre Comité a jugé utile d'envoyer cette circulaire aux 500 membres de notre Association.

De plus cette circulaire est également adressée aux collègues qui ne sont pas encore membres de notre Association, mais qui sont susceptibles de le devenir. Nous espérons que ce sera un stimulant pour eux de se joindre à nous. Nous tenons à fixer l'attention que seuls les membres de l'Association auront le droit d'envoyer des articles et de prendre part à l'Assemblée.

Dans l'attente du plaisir de vous lire, nous vous prions d'agréer, Monsieur et cher Collègue, les assurances de notre considération distinguée.

Prof. Dr. ALEXIUS A. J. VON 'SIGMOND,
Budapest.

Prof. Dr. N. M. COMBER, Leeds.

Dr. H. R. CHRISTENSEN, Lyngby.

Dr. D. J. HISSINK, Groningen, Holland,
Herman Colleniusstraat 25.

INTERNATIONALE BODENKUNDLICHE (PEDOLOGISCHE) GESELLSCHAFT

ZWEITE INTERNATIONALE KOMMISSION
(Kommission für die chemische Bodenanalyse)

*An die Mitglieder der
Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft.*

den 1. Dezember 1925.

Sehr geehrter Herr Kollege!

Bezugnehmend auf das Rundschreiben vom Mai 1925 möchten wir Ihnen mitteilen, dass die Sitzung der zweiten Kommission zur Besprechung der Bodensäure- und Bodenadsorptionsfragen in Groningen

VOM 2. APRIL BIS ZUM 6. APRIL 1926

abgehalten wird.

Die eingesandten Aufsätze werden gedruckt und an alle Mitglieder der Gesellschaft bis Anfang Februar 1926 verteilt werden. Wie Sie wissen, sollen auf der Groninger Sitzung diese Aufsätze zur Diskussion kommen und darüber Beschlüsse gefasst und Vorschläge gemacht werden für den 1. Internationalen Kongress in Washington (Mai 1927).

Diejenigen Mitglieder, die beabsichtigen, sich an der Groninger Sitzung zu beteiligen, werden gebeten, dies Dr. D. J. Hissink, Groningen (Herman Colleniusstraat 25), bis zum 15. Febr. 1926 mitzuteilen; dies betrifft auch diejenigen Mitglieder, die sich diesbezüglich schon mit Dr. Hissink in Verbindung gesetzt hatten. Das definitive Programm der Groninger Sitzung wird im März 1926 nur an diejenigen Mitglieder geschickt werden, welche ihre Absicht, die Sitzung zu besuchen, mitgeteilt haben.

Mit vorzüglicher Hochachtung

Prof. Dr. ALEXIUS A. J. VON 'SIGMOND, Budapest.

Prof. Dr. GEORG WIEGNER, Zürich.

Prof. Dr. N. M. COMBER, Leeds.

Prof. Dr. ROBERT BALLENEGGER, Budapest.

Dr. H. R. CHRISTENSEN, Lyngby.

Dr. D. J. HISSINK, Groningen (Holland).

INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE (PEDOLOGY)

SECOND INTERNATIONAL COMMISSION
(Commission for Chemical Soil Analysis)

*To the members of the
International Society of Soil Science (Pedology).*

December 1st, 1925.

Dear Colleague,

Referring to our circular of May 1925, we have to inform you that the meeting of the Second Commission for the discussion of Soil Acidity and Soil Adsorption is to be held at Groningen

FROM 2nd. APRIL TO 6th. APRIL 1926.

The papers received are now being printed and will be distributed to all members of the Society in the early part of February, 1926. As you are aware, the Groningen meeting will be devoted to the discussion of these papers and to formulating conclusions and proposals regarding them for the First International Congress at Washington (May, 1927).

Members proposing to attend the meeting at Groningen, are requested to communicate their intention to Dr. *D. J. Hissink*, Groningen (Herman Colleniusstraat 25) before 15th. February 1926; this applies also to those members who have already written to Dr. *Hissink* on the subject. The final programme of the Groningen meeting will be sent in March 1926 only to such members as make known their intention of being present.

Very truly yours

Prof. Dr. ALEXIUS A. J. VON 'SIGMOND, Budapest.

Prof. Dr. GEORG WIEGNER, Zürich.

Prof. Dr. N. M. COMBER, Leeds.

Prof. Dr. ROBERT BALLENEGGER, Budapest.

Dr. H. R. CHRISTENSEN, Lyngby.

Dr. D. J. HISSINK, Groningen (Holland).

DEUXIÈME COMMISSION INTERNATIONALE
(Commission pour l'Etude Chimique du Sol)

*Aux membres de l'Association
Internationale de la Science du Sol (Pédologie).*

Le premier décembre 1925.

Monsieur et cher Collègue,

Nous référant à notre circulaire de mai 1925, nous avons l'honneur de vous informer que l'assemblée de la deuxième Commission Internationale pour la discussion concernant l'acidité et l'adsorption du sol sera tenue à Groningue

DU 2 AVRIL AU 6 AVRIL 1926.

On est en train d'imprimer les articles reçus qui seront distribués parmi tous les membres de l'Association au commencement de février 1926. Comme vous le savez, l'assemblée de Groningue sera consacrée à la discussion de ces articles et à la fixation des conclusions et des propositions pour le prochain Congrès International de Washington (mai 1927).

Les membres qui se proposent d'assister à l'assemblée de Groningue sont priés de communiquer leur intention au Dr. D. J. Hissink, Groningen (Herman Colleniusstraat 25) avant le 15 février 1926; cela s'applique également aux membres qui ont déjà écrit au Dr. Hissink à ce sujet. Seuls les membres qui feront connaître leur désir avant le 15 février, recevront en mars 1926 le programme définitif de l'assemblée.

Nous vous prions d'agréer, Monsieur et cher Collègue, les assurances de notre considération distinguée.

Prof. Dr. ALEXIUS A. J. VON 'SIGMOND, Budapest.

Prof. Dr. GEORG WIEGNER, Zürich.

Prof. Dr. N. M. COMBER, Leeds.

Prof. Dr. ROBERT BALLENEGGER, Budapest.

Dr. H. R. CHRISTENSEN, Lyngby.

Dr. D. J. HISSINK, Groningen (Holland).

ZUR FRAGE DER BESTIMMUNG UND BEWERTUNG DER BODENAZIDITÄT

von

Dr. O. Lemmermann, Berlin.

Er scheint mir notwendig zu sein, hinsichtlich der Bestimmung der Bodenazidität eine einheitliche Bestimmungsmethode zu vereinbaren, um die von den verschiedenen Forschern gefundenen und veröffentlichten Zahlen besser vergleichen zu können als es heute der Fall ist und um, auf dieser Grundlage weiterbauend, zu einer immer besseren Charakterisierung der Böden zu gelangen. Selbstverständlich bleibt es jedem Forscher unbenommen, neben dieser „offiziellen“ Methode noch andere zu benutzen.

Eine solche einheitliche Methode muss schon heute 2 Forderungen erfüllen.

Einmal muss sie im chemischen Sinne genaue und übereinstimmende Werte liefern. Zu diesem Zwecke müssen die Einzelheiten der Ausführung genau festgelegt werden, und besonders muss auch auf die der Methode anhaftenden systematischen Fehler hinsichtlich ihrer Ursache und Wirkung auf das Resultat hingewiesen werden.

Zweitens muss die Methode so beschaffen sein, dass ihre Resultate auch möglichst weitgehend im physiologischen Sinne ausgewertet werden können, d.h., sie muss das verschiedenartige Verhalten der Pflanzen gegenüber Böden verschiedenen Säuregrades möglichst scharf zum Ausdruck bringen.

Da zur Zeit noch eine verschiedenartige Auffassung über das Wesen der Bodenazidität und ihre Beziehung zum Pflanzenwachstum besteht, wird die Bestimmung der Bodenazidität je nach der Auffassung der betreffenden Forscher heute noch in recht verschiedener Weise ausgeführt. Es dürfte aber doch eine ziemliche Uebereinstimmung darüber bestehen, dass besonders

die pH-Zahl und die Titrationszahl in erster Linie geeignet sind, einen Boden hinsichtlich seiner Azidität zu charakterisieren. Die Ermittlung dieser Werte und ihre Auswertung müsste also in erster Linie einheitlich gestaltet werden.

Ein wichtiger Punkt, über welchen die Meinungen der Forscher noch sehr auseinandergehen, ist die Frage, ob zur Bestimmung des Säuregrades eines Bodens dieser mit Wasser oder KCl-Lösung auszuschütteln sei. Während einige Forscher fast ausschliesslich den Wasserauszug verwenden, benutzen andere die KCl-Ausschüttelung. Wir sind der Ansicht, dass der KCl-Ausschüttelung eine nicht zu unterschätzende praktische Bedeutung bei der Beurteilung von Pflanzenschädigungen beizumessen ist, während die entsprechenden Werte des Wasserauszuges hierbei oft völlig versagen. Als Beispiel hierfür sei folgende Beobachtung angeführt. Von zwei Roggenfeldern, auf denen neben Stellen mit normal entwickelten Pflanzen eine Anzahl von solchen Stellen vorhanden war, auf denen die Pflanzen sehr schlecht entwickelt waren, wurden Proben von je einer „guten“ und einer „schlechten“ Stelle entnommen. Die Untersuchung ergab folgendes:

	Ausschüttelung mit H ₂ O		Ausschüttelung mit KCl	
	pH	Titrationssazidität in 125 ccm. Flüssigkeit	pH	Titrationssazidität in 125 ccm. Flüssigkeit
Feld A. „gute“ Stelle	5,8	0,3 ccm. $\frac{n}{10}$ NaOH	4,4	2,2 ccm. $\frac{n}{10}$ NaOH
„ „ schlechte „	5,8	0,3 „ „ „	3,6	6,8 „ „ „
Feld B. „gute“ Stelle	5,7	0,3 ccm. $\frac{n}{10}$ NaOH	4,2	3,6 ccm. $\frac{n}{10}$ NaOH
„ „ schlechte „	5,7	0,3 „ „ „	3,8	5,8 „ „ „

Aus den Zahlen der „Ausschüttelung mit H₂O“ ist, wie aus obiger Tabelle ersichtlich, gar nichts zu schliessen, die pH- u. Titrations-Zahlen sowohl der „guten“ Stellen als auch der „schlechten“ Stellen sind völlig dieselben. Ein ganz anderes Bild ergeben dagegen die mit KCl erhaltenen Werte. Hier tritt der Unterschied zwischen „gut“ und „schlecht“ überhaupt erst hervor; die Zahlen zeigen deutlich, dass die „schlechten“ Bodenstellen bedeutend stärker austauschsauer sind als die „guten“. Wir glauben daher, dass die Ausschüttelung mit KCl mit Vorteil zur Beurteilung von Pflanzenschädigungen herangezogen werden kann, ganz besonders dann, wenn es sich um verschiedene Stel-

len ein und desselben Feldstückes handelt, da hier meist eine im übrigen gleichmässige Beschaffenheit des Bodens anzunehmen sein wird.

Ob man bei der Untersuchung der KCl -Extrakte die Bestimmung der Wasserstoffzahl bevorzugt oder sich der Titration bedient, ist ziemlich gleichgültig. Wenn die Ermittlung der pH -Zahlen mit der erforderlichen Sorgfalt vorgenommen wird, so geben diese Werte den Unterschied der Bodenazidität ebenso gut wieder, wie die Titrationszahlen; die Bestimmung der letzteren ist aber einfacher. Zudem lassen die Titrationszahlen die Unterschiede des Aziditätsgrades oft deutlicher hervortreten.

Ermittelt man die pH -Zahlen des KCl -Auszuges auf kolorimetrischem Wege z.B. mit Hilfe des Bjerrum'schen Doppelkeiles, so muss bei der hohen Salzkonzentration unbedingt der Salzfehler des betreffenden Indikators berücksichtigt werden. Besonders wenn man zwei verschiedene Indikatoren anzuwenden gezwungen ist, stellt das Ausserachtlassen dieses Umstandes eine sehr ins Gewicht fallende Fehlergrenze dar. Geringe Unterschiede in der Bodenazidität werden bei Vernachlässigung oben genannter Fehlerquelle bei Anwendung der kolorimetrischen Methode mitunter gar nicht in die Erscheinung treten, während sie durch die Titrationswerte besser und schärfer zum Ausdruck gebracht werden, so dass diese Methode im allgemeinen den Vorzug verdient.

Ebenso notwendig wie eine einheitliche Methode der Aziditätsbestimmung ist ein Verfahren zur Ermittlung der zur Neutralisation der Bodensäure erforderlichen Kalkmenge. Meist wird diese Bestimmung nach dem Verfahren von Daikuhara ausgeführt, also unter Zugrundelegung des KCl -Auszuges. Der so ermittelte Wert gibt aber lediglich diejenige Menge Kalk an, die zur Neutralisation der für den betreffenden Boden bei Einwirkung von 7,5 % KCl -Lösung charakteristischen Austauschazidität notwendig ist, ohne etwaige Wirkungen der anderen Bodenbestandteile auf den Kalk zu berücksichtigen. Hinsichtlich des Humus hat man diesem Umstand dadurch Rechnung getragen, dass man den Vervielfältigungsfaktor des Daikuhara'schen Verfahrens je nach dem Gehalt des Bodens an organischer Substanz veränderlich gestaltet hat. Andere Methoden suchen sämtliche Bodenbestandteile zu berücksichtigen. So bestimmt man die Titrationskurve der Böden und

ermittelt graphisch diejenige Kalkmenge, die zur Erreichung eines bestimmten Aziditätsgrades bzw. des Neutralpunktes notwendig ist; oder man sucht das gleiche Ziel mit Hilfe der elektrometrischen Titration zu erreichen.

Endlich dürfte es zweckmässig sein, eine Vereinbarung darüber zu treffen, welche pH—Zahlen man bei Angaben über den Aziditätsgrad von Böden zu Gruppen gleicher Bezeichnung zusammenfassen soll. Soll z. B. ein Boden von $\text{pH} = 6,5$ noch zu den neutralen gerechnet werden oder zu den schwach sauren? Wo wird zweckmässig der Trennungsstrich zwischen schwach sauer, sauer und stark sauer zu ziehen sein? Es dürfte sich ferner noch empfehlen, die *Anzahl* der Aziditätsbezeichnungen festzulegen und diese Zahl etwa auf alkalisch, neutral, schwach sauer, sauer und stark sauer zu beschränken. Eine grössere Zahl von Abstufungen zu unterscheiden, ist für statistische Zwecke kaum empfehlenswert, vielmehr wird eine solche nur verwirrend wirken. (Vergl. u. a. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, Teil A, 4. Jahrgg., 1925, S. 224 und Teil B, Band IV, 1925, S. 347).

Falls es zu den Aufgaben der Kommission für die chemische Bodenanalyse gehören sollte, wäre es weiter nötig, die Schädlichkeitsgrenzen der pH—Zahlen bzw. Titrationszahlen für die verschiedenen Pflanzen durch Verarbeitung der bisher vorliegenden Untersuchungen festzustellen, soweit es der Stand unseres heutigen Wissens gestattet.

SOIL ACIDITY

by

S. D. Conner,

*Purdue University Agricultural Experiment Station,
Lafayette, Indiana, U.S.A.*

At the Purdue University Agricultural Experiment Station, the study of acid soils has been going on for about twenty years. The following is a brief statement of some of the opinions reached concerning soil acidity. These observations are based on a study of the soils of Indiana principally. Indiana has a rainfall of about thirty-five to forty inches per year, distributed rather uniformly through all the seasons. There are approximately 170 days without frost. The winter is rather open with alternate periods of freezing and thawing. Some of the land was originally prairie and some in hardwood timber. Four fifths of the soil is of glacial origin, and is largely classified as silt loam. There are some areas of a very sandy nature and some peat soils. Probably three fourths of the soils of the state are acid.

Classes of Soil Acidity.

I agree with *Kappen*¹⁾ in a general classification of soil acidity into three forms:

1st. Free or active acidity, such as may be soluble in the soil solution.

2d. Exchange acidity, such as may be released by the action of a strong acid salt, such as the method of *Hopkins* given in U. S. Department of Agriculture Bureau of Chemistry Bulletin 73 in 1903, and the similar method proposed by *Daikuhara*²⁾ in 1914.

¹⁾ Landw. Versuchsstationen **96**, 277 (1920).

²⁾ Bull. Imp. Centr. Agric. Expt. Sta. Japan, no. 1 (1914).

3d. Hydrolytic acidity, estimated by subtracting the exchange acidity from the total capacity of the soil to absorb bases.

I consider the free and exchange acidities as the toxic acidity, the hydrolytic acidity is not toxic, in fact it may be to a certain extent protective.

Cause of Soil Acidity.

Acid soils occur in humid climates where the rainwater filters through decaying organic matter. The weak solutions of CO_2 and acid organic materials dissolve the basic elements of the underlying soil more rapidly than they do the silica. The strong bases, calcium and magnesium, go first. Iron and aluminum eventually go, leaving silicates of an acid character. *R. Gans*¹⁾ in 1913 pointed out that aluminum silicates showing three molecules of SiO_2 to one of Al_2O_3 are acid while those with less than 3 SiO_2 to one Al_2O_3 were not acid. The writer²⁾ later found that the acid or alkaline state of aluminum silicate depends upon the amount of water of constitution as well as upon the ratio of SiO_2 to Al_2O_3 . The great bulk of hydrolytic and some of the exchange acidity of mineral soils is due to these acid aluminum silicates. SiO_2 itself is potentially a cause of acidity but it must be in an extremely fine state of division to exert any action.

In humid soils, decaying organic matter takes on an acid character in the absence of sufficient calcium and magnesium to neutralize it.

Organic acidity is not only of extremely slight toxicity, but the organic matter which accompanies it seems to have some action in reducing the toxicity of the more active acidity. Given two soils of equal exchange acidity, the soil with the greater organic acidity is the least in need of lime. Some of the most acid peat soils may be an exception and may have toxic organic acids. I agree with *Kappen* in classing the organic acidity with the hydrolytic acidity.

By applying *Ostwald's* dilution formula $K = \frac{a^2}{1-a}$ it is possible to secure a valuable index to the needs of crops for lime on

¹⁾ Intern. Mitt. Bodenk. 3, 529 (1913).

²⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 8, 35 (1916).

acid soils ¹⁾. K would equal the square of the exchange acidity (a) divided by the total minus the exchange acidity.

Toxicity of Acid Soils.

I believe that the toxicity of acid soils may be due to both, hydrogen-ions and to aluminum-ions. Some crops such as maize and radishes are more sensitive to aluminum-ions than they are to hydrogen-ions; other crops such as red clover and garden beets seem to be more sensitive to hydrogen-ions than to aluminum-ions.

All acid soils studied by the writer have some active aluminum as well as hydrogen-ions. While water soluble aluminum may not be present in toxic quantities in any except the most acid soils, yet the exchange acidity is the source of large amounts of toxic aluminum. An agricultural soil must have some nitrates and sulphates in the soil solution. Wherever exchange acidity comes in contact with a solution of nitrates, sulphates or chlorides, aluminum will go into solution. The presence of abundant phosphates in the soil tends to prevent aluminum injury to crops.

Treating Acid Soils.

Two questions may arise concerning an acid soil. 1st. How much lime will it take to neutralize all the soil acidity? 2d. How much lime will it take to satisfy the needs of crops? It is the experience of the writer that it is seldom necessary or profitable to neutralize all the hydrolytic acidity. Of course, crops vary in this respect, but even with alfalfa it is not necessary to lime the soil until it contains carbonate of lime. Some soils in Indiana that will still remain acid with sixteen tons per acre of finely pulverized limestone have given the most profitable returns after four years with two tons of limestone. Practically all our acid soils need phosphates in addition to lime. In those soils high in soluble aluminum, phosphates are even more important than lime. On one such acid soil it was possible to produce good maize with fifteen tons per acre of superphosphate while lime alone failed.

In no case has large or small applications of calcium sulphate

¹⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 16, 173 (1924).

produced beneficial effect upon acid Indiana soils. This would indicate that the beneficial action of lime on acid soils was not due to the addition of calcium ions. Acid soils with a high colloidal content, organic or mineral, doubtless are able to withstand the toxicity of hydrogen, aluminum or other ions, better than light colored sandy soils low in colloids. Likewise, the more fertile soils are able to withstand acidity of acid soils.¹⁾ The acidity of field soils varies from time to time due to weather conditions.

¹⁾ Science N. S. **46**, 346 (1917).

EMPLOI DE L'ÉLECTRODE À QUINHYDRONE POUR LA DÉTERMINATION DU pH DES SOLS

par M.M.

Ch. Brioux et J. Pien¹⁾,
Rouen, France.

L'électrode à quinhydrone, imaginée en 1920 par Einar Biilmann²⁾, présente de grands avantages de rapidité et de simplicité par rapport à l'électrode hydrogène.

H. R. Christensen et S. T. Jensen³⁾ l'essayèrent sur un assez grand nombre de sols danois, et arrivent à cette conclusion que l'exactitude obtenue par l'électrode à quinhydrone, pour la détermination électrométrique de la concentration en ions H des suspensions de sols, n'est pas inférieure à celle que l'on obtient à l'aide de l'électrode hydrogène.

Quelques anomalies furent cependant constatées par ces auteurs, pour des sols à latérite provenant des régions tropicales; les différences de pH atteignant alors jusqu'à une unité en plus pour l'électrode à quinhydrone. Ces différences disparaissaient en opérant sur des centrifugats, au lieu d'opérer directement sur les suspensions de sols.

Nous avons de notre côté essayé l'électrode à quinhydrone, comparativement à l'électrode hydrogène, sur des terres d'origine géologique variée, provenant du département de la Seine-Inférieure (nos. 1 à 29) ou de Bretagne (nos. 31 à 37).

Mode opératoire: 5 gr. de terre tamisée et sèche étaient agités pendant 30 à 40 secondes, dans le tube à essais servant de vase électrode, avec 20 c.c. d'eau distillée bouillie et environ 0,1 gr. de quinhydrone, puis on mesurait la différence de potentiel par rapport à l'électrode étalon à quinhydrone de Veibel. Tous les essais étaient effectués en double.

Nos résultats sont réunis dans le tableau suivant:

¹⁾ Note présentée dans la séance de l'Académie des Sciences du 6 juillet 1925.

²⁾ Einar Biilmann, *Journ. of Agric. Sc.* 14, 1924, p. 232.

³⁾ H. R. Christensen et S. T. Jensen, *Intern. Mitteilungen für Bodenkunde* 14, 1924, p. 1—26.

Numéros d'ordre.	Nature géologique des sols et cultures.	Acidité Hutchinson en CaO pour 1000	pH électrode hydrogène	pH par électrode à quinhydrone.	
				Suspension du sol.	Centri- fugat.
1	Portlandien moyen, herbage .	0,95	5,7	5,95	"
2	" " " .	0,42	6,15	6,35	"
3	" " " .	0,73	5,6	6,05	5,85
4	" " " .	1,45	4,9	5,20	5,0
5	" " " .	1,00	5,2	5,35	5,2
6	" " " .	0,33	6,5	6,7	"
7	Néocomien, herbage	0,42	6,3	6,5	"
8	" " "	0,50	5,8	6,1	"
9	" " "	1,15	4,8	5,2	5,2
10	" labour	0,59	5,15	5,7	5,15
11	" ancien défrichement	1,90	4,9	5,4	5,4
12	" herbage	0,66	5,3	5,55	"
13	Sables verts, herbage	0,31	5,8	6,2	5,9
14	" " "	0,51	5,9	5,8	"
15	Terre sablo-argileuse, labour .	0,08	6,2	6,5	5,9
16	Argile du gault, herbage . .	1,06	5,75	5,6	5,5
17	Sable tertiaire, défrichement .	3,24	3,7	3,85	"
18	Argile à silex, " .	1,90	4,2	4,05	"
19	" labour	0,57	5,1	6,2	5,2
20	Limon des plateaux, labour .	0,17	6,35	7,05	6,55
21	" " " .	0,11	6,7	7,05	6,5
22	" " " .	0,39	5,7	6,7	5,9
23	" " " .	0,06	6,8	7,4	6,6
24	" " " .	"	7,2	7,9	7,25
25	" herbage .	0,47	5,5	5,9	5,6
26	" labour .	0,36	5,9	6,65	6,1
27	" " " .	"	7,2	7,8	7,2
28	" " " .	0,12	6,5	7,4	6,3
29	Alluvions de la Seine, jardin .	"	7,25	7,3	"
30	Alluvions de la Saône, verger	"	7,8	7,9	"
31	Terrain granitique (Bretagne) .	"	7,4	7,6	"
32	" " " .	"	7,1	7,05	"
33	" " " .	0,64	5,65	5,85	"
34	" " " .	"	7,6	7,65	"
35	" " " .	"	7,1	7,35	"
36	" " " .	0,67	5,2	5,75	5,7
37	" " " .	1,54	4,8	5,2	4,9

La concordance obtenue en opérant directement sur les suspensions de sols est loin d'être aussi bonne, dans l'ensemble, que celle observée par Christensen et Jensen pour les sols danois. On remarquera que les écarts de pH les plus élevés, qui vont de 0,55 à 1,1, se rapportent tous *aux terres de limon des plateaux* et à une terre d'argile à silex; il semble que ces sols renferment des composés solides réagissant sur la quinhydrone.

Par contre, pour ces mêmes terres, la concordance des pH devient bonne (comme pour les terres à latérite) si l'on opère sur les centrifugats, au lieu d'opérer directement sur les suspensions.

Toutefois, même en usant de la centrifugation, nous notons encore quelques écarts inexplicables pour les terres nos. 9, 11 et 36. Ajoutons que les pH obtenus par l'électrode à quinhydrone sont, en règle générale, un peu plus élevés numériquement que ceux déterminés à l'aide de l'électrode hydrogène, ce qui tient à ce que l'emploi, pour la liaison, d'un siphon contenant une solution de chlorure de potassium gelosée, ainsi que la rapidité des mesures, diminuent notablement la diffusion du KCl dans la suspension de sol, et par suite son action sur l'acidité.

En raison des très réels avantages que présenterait l'adoption de l'électrode à quinhydrone pour la détermination du pH des sols, en tant que rapidité et simplicité, il y aurait grand intérêt à ce que des essais fussent entrepris par divers laboratoires pour établir la cause des anomalies constatées.

(Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* t. 181, p. 141, séance du 20 juillet 1925.)

LA VALEUR DU FER DANS LES SILICATES ZÉOLITHIQUES À LA RÉACTION DU SOL

par

le Dr. Ladislav Smolik, Brno, Tchécoslovaquie.

L'une des causes principales de la réaction du sol est la composition chimique des silicates zéolithiques¹⁾. Le rapport mutuel de la silice et de l'aluminium aux bases (= somme de Na_2O , K_2O , CaO , MgO) dans ces aluminates-silicates doit nous en être un indicateur pour la réaction du sol²⁾.

Nous nous sommes occupés de ces rapports mentionnés dans les sols appartenant aux types principaux tels que les podsols, les sols bruns européens au sens de *Ramann* et les *redzinas*³⁾ et nous avons trouvé ces rapports bien bas (< 1) pour les bases dans toutes les couches de profil riches en fer bien que leur réaction fut presque neutre (voir le Tab.I C_1 , C_2 , C_3 ; Tab.II C; Tab.III D). Par ex.: la réaction actuelle dans l'eau d'une couche ferrifère ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 15.76\%$) du sous-sol de la *redzina* était neutre, [elle changeait dans la solution de n KCl de pH 7.0 en pH. 7.1 et dans la solution molaire de CH_3COONa , elle était titrimétriquement faiblement alcaline (1.58 mg. H p.ct. de terre)] et le rapport moléculaire des silicates zéolithiques au sens de *R. Ganssen* était le suivant: 3 mol. SiO_2 : 1 mol. Al_2O_3 : 0.33 mol. bases. Analogues discordances furent trouvées dans les couches illuviales des podsols, des sols gris forestiers et des sols bruns central-européens.

De cette raison prépondérante, on a conjecturé que le fer, dans les rapports moléculaires, aura une grande importance.

¹⁾ Déterminés d'après *van Bemmelen-Hissink*.

²⁾ *R. Ganssen*: „Die Charakterisierung d. Bodens nach d. molekul. Zusammensetzung....." Internat. Mitteil. f. Bodenkunde III, p. 542. Comptes Rendus de la IIIème Conférence à Prague, 1922 e.t.c.

³⁾ Jusqu'ici on n'a pas eu égard aux sols salins.

Quelques expériences acquises dans l'étude sur l'argile colloïdale du sol préparée par la sédimentation dans le milieu aqueux la dénoterait aussi ⁴⁾.

Voici sous forme de tableaux quelques résultats des analyses pour démontrer ce qui a été dit plus haut.

A. Podsol.

Un profil d'un podsol proprement dit d'Adamov. Il se trouve sur limon diluvial (= roche maternelle) dans le calcaire dévonien d'une vallée couverte de futaie d'épicéa. Altitude 480 m., condensations aqueuses atmosphériques annuelles 616 mm. Tab. I.

Tab. I.

Désignation d'après Kossowitch	profondeur en cms	réaction actuelle en pH avec		Acidité titrimétrique en mgs H p.ct. de terre séchée dans			mole- cules Fe ₂ O ₃	rapports molécu- laires : mol. SiO ₂ : 1 mol. Al ₂ O ₃ : mol. bases
		KCl	eau	solut. de KCl	eau	solut. de CH ₃ COONa		
A ₀ ⁵⁾	0—3	5.40	5.90	0.46	0.35	9.28	1.04	3.0 : 1 : 2.00
A ₁	3—17	4.51	6.30	1.42	0.00	3.90	0.37	4.9 : 1 : 0.35
B	17—34	6.10	6.90	0.00	0.00	0.99	0.11	13.0 : 1 : 1.22 ⁶⁾
C ₁	34—60	6.32	7.11	0.00	0.00	0.60	0.70	3.8 : 1 : 0.23
C ₂	60—85	6.33	7.11	0.00	0.00	0.38	0.96	3.4 : 1 : 0.24
C ₃ (D)	85—	6.33	7.00	—	—	2.67	0.60	3.4 : 1 : 0.28

B. Sol brun central-européen.

Comme exemple d'un sol central-européen, nous allons citer le sol aux environs de Kroměříž, sur une colline. Altitude 200 m., condensations aqueuses atmosphériques annuelles 582

⁴⁾ Novák-Smolík: O množství a chemickém složení jilu koloidního (Sur la quantité et la composition chimique de l'argile colloïdale). Zprávy výzkumných ústavů zemědělských č. 3, Ministerstvo zemědělství. Praha 1925.

⁵⁾ Cette terre est très riche en matière organique (15.99 p.ct.) et c'est pourquoi les rapports moléculaires sont si hauts, quant aux bases, car beaucoup en sont sorbées à l'humus (voir R. Gans: Zéolithe u. Aehnliche Verbindungen, Ihre Konstitution u. Bedeutung f. Technique u. Landwirtschaft, Jahrb. d. königl. preus. geol. Landesanstalten u. Bergakademie Bd. XXVI, 1905, p. 184 et Glinka: Die Typen der Bodenbildung 1914).

⁶⁾ Les couches supérieures des podsoles sont plus riches en SiO₂ que les couches inférieures. Concordant avec Cholnoky. Internat. Mitt. f. Bodenkunde III.

mm. Roche maternelle est „löss” sédimenté après le transport par les eaux. Tab. II.

Tab. II.

Désignation d'après Kossowitch	profondeur en cms	réaction actuelle en pH avec		Alcalinité titrimétrique en mgs H p.ct. de terre séchée dans			mole- cules Fe ₂ O ₃	rapports molécu- laires: mol. SiO ₂ : 1 mol. Al ₂ O ₃ : mol. bases
		KCl	eau	solut. de KCl	eau	solut. de CH ₃ COONa		
A	10— 20	7.00	7.10	—	—	2.26	0.28	5.1 : 1 : 1.25
B	25— 35	7.00	7.00	—	—	1.44	0.20	7.2 : 1 : 0.95
C	45— 55	7.00	7.00	—	—	1.35	0.77	4.0 : 1 : 0.42
D ₁	80— 90	7.10	7.10	—	—	2.45	0.47	3.4 : 1 : 1.77
D ₂	200—210	7.10	7.10	—	—	2.45	0.21	4.2 : 1 : 1.16

C. Rędzina typique noire sur marne, aux environs de Brno. Altitude 205 m., condensations aqueuses atmosphériques annuelles 534 mm. Tab. III.

Tab. III.

Désignation d'après Kossowitch	profondeur en cms	réaction actuelle en pH avec		Alcalinité titrimétrique en mgs H p.ct. de terre séchée dans			mole- cules Fe ₂ O ₃	rapports molécu- laires: mol. SiO ₂ : 1 mol. Al ₂ O ₃ : mol. bases
		KCl	eau	solut. de KCl	eau	solut. de CH ₃ COONa		
A ₁	0— 7	7.00	7.10	—	—	2.10	0.26	3.0 : 1 : 1.80
A ₂	7— 30	7.10	7.10	—	—	2.19	0.09	3.8 : 1 : 1.67
A ₃	30— 60	7.10	7.00	—	—	2.40	0.14	5.4 : 1 : 4.37
B ₁	60—150	7.10	7.00	—	—	2.36	0.16	5.5 : 1 : 4.02
D	150—170	7.10	7.00	—	—	1.58	0.65	3.0 : 1 : 0.33

La considération de ces chiffres confirme ce qui vient d'être dit plus haut. Les couches illuviales du podsol d'Adamov (Tab. I, couche: C₁, C₂, C₃) sont les plus riches en fer et malgré la réaction est presque neutre (l'acidité dans la solution de CH₃COONa est très faible), les rapports moléculaires de leurs silicates zéolithiques indiquent (< 1) nettement l'acidité.

Le sol brun central-européen (Tab. II, couche C) de Kroměříž et la ředzina (Tab. III, couche D) se rapprochent analoguement du podsol ci-dessus.

Il existe une relation tellement intime entre le fer et les bases dans les silicates zéolithiques, qu'il semble que le fer en substitue plus ou moins l'aluminium⁷⁾ et la saturation de ces nouveaux silicates ferriques s'abaisse. Nos expériences nous montrent qu'on ne peut pas juger de la réaction du sol par le rapport moléculaire, si le sol est plus riche en fer (d'après les résultats signalés plus haut, on peut admettre provisoirement un chiffre plus grand que 0.6 mol. Fe_2O_3 environ). Quelque soit la liaison du fer, mais ce qu'il y a de certain, c'est qu'on doit toujours ajouter la teneur du sol en fer aux rapports moléculaires des silicates zéolithiques, car le sol de 3+ mol. SiO_2 : 1 mol. Al_2O_3 : < 1 mol. bases peut être neutre ou alcalin, s'il possède > 0.6 mol. Fe_2O_3 environ. En égard à l'aluminium, on pourrait écrire les rapports moléculaires de telle manière: (par ex. pour la couche D de la Tab. III) 3 mol. SiO_2 : 1 mol. Al_2O_3 (0.6 mol. Fe_2O_3) : 0.33 mol. bases.

La note de Ganssen⁸⁾ sur le fer et nos résultats analytiques dont quelques exemples précèdent nous ont amenés à conclure ce qui suit⁹⁾;

Les sols sensiblement neutres ou alcalins et riches en fer (plus de 0.6 mol Fe_2O_3) peuvent assigner une faible (< 1) teneur en bases dans les rapports moléculaires de leurs silicates zéolithiques. On ne pourrait alors conclure que des rapports moléculaires les sols ferrifères à leur réaction et c'est pourquoi qu'on recommande de déterminer outre les rapports mentionnés aussi la teneur du sol en fer. On pourrait ajouter les molécules de fer à celles d'aluminium selon la formule suivante:

3+ mol. SiO_2 : 1 mol. Al_2O_3 (y mol. Fe_2O_3) : z mol. bases.

7) F. Singer. Diss. d. königl. techn. Hochschule zu Berlin 1910 et G. Wiegner „Zum Basenaustausch in d. Ackerkrume“, Journ. f. Landw. 1912, Bd. 60.

8) R. Ganssen „Die Charakterisierung d. Bodens nach d. molekul. Zusammensetzung. . . . Internat. Mitteil. f. Bodenkunde III, p. 542.

9) Ce travail préalable peut être regardé comme une introduction, car les recherches avec les corps artificiels ferriques sont continuées.

DIE pH BESTIMMUNG DES BODENS NACH DER BIILMANN'SCHEN CHINHYDRONMETHODE

von

Dr. D. J. Hissink und Dr. Jac. van der Spek,
Groningen, Holland.

Die Chinhydronmethode von *Biilmann* zur Bestimmung der pH ist von *Christensen* und *Jensen* (1) an Bodensuspensionen nachgeprüft und richtig befunden worden. Der grosse Vorteil dieser Messmethode liegt hauptsächlich darin, dass sie viel weniger Zeit in Anspruch nimmt; die Spannung nimmt beinahe sofort ihren endgültigen Wert an. *Christensen* berichtet aber schon, dass die Einstellung der Spannung auf ihre endgültige Höhe bei Zusatz von Agar in der Zwischenflüssigkeit einige Minuten dauert. Es lag also nahe, in erster Linie den Einfluss der Zeit näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt.

1) *Einfluss der Zeit.* 5 g. lufttrockener Boden wurden mit 20 ccm, in einem Glaskolben ausgekochtem, destilliertem Wasser in einem dickwandigen Reagensrohre unter öfterem Umschütteln etwa 20 Stunden stehen gelassen; dann wurde die Aufschlammung 30 Minuten lang in einen Thermostaten bei 18° C gebracht, darauf mit ungefähr 50 mg. Chinhydron 2—3 Minuten geschüttelt, die Platinelektrode und das Verbindungsrohrchen eingetaucht und gemessen. Als Vergleichselektrode verwandten wir eine 1,0 n Kalomelektrode, als Zwischenflüssigkeit eine gesättigte KCl-Lösung und als leitende Verbindung zwischen dieser und dem Messgefäss einen Glaskapillarheber, gefüllt mit Agar-Agar (gesättigt mit Kaliumchlorid). Da mit 5 Röhrchen zu gleicher Zeit gearbeitet wurde, fand die erste Messung ungefähr 6—7 Minuten nach dem Eintauchen der Platinelektrode statt. 30 Min., resp. 60 Min. später wurde wieder gemessen. Untersucht wurden 37 saure Böden (pH 3,65—6,78) und 13 alkalische Böden (pH 7,22—8,07) von verschiedenen Typen. Die Bestimmungen wurden zweifach ausgeführt. Die Resultate der Doppel-Bestimmungen stimmten sehr gut überein.

Resultate: Nur bei einem einzigen und zwar sauren Boden wurde eine deutliche pH-Änderung in alkalischer Richtung wahrgenommen, und zwar bei einem Moorboden „Wilnis, No. 6“, der folgende Resultate zeitigte:

	nach	pH
1)	6 Minuten	5,89
2)	36 „	5,96
3)	66 „	5,99

Weiter gaben noch 2 saure Böden sehr geringe Änderungen in alkalischer Richtung (5,75—5,77—5,78; 6,70—6,71—6,72). Alle anderen Böden gaben entweder keine oder geringe Änderungen in saurer Richtung, und zwar war:

die mittlere pH-Differenz	zwischen Bestimmung	bei den
0,03	1—2 }	sauren Böden,
0,01	2—3 }	
0,10	1—2 }	alkalischen Böden.
0,06	2—3 }	

Die grössten Unterschiede gaben die folgenden Böden:

Bodentypus	Tonboden	Humustonboden	Tonboden
nach 6 Min.	pH 6,71	pH 4,60	pH 7,84
„ 36 „	6,63	4,56	7,6
„ 66 „	6,61	4,48	7,60

Wir haben damals die Schlussfolgerung gezogen, dass es sich empfiehlt, erst 30 Min. nach dem Eintauchen der Platinelektrode und des Verbindungsröhrchens zu messen.

2) *Peptisation des Bodens.* Zu 5 g. lufttrockenen Boden wurden 20 ccm ausgekochtes, destilliertes Wasser gegeben und die Aufschlammung sofort mit Chinhydron (25 mg.) 2 Min. kräftig geschüttelt; dann wurde sie in den Thermostaten gestellt und nach verschiedenen Zeiten gemessen. Zum Vergleich wurden die Bodenproben in der unter 1 beschriebenen Weise behandelt (Boden ungefähr 20 Std. mit Wasser in Berührung lassen, messen jedoch sowohl nach 10, wie nach 40 Min.).

Die Resultate sind aus Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I.

Boden		Lufttrockener Boden, nicht mit Wasser stehen gelassen,				gemessen am folgenden Morgen. Der Boden hat sich abgesetzt.	Der gleiche lufttrockene Boden, 20 Std. mit Wasser stehen gelassen, gemessen nach:	
No. B	Typus	gemessen nach:					10 Min.	40 Min.
		15 Min.	30 Min.	45 Min.	75 Min.			
1463	Niederungsmoor	5,54	—	5,47	5,42	5,41	5,22	5,22
1138	Dünensand	6,88	6,82	6,75	6,72	6,41	6,52	6,53
1691a	Humussandboden	4,76	4,73	4,76	4,74	4,52	4,24	4,24
1690a	Humussandboden	5,64	5,56	5,54	5,51	5,34	5,14	5,11
801	Tonboden	5,70	5,64	5,62	5,60	5,54	5,57	5,56
1299	Humussandboden	6,14	6,22	6,21	6,21	6,07	5,94	5,93
900	saurer Tonboden ¹⁾	3,51	3,54	3,53	3,53	3,45	3,40	3,40
N ^o . 89	Dünensand	4,67	4,67	4,67	4,67	4,61	4,56	4,54
994	Dünensand	6,01	6,06	6,04	6,02	5,78	5,78	5,78
888	Humustonboden	5,94	6,01	6,01	5,99	5,91	6,04	6,06

Die pH-Werte der Böden sind, wenn die Bodenproben 20 Std. mit Wasser in Berührung gewesen sind, alle, ausgenommen Probe No. B 888, etwas saurer, als die von denselben Böden erhaltenen Vergleichswerte, wenn sie nicht mit Wasser gestanden haben, sondern nach 15 Min. gemessen wurden. Die ersteren Werte stimmen aber ziemlich gut überein mit den Werten, welche man am folgenden Morgen für die nicht benetzten Böden findet.

Auf Grund dieser Resultate haben wir uns entschlossen, den Boden ungefähr 20 Std. mit dem Wasser unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen.

¹⁾ Dieser Boden enthält basisches Ferrisulfat.

3) *Suspension oder Zentrifugat?* 75 g. Boden wurden mit 300 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser in Jenaer Flaschen gebracht, worin die Aufschlammung ungefähr anderthalb Tage unter öfterem Umschütteln stehen blieb. Ungefähr drei Stunden dieser Zeit wurde im Schüttelapparat rotiert. Am Morgen des zweiten Tages wurden die Flaschen nochmals kräftig geschüttelt. Nach einigen Augenblicken, nachdem sich die groben Teilchen zum Boden gesetzt hatten, gab man 20 ccm der Suspension in ein Reagensrohr und mass nach 30 Min. mit der Chinhydron-elektrode in der üblichen Weise. — Zu gleicher Zeit wurden in 2 Zentrifugenrohre ungefähr je 30 ccm der Suspension gebracht und 5 Minuten in einer Zentrifuge mit 9000 Touren pro Minute zentrifugiert. Die überstehende, nach dem Zentrifugieren klare Flüssigkeit, wurde abpipettiert. Die Flüssigkeit des einen Röhrchens wurde nach *Büllmann* gemessen (nach 30 Minuten), während in der Flüssigkeit des anderen Röhrchens der pH-Wert kolorimetrisch mit dem Apparat (Bicolorimeter) von *Gerretsen* (2) bestimmt wurde. Bei der Berechnung wurde der Indikatorexponent (pK) nach *Clark* und *Lubs* (3) und nach *Kolthoff* (4) benutzt. Tabelle II gibt eine Uebersicht der erhaltenen pH-Werte.

Wie wir früher auch schon festgestellt haben (5), geben die Suspensionen immer niedrigere pH-Werte als die Zentrifugate. Was die pH-Werte der Zentrifugate anbelangt, so stimmen diejenigen der kolorimetrischen Methode ziemlich mit denen der Chinhydronmethode überein. Die Uebereinstimmung ist bei den sauersten Böden am besten. Auf Grund dieser Resultate haben wir beschlossen, immer die pH-Werte der Suspensionen zu bestimmen.

4) *Verhältnis: Wasser zu Boden.* Von verschiedenen Wissenschaftlern ist auf den Einfluss des Verhältnisses Wasser zu Boden hingewiesen worden (6—10). Alle diese Untersuchungen stimmen darin überein, dass der pH-Wert einer Bodensuspension umso niedriger ist, je mehr Boden die Suspension bei gleicher Menge Wasser enthält.

Unsere Versuche erstrecken sich in dieser Hinsicht erstens auf einen humus- und CaCO_3 -freien, schweren Tonboden (B 1458). In die Messröhrchen brachten wir auf 20 ccm Wasser Boden in abnehmender Menge. Die pH-Werte dieser Suspensionen wurden auf die beschriebene Weise mit der Chinhydron-

No
113
129
88
146
99
80
154
169
N^o.
169
187
900
elek
Me
D
V
sich
stei
geb
1)
2)

Tabelle II.

Boden		pH elektrometrisch mit der Chinhydron- elektrode;		pH kolorimetrisch im Zentrifugat;		angewandte Indikatoren
No. B	Typus	Suspension	Zentrifugat	Clark und Lubs	pK nach : Kolthoff	
1138	Dünensand	6,48	6,78	6,90	6,67	Bromcresol- purpur
1299	Humussand- boden	6,02	6,56	6,67	6,44	
888	Humuston- boden	6,00	6,66	6,59	6,36	
1463	Niederungs- moor	5,39	5,95	6,30	6,07	
994	Dünensand	5,78	6,15	6,19	6,25	Methylrot
801	Tonboden	5,43	5,85	— ¹⁾	— ¹⁾	
1549	lehmgiger Sandboden	5,29	5,69	5,94	6,00	
1690a	Humussand- boden	5,16	5,63	5,20	5,26	
Nº. 89	Dünensand	4,70	5,06	5,16	5,06	Bromphenol- blau
1691a	Humussand- boden	4,34	4,46	4,60	4,50	
1875	Humussand- boden	4,22	4,50	4,60	4,50	
900	saurer Ton- boden ²⁾	3,44	3,53	3,65	3,55	

elektrode gemessen. (Einwirkungsdauer des Wassers 20 Std.; Messen nach 30 Min.).

Die Resultate sind in Tabelle III aufgenommen.

Wenn wir nur die ersten 5 pH-Werte betrachten, so zeigt sich, dass die pH mit zunehmender Verdünnung von 6,67—7,45 steigt. Diese Unterschiede sind nicht unbeträchtlich. Bei unserer gebräuchlichen Versuchsanordnung (5 g. Boden auf 20 ccm

¹⁾ Das Zentrifugat war zu trübe für die kolorimetrische Bestimmung.

²⁾ Dieser Boden enthält basisches Ferrisulfat.

Wasser) fanden wir den Boden schwach alkalisch ($\text{pH} = 7,15$); bei einer dichteren Suspension (20 g. Boden auf 20 ccm Wasser) wurde $\text{pH} = 6,67$ gefunden.

Tabelle III.

g. Boden auf 20 ccm Wasser	Verhältnis Boden : Wasser	pH
20	1 : 1	6,67
10	1 : 2	6,98
5	1 : 4	7,15
2,5	1 : 8	7,33
1,25	1 : 16	7,45
0,625	1 : 32	7,30
0,320	1 : 62,5	7,17
0,160	1 : 125	6,97
0,080	1 : 250	6,80
0,040	1 : 500	6,61
0,00	∞	6,06

Weiter bekamen wir folgende Resultate bei einem Humusboden (Niederungsmoor) B 1714 (mit 50 % Humus auf Trockensubstanz):

g. Boden (Trockensubstanz, 105° C) auf 20 ccm H ₂ O	Verhältnis Humus : Wasser = 1 :	pH bei Serie:		
		I	II	III
15	2,67	4,23	n. b.	4,23
10	4	4,25	4,23	4,28
5	8	4,39	4,42	4,46
2,5	16	4,60	4,62	4,62
1,25	32	4,80	4,78	4,75
0,625	64	4,96	4,96	4,88

In dem ersten Röhrchen (7,5 g. Humus auf 20 ccm H₂O) hatte sich eine dicke Pappe gebildet, welche sich kaum schütteln liess. Es wurden drei Serien untersucht und zwar I nach 5 Std. rotieren; II nach 24 Std. (9 Std. rotiert); III nach drei Tage (9 Std. pro Tag rotiert). Die Messung fand immer 6 à 8 Minute

nach Hinzufügen des Chinhydrons statt. Auch hier wird die pH mit zunehmender Konzentration geringer und scheint bei dem Verhältnis 5 g. Humus auf 20 ccm H_2O einem Maximum-Wert erreicht zu haben.

Man kann nun versuchen diesen Teil der Methode in dieser Weise zu vereinbaren, dass man nicht an einem bestimmten Verhältnis Böden : Wasser, sondern Ton : H_2O , resp. Humus: H_2O festhält. Das erfordert jedoch für jede pH-Bestimmung eine Ton- und Humusbestimmung, während das Verhältnis sich bei Humustonböden schwer feststellen lässt. Vielleicht wäre es am einfachsten und zugleich am richtigsten, die Vorschrift so zu halten, dass zur Messung Suspensionen verwendet werden, die so konzentriert sind, dass sie sich noch ohne Schwierigkeiten messen lassen.

5) *Einfluss von KCl.* Wie aus Untersuchungen von dem einen von uns (11) und von anderen Kollegen hervorgeht, findet man bei der Messung von KCl-Suspensionen von Böden pH-Werte, die etwas saurer sind, als die Vergleichswerte, die man in wässriger Suspension erhält. Um sich ein Bild von dem Einfluss machen zu können, den verschiedene Mengen von Kaliumchlorid auf den pH-Wert einer Bodensuspension ausüben, haben wir den folgenden Versuch angestellt.

5 g. Boden liess man unter öfterem Umschütteln mit 20 ccm KCl-Lösung von verschiedener Normalität 20 Std. stehen. Dann wurde nach 30 Min. mit der Chinhydronelektrode gemessen, wobei folgende Resultate erzielt wurden.

Normalität der KCl-Lösung	pH
1,0	5,41
0,2	5,79
0,04	6,17
0,008	6,62
0,002	6,92
ausgekochtes dest. Wasser	7,15

Dieses Ergebnis zeigt, dass schon sehr kleine Mengen Kaliumchlorid den pH-Wert einer wässrigen Bodensuspension in merklichem Grade verringern kann. Diese Tatsache wurde auch von *Christensen* und *Jensen* schon nachgewiesen (12). Die pH-Werte in KCl-haltiger Suspension mögen ihre Bedeutung haben, es wird sich jedoch empfehlen, anzunehmen, dass pH sich ohne weiteres immer auf wässrige Suspensionen des Bodens bezieht.

Nachdem wir so weit mit unseren Versuchen fortgeschritten waren, wies Kollege *Christensen* uns mündlich darauf hin, dass es nicht nötig wäre 30 Minuten nach dem Schütteln mit Chinhydron zu warten, sondern dass man eher messen könnte, und dass man infolgedessen in Stande wäre, eine sehr grosse Anzahl pH-Bestimmungen pro Tag zu machen. Wir haben dann folgende Versuche in dieser Richtung angestellt.

Von 3 Böden wurden 5 g. in den Messröhrchen mit 20 ccm Wasser 20 Stunden lang unter häufigerem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurden sie 30 Min. in einen Thermostaten von 18° C gebracht, mit ungefähr 50 mg. Chinhydron 2 Min. kräftig geschüttelt, die Platinelektrode und das Verbindungskapillarrohr eingetaucht und sofort gemessen. Die Messungen wurden nach kurzen Zeiten, während denen wir die Messröhrchen ruhig stehen liessen, wiederholt.

Die Resultate dieses Verfahrens gibt folgende Tabelle:

	pH bei Boden :		
	B 1691	B 1695	Dykema II
Sofort nach dem Schütteln mit Chinhydron	4,33	4,60	4,47
nach 3 Min.	4,28	4,52	4,43
nach 6 Min.	4,28	4,51	4,41
nach 11 Min.	4,26	4,47	4,41
nach 21 Min.	4,25	4,47	4,41
nach 41 Min.	4,25	4,44	4,41
nach 300 Min.	4,23	4,38	4,39

Wie es aus dieser Tabelle ersichtlich ist, war es nicht möglich, sofort nach dem Schütteln exakte Messungen zu erhalten. Während der ersten 6—10 Min. änderte sich das Potential fortwährend, und zwar immer in saurer Richtung. Es handelt sich hierbei um pH-Differenzen von höchstens ungefähr 0,1. Erst nach ungefähr 6—10 Min. war das Potential so gut wie konstant. Doch können auch nach 6—10 Min. noch pH-Änderungen eintreten (siehe auch unter 1). Wie aus dem analytischen Belege auf Seite 30 hervorgeht, sind diese Änderungen allerdings sehr gering. Weil nun das Messen nach 6—10 Min. viel Zeit erspart, haben wir an dieser praktisch geeigneten Zeitdauer festgehalten.

Beschreibung der Methode.

Die Chinhydronmethode wird also folgendermassen von uns ausgeführt:

In mit Korken verschlossenen Reagensrohren werden ungefähr 5 g. lufttrockener Boden mit 20 ccm ausgekochtem, destilliertem Wasser etwa 20 Std. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Dann werden die Rohre 30 Min. lang in einen Thermostaten bei 18° C gebracht, darauf mit einem Löffelchen ungefähr 50 mg. Chinhydron hinzugefügt und circa 3 Min. geschüttelt. 5 Rohre werden zu gleicher Zeit mit Chinhydron behandelt. Nach dem Schütteln mit Chinhydron werden eine Platinelektrode und ein Verbindungskapillarheber in jedes Rohr eingetaucht und das Rohr wieder in den Thermostaten gestellt. Nachdem alle 5 Rohre auf diese Weise für die Messung vorbereitet sind, was ungefähr 6—8 Min. in Anspruch nimmt, wird gemessen, und dieser pH-Wert wird als der Richtige angenommen. — Als Elektrode verwenden wir blanke Platingazen, zylindrisch gebogen, etwa 3 cm lang. Diese Elektroden reichen nahezu bis auf den Boden der Rohre, sodass sie immer mit Boden in Berührung sind.

Die Ursache der pH-Änderungen in kurzer Zeit (resp. 6, 36 und 66 Minuten).

Wie schon unter 1) betont wurde, ändert sich das Potential nach dem Schütteln des Bodens mit Chinhydron fortwährend in saurer Richtung. Wir haben versucht die Ursache dieser pH-Änderungen festzustellen.

Da schon sehr kleine Mengen von Kaliumchlorid den pH-Wert einer wässrigen Bodensuspension in merkbarem Grade verkleinern können, so könnte man die Ursache dieser pH-Änderungen vielleicht in einem Übergehen kleiner Mengen KCl aus der Verbindungskapillare in die Bodensuspension suchen. — Um dies näher festzustellen, haben wir in zwei Messrohren 20 ccm ausgekochtes, destilliertes Wasser gebracht und je einen Verbindungskapillarheber hineingetaucht. Nach 3, resp. 22 Std. wurden die Kapillare entfernt, und der Inhalt des Messrohres mit einer 0,01 n AgNO_3 -Lösung titriert. In beiden Rohren war KCl in das Wasser übergegangen. Die Titrationszahlen waren 0,4, resp. 1,1 ccm 0,01 n AgNO_3 -Lösung und die Normalität der KCl-Lösung in den Rohren also 0,0002, resp. 0,0005. In Anbe-

tracht der geringen, nach 22 Std. in die Suspension diffundierten Menge Kaliumchlorid kann die Ursache der pH-Änderungen nach 6, 36 und 66 Min. nicht dem Einfluss von KCl zugeschrieben werden.

Zweitens können die pH-Änderungen vielleicht durch Umsetzungen des Chinhydrons selbst verursacht werden. Wir haben einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob dies in der Tat der Fall ist.

5 g. Boden und 20 ccm Wasser wurden in mit Korken verschlossenen Messrohren mit der gebräuchlichen Menge Chinhydron 2 Min. kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Morgen wurden die Rohre nochmals 1 Min. kräftig geschüttelt und die pH-Werte nach 6—8 Min. bestimmt. Sehr konstante Werte wurden erhalten.

In folgender Tabelle sind diese Werte aufgenommen, nebst den pH-Werten, die auf die übliche Weise gefunden wurden.

Boden No. B	pH-Werte :	
	über Nacht mit Chinhydron stehen gelassen,	nach der üblichen Methode gefunden,
1463	5,41	5,36
1138	6,37	6,44
1691a	4,49	4,38
1690a	5,37	5,36
801	5,53	5,56
1299	5,94	5,92
900	3,36	3,45
N ^o . 89	4,50	4,58
994	5,80	5,88
888	6,04	6,02

Das Chinhydron hat sich wenigstens über Nacht nicht umgesetzt, und die pH-Änderungen können bei sauren Böden den Veränderungen des Chinhydrons nicht zugeschrieben werden.

Bei alkalischen Böden sind die pH-Änderungen in saurer Richtung grösser als bei sauren Böden. Schüttelt man alkalische Tonböden mit Chinhydron, so flockt der Boden aus, und zwar umso rascher, je alkalischer der Boden ist. — Wenn man die alkalischen Tonböden einige Tage mit Chinhydron zusammen

bringt, so wird die überstehende hellorangegelbe Flüssigkeit rot bis dunkelrot, und zwar wird der Farbumschlag umso stärker, je höher der pH-Wert des Bodens ist. Dies weist darauf hin, dass bei alkalischen Böden eine Umsetzung des Chinhydrons stattfindet. Ob diese Umsetzung einen Einfluss auf die pH-Änderungen ausübt, ist vorläufig noch nicht näher untersucht worden. Auch bei der Behandlung einer Phosphatmischung (pH = 6,48) mit Chinhydron haben wir wahrgenommen, dass die klare hellorange Flüssigkeit nach einigen Tagen undurchsichtig, gelartig und rot wurde.

Auch die Kohlensäure der Luft kann die Änderungen der pH-Werte in saurer Richtung nicht verursacht haben, da die Suspensionen immer im verschlossenen Rohre geschüttelt wurden, und auch bei der Messung die Rohre verschlossen blieben.

Was also die Ursache der pH-Änderungen in den ersten 6—10 Minuten nach dem Schütteln mit Chinhydron betrifft, so können wir vorläufig keine anderen Schlussfolgerungen ziehen, als dass es sich hier um die Einstellung des Gleichgewichtszustandes handelt. Auch bei den pH-Messungen von Puffergemischen dauert es 2—3 Minuten, bevor der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Es kann also nicht wundernehmen, wenn diese Zeit bei Bodensuspensionen etwas länger ist.

Die Analysen sind z. T. von Herrn Analytiker M. Dekker ausgeführt.

Nachschrift. Die mit der *Biilmann*-Elektrode gemessenen pH-Werte sind mit Hilfe der von *Kolthoff* im Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 42, 187 (1923) gegebenen

Formel berechnet, also $\text{pH} = \frac{0,4080 - \pi}{0,0577}$. Gerade vor dem

Abdrucken dieser Verhandlungen haben wir bemerkt, dass diese Formel unrichtig ist; statt 0,4080 muss es 0,4181 sein. Dadurch sind all unsere pH-Werte mit der *Biilmann*-Elektrode um 0,17 zu niedrig. Auf die allgemeinen Schlussfolgerungen hat jedoch dieser Fehler keinen Einfluss.

Nach *Kolthoff* [Chem. Weekblad 22, 332 (1925)] ist die Kalomelektrode der Chinhydronelektrode von *Stig Veibel* [Journ. Chem. Soc. 123, 2203 (1923)] als Vergleichselektrode vorzuziehen. Die Chinhydronelektrode erreicht zwar sehr rasch ein konstantes Potential, hat aber den Nachteil, dass dasselbe sich nach einigen Tagen zu ändern beginnt, sodass man die

Elektrode für jede Versuchsreihe neu zusammenstellen muss. Die Kalomelelektrode behält dagegen ihr konstantes Potential viel länger.

Bei gebrauch der 1.0 n Kalomelelektrode als Vergleichselektrode ist der zu messende Wasserstoffexponent nach der Formel:

$$\text{pH} = \frac{0,4181 - 0,00050 (t - 18) - \pi_{\text{IN}}}{0,0577 + 0,0002 (t - 18)}$$

zu berechnen. Hierin ist π_{IN} das gemessene Potential gegen die Normal-Kalomelelektrode, t die Temperatur in Celsiusgrad bei der gemessen wurde.

LITERATURANGABEN.

- 1) H. R. Christensen und S. T. Jensen, *Int. Mitt. f. Bodenkunde* **14**, 1 (1924).
- 2) F. C. Gerretsen, *Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations* **30**, 1 (1925).
- 3) W. M. Clark und H. A. Lubs, *J. Bact.* **2**, 1, 109, 191 (1917); W. M. Clark, *The determination of hydrogen ions*, S. 55.
- 4) I. M. Kolthoff, *Recueil des Travaux Chimique des Pays-Bas* **43**, 144 (1924).
- 5) R. M. Barnette, D. J. Hissink und Jac. van der Spek, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **43**, 434 (1924).
- 6) R. M. Salter und M. F. Morgan, *Journ. Phys. Chem.* **27**, 117 (1923).
- 7) R. Bradfield, *J. Phys. Chem.* **28**, 170 (1924).
- 8) L. T. Sharp und D. K. Hoagland, *J. Agric. Research* **7**, 123 (1916).
- 9) L. J. Gillespie und L. A. Hurst, *Soil Science* **6**, 219 (1918).
- 10) A. F. Joseph und F. J. Martin, *J. Agric. Science* **13**, 321 (1923).
- 11) Jac. van der Spek, *Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations* **27**, 162 (1922).
- 12) *loc. cit.*, S. 14.

SOIL ACIDITY.

Statements

by

Dr. O. Arrhenius, Stockholm.

For the discussion on soil acidity I wish to make the following short statements:

1. Acid soils are typical for humid regions, arid regions are characterized by alkaline soils.

2. The factor which most strongly affects the soil acidity besides the clima is the vegetation and the plant debris.

3. The physiological acid and alkaline salts play no important role in the formation of soil acidity.

4. The acidifying action of neutral salts may be explained as neutral salt action and not as absorption.

5. The buffer-action of a soil is mainly due to surface action (the area of the surface expressed as hygroscopicity).

6. Different plants react in different ways towards the soil acidity. In agriculture one therefore is enabled to use acidloving, "neutral" and "alkali" plants for soils of different soil reaction.

7. In the case of sugar beets there was obtained the same growth curve in pot experiments and in a field survey where about 70000 soils were examined with regard to soil reaction and the results were compared with the yield.

8. The influence of the secondary factors is of great importance and deserves much study but different factors are influenced in a different way so that the effect on the higher plants in average does not play any important role.

9. The colorimetric and electrometric methods for pH-determinations are of equal value.

10. No one of the older methods used for the determination of the soil acidity can replace the methods for the determination of the actual acidity (pH).

11. The determination of pH must be done in water suspensions and not in salt solutions such as KCl or others.

12. For the determination of the lime requirement of a soil the titration with calcium carbonate (equal volumes of hydroxide and bicarbonate) gives the best results when compared with liming experiments.

13. The determination of the pH is of great importance for the practice and we have come so far as to be able to give the farmer advices regarding liming, crop rotation, etc. with regard to the soil reaction.

The Swedish sugar factories are every year investigating the soil reaction of all beet fields and have done about 250000 determinations during the last two years.

In the province Halland more than 400 farms have been mapped and advices given with regard to the soil reaction.

For more precise details I refer to my book "Bodenreaktion", Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1926.

THE ACTION OF NON-DIFFUSIBLE IONS IN SOIL PHENOMENA

by

Dr. N. M. Comber,
The University of Leeds.

If two solutions are separated by a membrane so that a non-diffusible ion is present on one side of the membrane and not on the other, the concentrations of any diffusible ion on each side of the membrane will be unequal. A non-diffusible electro-positive ion will cause a greater concentration of diffusible electro-negative ions and a lower concentration of electro-positive ions on its own side of the membrane than on the other. A non-diffusible electro-negative ion will produce the opposite effect. The equilibrium of such systems is now familiar to chemists as the „Donnan Equilibrium”.

Non-diffusible ions in acid soils.

If a soil is treated with an excess of dilute mineral acid certain non-diffusible (or slowly diffusible) positive ions, of which aluminium is the chief, come into solution. When the soil settles to the bottom of the vessel the pore space liquid will be separated from the supernatant liquid by the soil colloids which act as a membrane through which aluminium is only slowly diffusible. As the action of the acid on the soil proceeds, aluminium will therefore accumulate in the pore space and will cause different concentrations of a diffusible ion in the pore space and in the supernatant liquid. The anion concentration will be less in the supernatant liquid than in the pore space, and the kation concentration will be greater.

In an experiment in which 50 gm. acid extracted soil were treated with 200 c.c. hydrochloric acid, the chloride ion concen-

tration in the supernatant liquid after two hours was 1.7×10^{-2} gm. ions per litre. The concentration in the original acid was 1.85×10^{-2} gm. ions per litre. Assuming that chloride is not absorbed by soil from solution the result indicates a lesser concentration in the supernatant liquid and a greater concentration in the pore space liquid.

This observation has been taken by Puri¹⁾ as evidence that the chloride ion is absorbed by soil. But this can hardly be the case since, if the soil and acid are shaken up and rapidly filtered (i. e. if the "membrane" is broken and the supernatant and pore space liquids mixed) the chloride ion concentration is the same after the experiment as in the original acid.

Non-diffusible ions in alkaline soils.

If a soil is treated with excess of alkali various slowly diffusible anions (silicate, aluminate, aluminosilicate, etc.) come into solution. These will accumulate in the pore space if the soil settles out and will disturb the uniformity of concentration of diffusible ions accordingly. The hydroxyl ion concentration will be higher in the supernatant liquid than in the pore space liquid. This can be shown experimentally by comparing the titration of an aliquot part of the supernatant liquid with that of an aliquot part of the filtrate after shaking and filtering.

The Hydrogen ion Concentration of the Soil.

The influence of non-diffusible ions is being further investigated. In the meanwhile it seems clear that there is no justification for assuming that the hydrogen ion concentration of a given sample of soil is uniform throughout. It is known that the hydrogen ion concentration of a soil suspension is different according as the soil is settled out or is shaken up. This points to a difference of concentration between the supernatant liquid and the pore space. Similarly there may be differences between the concentrations of hydrogen and other ions in the liquid outside a soil crumb and that inside.

Moreover, the protoplasm of the root hair cells of plants growing in soil form a membrane through which various ions

¹⁾ A. N. Puri, Journal of Agric. Science 15, 334 (1925).

of the soil solution may be unable to pass. This will cause differences of hydrogen ion concentration between the soil solution and the sap of the root hair. Aluminium ions in the soil solution for example, will cause a higher hydrogen ion concentration in the root cells than the ordinary process of diffusion would bring about. It must not therefore, be assumed that the hydrogen ion concentration in the soil is that which *directly* influences the plant.

SUMMARY.

The presence of non-diffusible (or slowly diffusible) ions in a soil-solution system bring about differences in the concentrations of diffusible ions in one part of the system and another.

DIE BODENAZIDITÄT UND DIE PFLANZEN- REAKTION

von

Dr. Eilh. Alfred Mitscherlich,
Königsberg i. Pr.

Es sind ähnlich wie bei der Bestimmung der Pflanzennährstoffe im Boden bereits heute zahlreiche Methoden ausgearbeitet worden, um die Reaktion des Bodens zu bestimmen und jede giebt wieder andere Werte! Wir haben hier ein Beispiel, wie wir dieses bereits auf vielen anderen bodenkundlichen Gebieten erlebt haben; ich möchte hier nur an die bekannte Schlamm-Analyse erinnern, wo schliesslich jeder Schlämmer seinen eigenen Zylinder hatte!

Gehen wir den Ursachen dieser Erscheinung nach, so müssen wir diese einmal darin suchen, dass wir es mit Lösungserscheinungen zu tun haben, und dass so jedwedes Ergebnis dem Massenwirkungsgesetze unterliegt. Nimmt man so zu einer Bodeneinheit mehr Wasser, so wird die festgestellte Gesamtazidität eine höhere; nehmen wir weniger, so eine niedrigere werden, u. s. f. Dasselbe tritt natürlich ein, wenn wir z.B. zur Bestimmung der Austauschazidität nach *Daikuhara-Kappen* verschieden grosse Mengen von Chlorkalium auf die Bodeneinheit nehmen würden, u. s. f. — Zusammenfassend will das besagen, dass jede einzelne dieser Methoden, mag sie nun so oder so gehandhabt werden, eine „konventionelle“ Methode ist, die nie absolute Werte geben kann, und die darum auch die einzelnen verschiedenen Bodenarten nicht mit einem absoluten Masse zu messen gestattet. Am besten sind da schon die Methoden, bei denen der Boden selbst nicht abfiltriert wird, so die Azotobaktermethode von *Christensen*, der als physiologischer Methode noch ein besonderer Wert beizumessen ist, und die elektrometrische Methode.

Aber auch diese geben uns keine Ergebnisse, welche in jedem

Fälle mit der Vegetation in Uebereinstimmung zu bringen sind; am ehesten tut dies noch die Azotobaktermethode.

Wir haben hierüber in diesem Jahre umfangreiche Gefässversuche angestellt und dabei zunächst feststellen müssen, dass die Reaktionsempfindlichkeit unserer Kulturpflanzen nicht typisch für die einzelne Pflanzenart ist, sondern, dass sie bereits bei verschiedenen Züchtungen der gleichen Pflanzenart grosse Unterschiede aufweist; wir haben aber ferner feststellen müssen, dass die Wasserstoffionenkonzentration des Bodens, wie sie bislang festgestellt wird, kein Reagens für die Pflanzen ist, dass so unter Umständen auch ein saurer Boden trotz seiner niederen Wasserstoffionenkonzentration bei stark saurer Düngung höhere Pflanzenerträge zeitigte als bei alkalischer Düngung und umgekehrt.

Natürlich ist es durchaus wünschenswert, derartige Versuche nicht immer mit Pflanzen sondern auch direkt mit dem Boden auszuführen, da dieses weit schneller geht und billiger ist. Wir haben darum noch die Pufferwirkung der von uns untersuchten 50 Bodenarten nach *Hagem-Arrhenius* festgestellt, und fanden nun, dass ein saurer Boden, wie z.B. ein Moorboden gegen Säure eine besonders grosse Pufferwirkung aufwies, und dass infolge dessen die zugeführte saure Düngung sofort abgestumpft wurde und nicht schädlich wirkte, während die Pufferwirkung nach der alkalischen Seite bei diesem Boden äusserst gering war, und dadurch die alkalische Düngung auf dem sauren Boden schädigend wirken konnte.

Mir lag daran, diese Beobachtungen, die ich falls ein Wunsch dazu vorliegen sollte noch gern im Einzelnen ausführen kann, hier wiederzugeben, um auch andere Kollegen anzuregen, im gedachten Sinne weiter zu arbeiten.

Dabei bin ich mir aber wohl bewusst, dass die Methode jetzt von einer rein chemischen zur pflanzenphysiologischen Methode wird, welche ja eigentlich in eine andere Sektion unserer bodenkundlichen Gesellschaft gehört.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BODENREAKTION IN FINNLAND

von

Dr. Widar Brenner, Helsingfors, Finnland.

Seit 1920 hat sich der Unterzeichnete im Auftrage der Geologischen Kommission Finnlands und ihrer agrogeologischen Abteilung mit einer Untersuchung über die Reaktionsverhältnisse finnländischer Böden beschäftigt. Es lagen folgende Fragen zur Beantwortung vor:

1. Durch welche Reaktionszahlen sind die verschiedenen Bodenarten Finnlands gekennzeichnet?
2. Wie werden diese Reaktionen durch die natürlichen Bodenbildungsprozesse beeinflusst?
3. Welche Reaktionszahlen kommen in den Kulturschichten der Ackerböden vor?
4. Wie grosse Variationen der Reaktion werden in einem anscheinend einheitlichen Felde gefunden?
5. Wie beständig ist die Reaktion der verschiedenen Bodenarten, bzw. Ackerböden? Durch welche Titrierungskurven sind diese gekennzeichnet?
6. Wann und wie sind eventuelle Verbesserungen der Bodenreaktion vorzunehmen?

Bevor ich zu einem kurzen Bericht über die Ergebnisse komme, sei erwähnt, dass die pH-Bestimmungen, wenn möglich, sowohl nach der kolorimetrischen, als auch nach der elektrometrischen Methode ausgeführt wurden; kolorimetrisch unter Anwendung der Clark und Lubs'schen Indikatoren, elektrometrisch nach den Vorschriften von Michaelis. (Siehe des weiteren meine Publikation: Über die Reaktion finnländischer Böden in den Veröffentlichungen der IV. Kommission der internatio-

nalen bodenkundlichen Konferenz in Rom 1924). Auf diese Weise werden fehlerhafte Bestimmungen möglichst vermieden.

1. Was nun die verschiedenen in Finnland vorkommenden Bodenarten betrifft, so sind diese nach der dominierenden Korngrösse in Grus, Sand, Lehm und Ton einzuteilen. Hierzu kommen noch die sehr verbreiteten Torfböden.

Die Ton- und Lehmböden sind entweder saure, im salzigen Litorinameer abgelagerte Sedimente, die an den Küsten vorkommen, oder neutrale, glaciale Süßwassersedimente, die dem Binnenlande eigen sind. Jene können Reaktionszahlen pH 2,8—6,0 aufweisen, (für die leichteren Litorina-Tone sind Zahlen im Bereich von 4,0—5,5, für die schwereren von 5,5—6,0 charakteristisch) diese besitzen Reaktionen 6,0—7,3, wobei Zahlen von 6,5—7,3 in den schweren, glacialen Tönen gefunden werden. Die Bodenarten bestehen aus Silikatmineralien; kalkreiche Böden (silurkalkhaltige Moränen, Mergeltone) kommen nur im Schärenarchipel von Åland vor, wo sie Reaktionszahlen von 7,6—8,4 aufweisen. Sand von ausgeprägt saurer Reaktion (bis pH 3,5) ist an den Küsten gefunden worden; sonst sind die Sandböden, wie auch die meist sandigen Moränen, die die grössten Flächen des Landes bedecken, schwach sauer bis neutral (oft pH 6,0—6,5). Die meisten Torfböden sind deutlich sauer, und zwar wechseln ihre Reaktionen je nach der Torfart von pH 3,9 beim Hochmoortorf bis annähernd neutral in den seltenen Braunmoostorfen der Dolomitgegenden.

2. Die oberen Bodenschichten unterscheiden sich meist auch im Bezug auf die Reaktion vom Untergrund. Ist dieser ein saurer Litorina-Ton, so kann die Reaktion wegen der Auslaugung der sauren Al-Salze in der Oberfläche hier weniger sauer werden, oder aber es können sich im Gegenteil, wenn das Grundwasser hoch steht, saure Salze in der Oberfläche anreichern, wodurch unter Umständen sehr saure Salzböden entstehen. Gewöhnlich kommt aber die Ansäuerung der Oberfläche bei annähernd neutralem Untergrund durch die Humusbildung zustande. Im Eisenpodsolprofil hat die isolierte Rohhumusdecke meist Reaktionen von 3,5—4,8, die darunter folgende Bleicherde von 5,2—6,0 und die Rosterde von 6,0—6,5. In den Profilen, wo Humussubstanzen tiefer in die Erde hineindringen (Humuspodsol, Mullpodsol, Pecherde), bekommen die entsprechenden humusreichen Schichten im Vergleich zu dem Untergrund meist deutlich saurere Reaktionen.

3. Die Reaktion der in Finnland vorkommenden Ackerböden wechselt bedeutend, und zwar recht unabhängig von der Reaktion des Untergrundes. Wohl findet man die sauersten Ackerböden auf Torf und saurem Litorina-Ton, aber auch auf annähernd neutralen Lehms und Sandböden kann die Kulturschicht deutlich sauer sein. Eine Statistik, die 815 Ackerbodenproben (in 5–10 cm Tiefe entnommen) aus verschiedenen Teilen des Landes bis zum Uleå-Fluss im Norden umfasst, giebt folgende prozentische Verteilung der Böden auf die verschiedenen pH-Klassen:

pH	4,0—4,4	4,5—4,9	5,0—5,4	5,5—5,9	6,0—6,4	6,5—6,9	7,0—7,4	7,5—7,9	8,0—8,4
%	1,4	7,5	17,8	42,0	21,6	8,0	1,5	0,1	0,1

Man findet also eine deutliche Anhäufung der Proben in der Klasse 5,5—5,9. Diese Zahlen sind für die extensiv bebauten Kulturböden in Finnland charakteristisch. Höhere pH-Werte kommen hauptsächlich in den besser gepflegten Äckern, z.B. in der Nähe der Siedlungen, vor.

4. Die Reaktion hält sich im allgemeinen innerhalb einheitlicher Felder und in derselben Tiefe einigermaßen konstant, sowohl in der Kulturschicht als im Untergrunde. Die Schwankungen betragen meist höchstens 0,4 pH. Einzelne Abweichungen, die nicht immer mit sichtbaren Ungleichmässigkeiten verknüpft sind, kommen jedoch häufig vor, weshalb bei Reaktionsuntersuchungen am besten Parallelproben (etwa 3) zu nehmen sind. Die grösste Gleichmässigkeit der Reaktion ist in den pufferreichen Torf- und Litorina-Tonböden zu beobachten, die bedeutendsten Schwankungen dagegen sind in pufferarmen Lehm- und Sandböden zu befürchten.

Durch folgende Umstände werden in einem Felde vor allem Schwankungen der Reaktion hervorgerufen: verschiedene Bodenarten, ungleichmässige Bodenbildung (Pecherde, Glei, u.s.w.), ungleiche Grundwasserhöhe; in den Kulturschichten natürlich ausserdem ungleichmässige Kulturmassnahmen (Düngung, Ton- und Mullbeimischung, u.s.w.).

5. Die Feststellung der Beständigkeit der Reaktion und die Ermittlung der Titrierungskurven sind sowohl für die Charakterisierung der Böden als für ihre praktische Ausnutzung von grosser Bedeutung.

Die wahre Pufferung eines Bodens kann nur durch die Ver-

schiebung der H-Ionenkonzentration gemessen werden, die ein bestimmter Säure- oder Alkalizusatz verursacht, nicht aber durch in pH ausgedrückten Differenzen der Reaktionszahlen. Es bedeutet ja eine pH-Verschiebung von z.B. 4—3 eine Erhöhung der H-Ionenkonzentration, die 10 mal so gross ist, als diejenige von pH 5—4, 100 mal so gross als die von pH 6—5, u.s.w. Bedeutende pH-Schwankungen innerhalb eines höheren pH-Gebietes entsprechen also oft viel geringeren Änderungen der H-Ionenkonzentration als kleine Verschiebungen des Exponenten innerhalb eines niedrigeren pH-Gebietes. Dies ist im allgemeinen nicht gebührend beachtet worden.

Immerhin hat sich die bequeme Wiedergabe der H-Ionenkonzentration im Wasserstoffexponenten pH so eingebürgert, dass man in der Praxis mit diesen Reaktionszahlen als mit wichtigen Merkmalen der Böden arbeitet. Es kann deshalb vielleicht berechtigt sein, von einer relativen Reaktionsbeständigkeit und einer Nachgiebigkeit der Reaktion zu reden, deren Wesen grössere oder kleinere Änderungen des aktuellen pH sind. Für die Praxis kann es wichtiger sein, zu wissen, wie grosse *Verschiebungen der Reaktionszahl* durch so und so viel Säure oder Alkali zustande gebracht werden, als durch Umrechnung die Änderung der H-Ionenkonzentration, die exakte Pufferstärke des Bodens kennen zu lernen. In diesem Sinne habe ich die pH-Beträge ermittelt, um welche sich die aktuelle Reaktion bei Zusatz von 1 ccm 1/10 n. Säure (z.B. HCl) oder Alkali [z.B. Ca(OH)₂] auf 10 g. lufttrockener Erde ändert. Die erhaltenen Zahlen sind inverse Grössen der Beständigkeit und können als *aktuelle Nachgiebigkeit gegen Säure* bzw. *aktuelle Nachgiebigkeit gegen Alkali* bezeichnet werden. Die Säure- und Alkalimenge, 1 ccm ist natürlich ganz willkürlich gewählt, wenn aber dasselbe Verfahren konsequent eingehalten wird, kann man sich ein vergleichendes Urteil darüber bilden, welchen Reaktionsschwankungen die verschiedenen Böden bei Einwirkung von kleinen Säure- und Alkalimengen unterworfen sind. Einwirkungen, denen der Boden vielleicht unter Umständen schon in der Natur ausgesetzt sein kann. Summiert man die Zahlen der aktuellen Nachgiebigkeit gegen Säure und der aktuellen Nachgiebigkeit gegen Alkali, so bekommt man die Weite der *aktuellen Reaktionsamplitude*, innerhalb welcher die Reaktion überhaupt als mehr oder wenig leicht veränderlich zu betrachten ist.

Die Beständigkeit der Reaktion gegen Säure oder Alkali ist nun bei verschiedenen Böden sehr verschieden. Am nachgiebigsten sind die Silikatsande und die annähernd neutralen Mo- und Lehm Böden, wo die aktuelle Nachgiebigkeit gegen Säuren meist 1,5—2,5 pH beträgt. Diese Böden sind also gegen Ansäuerung sehr empfindlich, aber auch gegen Alkali besitzen sie keine grössere Resistenz. Die aktuelle Reaktionsamplitude hat bei diesen pufferarmen Böden eine Weite von durchschnittlich 2,5—3,5 pH und ihre untere Grenze kann bis auf pH 3,5 sinken.

Eine grössere Beständigkeit weisen schon die schweren, neutralen Tone auf. Die aktuelle Nachgiebigkeit gegen Säure bekommt hier Werte von 0,3—1,1 pH und die ganze Amplitude beträgt meist 1,2—2,0 mit einer unteren Grenze, die kaum niedriger ist als pH 5,5. Die relative Pufferstärke der wahren Tonböden kommt auch darin zum Vorschein, dass die Titrierungskurven nicht einmal mit grösseren (12 ccm) Säuremengen zu niedrigeren pH-Werten als 3—4 sinken und mit Alkali auch nicht höher als bis 9—10 ansteigen.

Noch beständigere Reaktionszahlen besitzen die sauren Litorina-Tonböden mit aktueller Nachgiebigkeit gegen Säuren von nur etwa 0,3—0,8 pH. Auch die Nachgiebigkeit gegen Alkali ist dank der sauren Al-Salze klein, etwa 0,1—0,8, und die aktuelle Amplitude deshalb auch verhältnismässig eng, 0,7—1,5 mit unteren Grenzen von pH 3,5—4,1. Die Titrierungskurven dieser Böden sind sanft und ziemlich gleichmässig abfallend.

Am wenigsten werden jedoch die Reaktionszahlen der Torf- und Humusböden durch Säure- oder Alkalizusätze beeinflusst. Man findet bei diesen aktuelle Nachgiebigkeiten gegen Säure von 0,2—0,5, gegen Alkali von 0—0,1 und Amplituden von 0,3—0,5.

Die grosse Reaktionsbeständigkeit der Humusstoffe besonders gegen Alkali verleiht auch den immer etwas humösen Kulturschichten der Ackerböden ihr Gepräge. Die Nachgiebigkeit der Kulturschichten ist nämlich in der Regel geringer als die des Untergrundes, was besonders bei den sehr reaktionsunbeständigen Lehm- und Sandböden stark auffällt. Besonders klein war die Nachgiebigkeit gegen Alkali: 0,1—0,5. Die Nachgiebigkeit gegen Säure kann erheblich schwanken: 0,3—1,0. Reaktionsamplituden von 1,0—1,8 sind gewöhnlich.

6. Wann ein Boden als zu sauer zu betrachten ist, hängt natürlich davon ab, was für eine Getreideart man bauen will.

Soviel man bis jetzt weiss, dürfte für die in Finnland bebauten Ackerpflanzen eine Reaktion von pH 6,0 vollständig befriedigend sein. Wenn auch die gewöhnlichsten Kulturpflanzen, Hafer, Roggen, Thimotée-gras, Kartoffeln, u.s.w. noch zwischen pH 5—6 im allgemeinen gut gedeihen, ist meiner Ansicht nach jedoch eine Reaktion von wenigstens pH 6 anzustreben, teils weil man dann auch z.B. Zuckerrüben und Gerste erfolgreich kultivieren kann, teils weil eine niedrigere Reaktionszahl wahrscheinlich unter sonst ungünstigen Verhältnissen, sei es direkt, sei es indirekt, beim Zustandekommen schlechter Ergebnisse mitspielen kann. Die meisten nicht allzu humusreichen Kulturböden auf annähernd neutralen Untergrund sind auch ziemlich leicht auf eine Reaktion von pH 6 zu bringen. Nach meinen Erfahrungen, die auf eine Anzahl Titrierungskurven bauen, sind dazu rund 1—3.000 kg. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro Hektar und 20 cm tiefe Kulturschicht erforderlich. Um diese Böden auf pH 7 zu neutralisieren, würden je nach dem Humusgehalt sehr verschiedene Kalkmengen, 2—12 Tonnen nötig sein, was sich entschieden nicht lohnen würde.

Vorausgesetzt, dass das Grundwasser nicht zu hoch steht, kann eine Kalkung auch der sauren Litorina-Tonböden lohnend sein, wenn auch gewöhnlich viel grössere Kalkmengen hierzu erforderlich sind. Infolge der Al-Salze verbraucht ein solcher Boden als Untergrund oft 6—9 Tonnen pro Hektar und 20 cm tiefe Schicht, um eine Reaktionszahl von pH 6 zu erlangen. Die obere Kulturschicht ist gewöhnlich durch Auslaugung weniger sauer und pufferstark und verlangt, wenn sie nicht zu torfreich ist, etwa 4—5000 kg. Kalk.

Für die echten Torfböden kommt der Kalk, abgesehen von seinen sonstigen günstigen Einflüssen, als Neutralisator kaum in Betracht. Die Torfböden sind meist recht erheblich sauer und behalten diese Reaktion mit so grosser Zähigkeit bei, dass eine Kalkung wenigstens bei den in Finnland bestehenden Verhältnissen sich nicht lohnen würde. Meist hätte man mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Mengen grösser als 12 Tonnen, ja bisweilen sogar 20 Tonnen pro Hektar zu rechnen, wollte man die Reaktion des Torfes auf pH 6 bringen. Hier ist die einzige richtige Verbesserungsmethode die Tonbeimischung, womit eine allmähliche Umwandlung der sauren Humusstoffe und Besserung der Reaktion angestrebt wird.

Diese Untersuchungen über die Reaktionsverhältnisse finn-
ländischer Ackerböden, die oben kurz referiert worden sind,
werden bald in ausführlicher Form in den Agrogeologischen
Mitteilungen der Geologischen Kommission Finnlands schwed-
isch erscheinen. Ihnen wird eine Studie über das Verhältnis
der natürlichen Vegetation zu einigen Bodenfaktoren, vor allem
der Reaktion, folgen, deren praktische Arbeiten schon abge-
schlossen sind.

EINIGE VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ÜBER
DIE BESTIMMUNG DER AUSTAUSCHFÄHIGEN
KATIONEN, SATTIGUNGSZUSTAND UND
AZIDITÄTSVERHÄLTNISSE IM BODEN

von

Dr. Alexius A. J. von 'Sigmond,
Budapest, Ungarn.

Schon im Jahre 1915 habe ich¹⁾, auf Grund meiner Erfahrungen auf den ungarischen Böden und den künstlichen Zeolithen, die Schlussfolgerung gezogen, dass aus dem Basenaustausch des Bodens für die bodenbildenden Faktoren, sowie für die chemischen und physikalischen Bodeneigenschaften lehrreiche und praktisch interessante Schlüsse zu entnehmen seien. Seitdem habe ich mich ununterbrochen mit dem Studium dieser Frage befasst und darüber wiederholt meine Erfahrungen publiziert²⁾ und auch an den Internationalen Konferenzen zu Prag und Rom Mitteilungen vorgetragen³⁾. In neuester Zeit hatte ich auch Gelegenheit einige, in englische Sprache übertragene Mitteilungen von *Gedroiz*⁴⁾, sowie die Erfahrungen von *W. P. Kelley*⁵⁾ zu lesen, deren Erfahrungen mit denen von *D. J. Hissink*⁶⁾ und den meinigen im Prinzip das Gleiche beweisen, woraus erhellt, dass die Frage des Basenaustausches im Boden von groszer Tragweite ist.

Wenn wir nun in dieser Richtung erfolgreich weiterarbeiten wollen, scheint es mir durchaus nötig, zu prüfen, welche Methode zur Bestimmung der austauschfähigen Kationen am besten zu unserem Ziele führt. Und da eben unsere Internationale Kommission dazu am geeignetsten scheint, durch Zusammenarbeiten der verschiedenen Fachgelehrten zu einer einheitlichen Methode zu gelangen, will ich hier die von verschiedener Seite vorgeschlagenen Verfahren, mit meinen eigenen

Erfahrungen ergänzt, näher besprechen und zur weiteren Diskussion stellen.

Da ich schon in meiner letzten Mitteilung auf der Konferenz in Rom dargelegt habe, dass im Falle von Böden mit einem CaCO_3 -Gehalt, die Ammoniumsalze das Verfahren der Bestimmung von austauschbaren Kationen sehr umständlich und langwierig gestalten, und da *D. J. Hissink* dasselbe fand und deshalb für die Bestimmung von Ca und Mg anstatt NH_4Cl -Lösung, NaCl -Lösung anwendet, lag mir die Prüfung dieser Methode am nächsten. Ich habe in dem unter meiner Leitung stehenden Laboratorium für Landw. Chemie und Technologie mit einigen ungarischen Böden die Methode *Hissink* ausführen lassen. Es wurden folgende Böden untersucht:

Nr. 1. Gelbbrauner Tonboden aus Eszterháza, ohne CaCO_3 , Spuren von Sulfat.

Nr. 2. Schwarzer, torfiger Lehm Boden aus Eszterháza, reich an Kalkmuscheln, Salzsäureprobe positiv, Sulfatprobe positiv. Glühverlust 41 %.

Nr. 3. Ausgelaugter Alkaliboden aus Kompolt, ohne CaCO_3 , Sulfat nicht vorhanden.

Nr. 4. Ausgelaugter Alkaliboden aus Kétútköz, ohne CaCO_3 , Sulfatreaktion schwach.

Nr. 5. Ausgelaugter Alkaliboden aus Pusztaszállás, Gutsbezirk Bikafenék, oberster Bodenhorizont 0—25 cm. tief, ohne CaCO_3 , Sulfatreaktion schwach.

Nr. 6. Dasselbst, 2. Horizont 25—60 cm. tief, ohne CaCO_3 , Sulfatreaktion stärker.

Nr. 7. Dasselbst, 3. Horizont 60—80 cm. tief, mit HCl starkes Aufbrausen, reich an Gipsadern, infolgedessen Sulfatreaktion stark.

Nr. 8. Sodareicher Alkaliboden aus Kelemszék, in der Gegend von Fülöpszállás, obere Schicht, reich an sehr fein verteilten CaCO_3 , Sulfatreaktion negativ.

Wir haben es hier mit verschiedenen Bodentypen zu tun. Bei den Alkaliböden wurde eine parallele Lösung mit 1 L. dest. Wasser gemacht, analysiert und der Kationgehalt, von den entsprechenden Werten abgezogen. *Dieses Verfahren scheint bei Böden, wo kein Gips in namhafter Menge vorhanden war, richtig zu sein, allein bei gipsreichen Bodenhorizonten genügt das nicht, wie aus untenstehenden Angaben zu ersehen ist. Die Mengen von CaO und MgO wurden in dem I. resp. II. Liter*

NaCl-Flüssigkeit nach *Hissink's* Vorschrift analysiert, bezw. gravimetrisch bestimmt. Die Alkalien wurden in dem 1. Halbliter der NH_4Cl -Lösung nach *Hissink's* Vorschrift bestimmt, meistens nur als Na_2O berechnet. Das ist allerdings nicht genau und richtig, jedoch für unsere Zwecke genügend, und so beschränkte man sich darauf und bestimmte wegen Kostenersparnis nur in einzelnen Fällen auch das K_2O nach der Perchlorsäure-Methode.

In Tabelle 1 haben wir die betreffenden Endergebnisse zusammen gestellt.

TABELLE 1

Boden No.	Mit NaCl-Lösung nach Hissink ausgezogen			Milligramm Aequivalente der ausgetauschten Kationen			Summe der Aequiva- lente
	Ca %	Mg %	Na [Na + K] %	Ca	Mg	Na (Na + K)	
1	0.430	0.095	0.060	21.48	7.78	2.61	31.9
2	1.652	0.311	0.090	82.50	25.60	4.88	113.0
3	0.369	0.067	{ Na 0.061 K 0.057	18.45	5.52	{ Na 2.63 K 1.46	28.1
4	0.253	0.040	{ Na 0.081 K 0.073	12.65	3.31	{ Na 3.65 K 1.86	21.5
5	0.451	0.098	0.093	22.50	8.03	5.42	36.0
6	0.460	0.149	0.119	22.98	12.25	5.19	40.40
7	0.270	0.131	0.065	13.48	10.81	2.87	27.2
8	0.241	0.046	0.117	12.04	3.82	5.09	20.6

Um die Werte analytisch beurteilen zu können, habe ich in Tabelle 2 den Gehalt an CaO resp. MgO in dem 1. und 2. Liter NaCl-Lösung nach Abzug der im 1. Liter Wasser gelösten Mengen zusammengestellt und die in Wasser gelösten Mengen zur weiteren Beurteilung auch mitgeteilt.

Auf Grund dieser Angaben scheint es mir gerechtfertigt zu sein, die Werte von CaO für die Böden 6, 7 und 8 mindestens als unsicher zu bezeichnen, da in dem 2. L. NaCl-Lösung noch stets beträchtliche Mengen CaO gelöst wurden. Die Böden 6 und 7 enthalten Gips, im Boden 8 ist sehr fein verteiltes CaCO_3 , auch möglicherweise MgCO_3 vorhanden. Gips war in

TABELLE 2

Boden No.	CaO ‰			MgO ‰		
	In der NaCl-Lösung		In 1 Liter dest. Wasser	In der NaCl-Lösung		In 1 Liter dest. Wasser
	1. Liter	2. Liter		1. Liter	2. Liter	
1	0.640	0.038	nicht best.	0.157	—	nicht best.
2	2.360	0.049	„	0.574	0.058	„
3	0.574	0.033	0.035	0.114	—	0.008
4	0.497	0.112	0.032	0.085	0.008	0.010
5	0.716	0.085	0.022	0.162	Spuren	0.012
6	0.912	0.268	0.038	0.247	„	0.016
7	0.554	0.176	0.195	0.218	„	0.131
8	0.208	0.162	0.012	0.061	0.039	0.012

dem selben Boden nicht nachweisbar. Das beweist nun, dass NaCl-Lösung in gewissen Fällen auch CaCO_3 resp. MgCO_3 zersetzt, und zwar wenn diese Salze in sehr feiner Verteilung vorhanden sind. Der Boden 2 enthält auch beträchtliche Mengen an CaCO_3 , letzteres ist aber grobkörnig und zumeist in den Muschelresten konzentriert.

Nun scheint es mir angezeigt, nochmals die Frage zu stellen, ob es prinzipiell richtig ist, die im 2. L. enthaltene Menge von CaO resp. MgO als nicht austauschbar zu behandeln und deren Wert vom Gehalt im 1. L. in Abzug zu bringen? Die Versuche von *Gedroiz* zeigen an⁴⁾, dass im allgemeinen bei einem einmaligen Auszug noch beträchtliche Mengen der austauschbaren Kationen im Boden zurückbleiben, und besonders die Austauschenergie der Natriumsalze in dieser Hinsicht recht stark zurückbleibt, gegen die Austauschenergie der zweiwertigen Erdalkalisalze und namentlich auch gegen die Energie der Ammoniumsalze. *Gedroiz* verwendet zur Bestimmung der Gesamtmenge der austauschbaren Kationen zumeist 15- à 20-maligen Auszug. Allein der Vergleich mit dem *Gedroiz*-schen Verfahren kann nicht ohne weiteres auf die Methode von *Hissink* übertragen werden. Denn *Gedroiz* verfährt in seiner sogenannten einfachen und schnellen Methode wie folgt: zu 25 g. auf trocken berechneten Boden gibt er gewöhnlich 250 ccm. einer

Normal-Lösung von NH_4Cl . Nach einigen Minuten schütteln wird die Gesamtflüssigkeit abfiltriert, die Hälfte zur Analyse in einer 2 L. Flasche gesammelt und der auf dem Filter zurückbleibende Boden mit 200 ccm. Normal NH_4Cl -Lösung wieder in derselben Weise behandelt, oder auf dem Filter selbst ausgewaschen. Das Verfahren wird so oft wiederholt bis 50 ccm. Lösung eingeengt mit Ammoniumoxalat nur kaum einige Spuren von Calciumoxalat ausscheiden. Nach *Gedroiz* ist gewöhnlich eine *10-malige Wiederholung des Auszuges notwendig*, um diese Endreaktion bei Böden ohne CaCO_3 resp. CaSO_4 zu erreichen. *Gedroiz* bemerkt auch, dass durch Auswaschen mit NH_4Cl -Lösung auf dem Filter das Herauslösen der austauschbaren Kationen mehr Lösungsmittel verlangt, aber bequemer und schneller ausgeführt werden kann. Immerhin beansprucht diese Methode viel Zeit und ist für carbonatreiche Böden *nur anwendbar, wenn die Menge der zersetzten Carbonate auch bestimmt und abgerechnet wird*. Für den Fall, dass CaCO_3 allein vorhanden ist, kann dies durch die Bestimmung der gebundenen CO_2 vor und nach der Behandlung ermittelt werden. Allein in diesem Falle wird die Oxalatreaktion sehr lange zu beobachten sein, was nach meinen schon oben zitierten Versuchen anzunehmen ist und mit der langsam zersetzenden Wirkung des NH_4Cl auf CaCO_3 theoretisch begründet werden kann. Wenn aber der Boden neben CaCO_3 auch noch MgCO_3 resp. Dolomit enthält, so ist die ganze Berechnung hinfällig. Für Böden mit nenneswerten Gipsgehalt ist die Methode unbrauchbar, wie das selbst *Gedroiz* zugibt.

Demgegenüber hat *Hissink* in seiner oben zitierten Abhandlung dargelegt⁹⁾, dass 1./ der säurelösliche Kalk durch Auslaugen mit einer normalen Kochsalzlösung nicht angegriffen wird; 2./ aller austauschfähiger Kalk durch Einwirkung des ersten Liters Lösung ausgelaugt wird; 3./ der Kalk, der im 2. Liter zugegen ist, nur aus dem kohlen-sauren Kalk stammen kann, dessen Menge selbst bei karbonatreichen Böden nur ungefähr 0,06—0,12 % CaO ausmacht; 4./ da der Unterschied zwischen den 3. und 4. Halbliter im CaO -Gehalt sehr klein ist, man praktisch den Schluss ziehen kann, dass mit Normal- NaCl -Lösung der erste Liter ungefähr die gleiche Menge CaO aus dem CaCO_3 des Bodens löst, wie der zweite Liter. Folglich gibt nach den Schlussfolgerungen *Hissink's* die Differenz der Mengen

Kalkes im ersten und zweiten Liter den Gesamt-Gehalt an austauschfähigem Kalk an.

Ich möchte hier gleich bemerken, dass auch bei *Hissink* im Falle der Bodenprobe No. B 142, der CaO -Gehalt des 2. Liters 0,11 % CaO gegen den des 1. Liters 0,44 % CaO gar nicht unbeträchtlich scheint, und hinter den obigen Werten der Tabelle 2 nicht weit zurück bleibt. Ich möchte aber damit nur darauf hinweisen, dass dann, wenn der Gehalt des 2. Liters an CaO mehr als $1/8$ — $1/10$ tel des CaO -Gehaltes des 1. Liters beträgt, stets mit einer grösseren Löslichkeit der anderen Kalkverbindung gerechnet werden muss, und die austauschfähige CaO -Menge unsicher zu sein scheint. Dasselbe gilt natürlich auch für das MgO , aber abgesehen von Boden 8, dürfte dies wahrscheinlich nur seltener vorkommen.

Ein weiterer Grund, der gegen die Anwendung von NaCl -Lösung spricht, ist darin zu suchen, dass die Bestimmung von CaO in einer ziemlich konzentrierten, etwa 5,8 %igen Kochsalzlösung ausgeführt wird, wobei analytische Ungenauigkeiten leicht vorkommen können. Wir haben aus diesem Grunde den erstgewonnenen Niederschlag des Calciumoxalates, nach Auswaschung nochmals gelöst und abgeschieden. In dieser Weise konnten wir gut übereinstimmende Parallelbestimmungen erhalten. Allein das macht die Analyse langwierig. Dazu kommt noch, dass besonders die schweren Alkaliböden schon für sich schlecht filtrieren. Werden noch die II-wertigen Kationen durch Na ersetzt, so dauert das Filtrieren noch länger. Das wird aber, wenn auch in geringerem Masse, auch bei nicht alkalischen schweren Tonböden beobachtet.

Die Methode, welche *Walter P. Kelley* (Californien) vorge schlagen hat⁵⁾ und welche so zu sagen eine Kombination der Methode von *Hissink* mit derjenigen von *Gedroiz* darzustellen scheint, bietet nach meinen Erfahrungen auch nicht mehr Vorteile und gibt etwas höhere Werte als die von *Hissink* an; auch scheint sie für karbonatreichere Böden untauglich zu sein. Mit dieser Methode wurden im Boden 3 folgende Werte erhalten:

Milligrammaequivalente für 100 g. Boden:						
	Ca	Mg	Na	K	S	NH_4 adsorbiert
Boden 3	19.44	5.61	2.84	1.56	29.86	28.60

Der Boden enthält keine Karbonate, dennoch ist der austauschfähige Kalkgehalt mit rund 1 % mg. aeq. höher als nach

Hissink bestimmt. Das adsorbierte NH_4 wurde nach *Kelley's* Vorschrift nach dem Austausch mit NH_4Cl und Auswaschen des Bodens mit dest. Wasser, durch Destillieren mit NaOH bestimmt. Es ist noch zu bemerken, dass die adsorbierte Menge NH_4 dem S-Wert nach *Hissink* ziemlich nahe kommt.

Alle diese Schwierigkeiten und hauptsächlich das langdauernde Filtrieren der Lösungen macht es für praktische Arbeiten wünschenswert, nach einer schneller ausführbaren Methode zu forschen. In dieser Richtung haben wir schon einige Versuche mit einer normal BaCl_2 -Lösung ausgeführt. Damit geht das Filtrieren sehr rasch und schon $\frac{1}{2}$ Liter Flüssigkeit scheint die austauschfähigen Kationen zusammen zu fassen. Auch ist es ein Vorteil, dass in derselben Lösung alle Kationen bestimmt werden können, wie bei dem *Hissink's*chen Verfahren nicht der Fall ist. Allein die Trennung des grossen Überschusses von Ba neben Ca scheint Schwierigkeiten zu bereiten. Weshalb die bisher erhaltenen Werte für Ca mir nicht zuverlässig scheinen. Das Verfahren wird noch weiter geprüft und später referiert. Die hier mitgeteilten Analysen wurden in meinem bodenkundlichen Laboratorium von den Herrn Ing. Chemikern *Béla Bobest*, *Ludwig Dworák* und *Árpád Ráth* ausgeführt, die als Praktikanten nach meinen Anweisungen und unter meiner Aufsicht arbeiteten.

Es wurden auch die Bestimmungen des Sättigungsgrades nach *Hissink's* Vorschrift *) an denselben Bodenmustern, durch Herrn Assistenten *Johann di Gleria*, der sich schon über ein Jahr mit dem Studium dieser Frage befasst, bestimmt. Zugleich haben wir uns mit der konduktometrischen Titrierung der (T—S)-Werte befasst. Ich kann noch nicht über das ganze Gebiet unserer diesbezüglichen Erfahrungen eine ausführlichere Mitteilung liefern, da einzelne Detailfragen noch nicht gut geklärt sind.

Allein bei der direkten konduktometrischen Titrierung mit Baryt-Lösung haben wir genug charakteristische Kurven erhalten, woraus die Knickpunkte unschwer zu erhalten waren. Ich muss aber bemerken, dass bei der konduktometrischen Methode der Vorgang darin bestand, dass wir die Bodensuspension mit $n/10 \text{ Ba(OH)}_2$ direkt titrierten. Die Einzelheiten des Verfahrens werden später mitgeteilt, hier habe ich nur die damit erhaltenen Werte für T—S in Tabelle 3 zum Vergleich mit den nach *Hissink's* Methode erhaltenen Werten herangezogen. Bei letzteren haben wir nach *Hissink's* Anweisung in weiten Reagens-

röhren je 2,5 g. luft-trockene Feinerde (1,0 mm Dm.) mit zunehmender Mengen 0,1 N. Barytlösung versetzt, mit Wasser auf 50 ccm. aufgefüllt, und zeitweilig geschüttelt. Am 4. Tag wurde die klare Flüssigkeit abgehebert und mit Säure gegen Phenolphthalein titriert. Um zu erfahren, ob die Ausführung, denen von *Hissink* entsprechen, haben wir zwei holländische Bodenproben, welche von *Direktor Dr. Hissink* zur vergleichenden mechanischen Analyse uns noch im Jahre 1923 zugeschickt wurden, untersucht. Da diese Bodenproben dieselben Werte für T—S gaben wie sie *Hissink* in seiner ²⁾ Abhandlung ³⁾ in Tabelle III angibt, vermuten wir, dass die Bodenproben identisch und die Ausführung der Methode von *Hissink* richtig war. Auch die Beschreibung der Böden und der Wassergehalt stimmen. Ich habe nun in der unten folgenden Tabelle 3 auch die entsprechenden Angaben von *Hissink* aufgenommen. Die in () gesetzten Werte geben die Resultate unserer Untersuchungen bezüglich des T—S an.

TABELLE 3

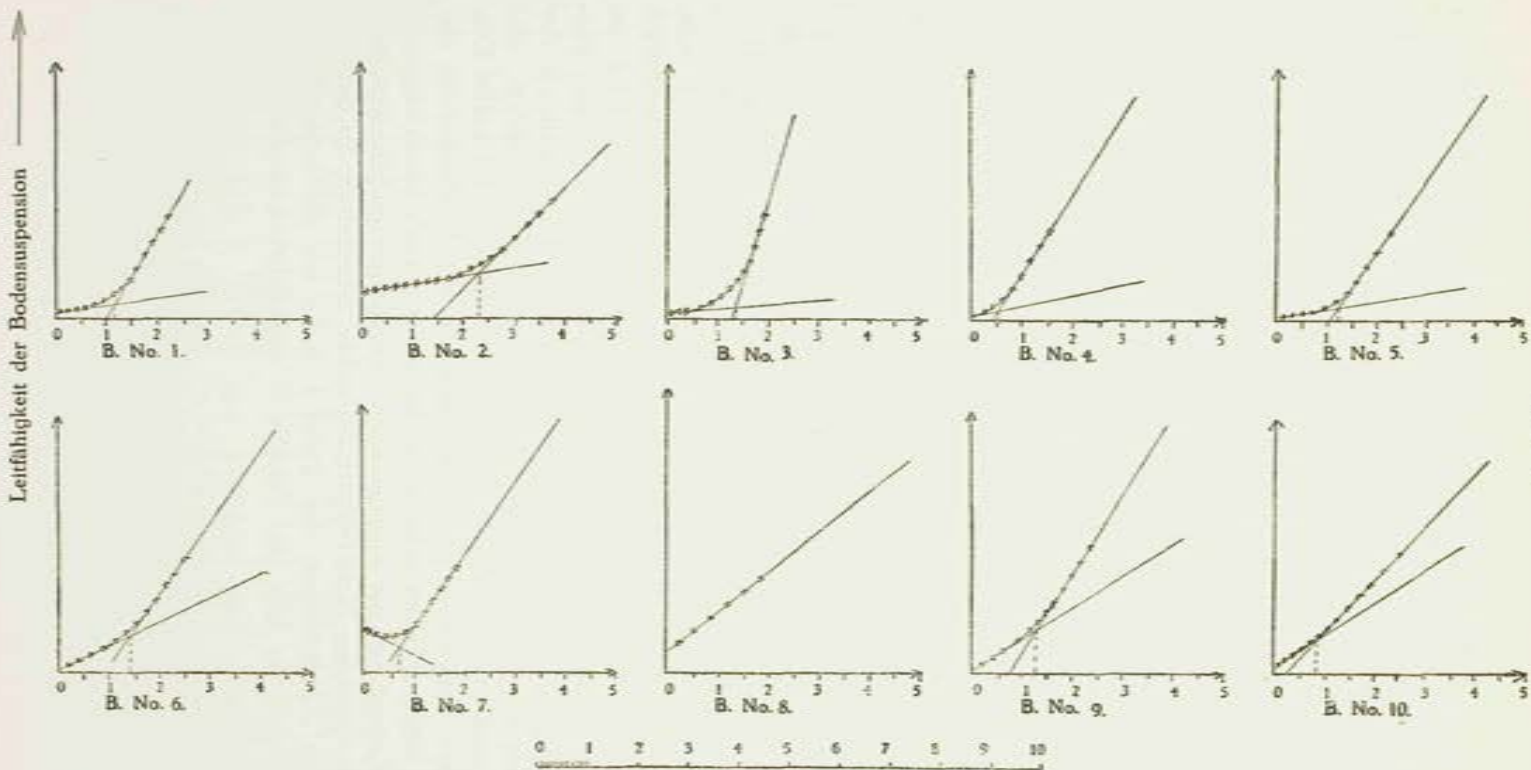
Boden No.	pH elektro- metrisch nach Billmann	S nach Hissink	T—S		T		$V = \frac{100 S}{T}$	
			nach Hissink	direkt kondukt.	nach Hissink	kondukto- metrisch	nach Hissink	kondukto- metrisch
1	7.75	31.9	33.0	24.4	64.9	58.3	49.1	56.7
2	7.09	113.0	90.0	45.3	203.0	158.3	55.7	71.4
3	5.93	281.0	48.0	26.1	76.1	54.2	36.9	51.8
4	7.60	21.5	31.0	10.5	52.5	32.0	41.0	67.2
5	6.75	36.0	50.1	26.2	86.1	62.2	41.8	57.9
6	8.9 *)	40.4	49.8	28.2	90.2	68.6	44.8	58.9
7	9.2 *)	27.2	35—40?	0 [?]	65 [?]	27.2 [?]	41.8 [?]	100.0 [?]
8	10.2 *)	20.6	9.0	0.0	29.6	20.6	69.6	100.0
Holl. 1458	7.72	12.2	35.1 (35.6)	23.6	47.3	35.8	25.7	34.1
Holl. 1459	8.36 *)	36.3	32.5 (32.8)	14.4	68.8	50.7	52.8	71.6

*) Kolorimetrisch nach Clark und Lubs.

Zunächst muss ich feststellen, dass letztere Methode für sich gut übereinstimmende Werte gibt und wenn letztere den wahren Sättigungspunkt angäben, dann würde die Methode auch für praktische Arbeiten gut gelten können. Allein es ist nun fraglich, ob hier neben der Neutralisation nicht auch noch die rein physikalische Adsorption des Bodens gegen Ba(OH)_2 mitwirkt? Wie schon *Hissink* sich auf *Ramann* bezieht, scheint es nicht unwahrscheinlich, dass das Ba(OH)_2 nicht nur den freien Humus-Zeolithsäure-komplex neutralisiert, sondern auch noch Ba(OH)_2 adsorbiert. Sonst kann ich nicht erklären, dass Alkaliböden, welche wie Nr. 8 direkt sodahaltig sind, oder Nr. 7, welcher den Akkumulationshorizont der ausgelaugten Ca-Kationen in Form von Gips und CaCO_3 darstellt, nach der Methode *Hissink* noch stets ungesättigt erscheinen. Ich habe bis jetzt noch keinen Boden gefunden, welcher nach *Hissink's* Methode geprüft, sich als gesättigt erwiesen hätte. Das kann also nicht richtig sein, denn ein echter und carbonatreicher Sodaboden kann nicht in diesem Sinn ungesättigt sein.

Die konduktometrische Titrierung ist zwar mühsamer und ich möchte sagen den Bodenverhältnissen noch nicht gut angepasst. Denn theoretisch ist leicht zu fassen, dass Ba(OH)_2 mit den Humus-Zeolithsäure-Komplex im Boden unlösliche und kaum dissoziierende Verbindungen eingeht. Folglich sollte der Sättigungspunkt mit einem scharfen Knickpunkt zu erkennen sein. Das ist aber nicht der Fall, denn man bekommt gewöhnlich nicht einen scharfen Schnittpunkt, weil eben der Uebergang von der Salz-Gerade zur Laugen-Gerade manchmal sich lang ausdehnt. Dennoch kann auch in diesen Fällen die Schneide der Salz-Gerade mit der Laugen-Gerade konstruiert werden, und wenn man von der Auffassung ausgeht, dass, wenn keine Dissoziation vorkäme, der Schnittpunkt in die Verlängerung der zwei Geraden fallen müsste, so haben wir auch einen theoretischen Grund, um die so erhaltenen rekonstruierten Schnittpunkte für die richtigen Neutralisationspunkte anzusehen. In den beigefügten Abbildungen der Tafel I habe ich die betreffenden Diagramme für die, in Tabelle 3 angeführten Bodenproben, dargestellt.

Ich möchte hier bemerken, dass in den Diagrammen nur einzelne charakteristische Punkte der Bestimmungen angegeben sind, da in der gegebenen kleinen Dimension ausführlichere



Hinzugefügte ccm. $\frac{n}{20}$ Ba(OH)_2

Angaben die Klarheit des Bildes stören könnten. Es wird auffallen, dass das Diagramm Nr. 7 von den anderen ganz verschieden ist, da hier anstatt der anfänglichen flach ansteigenden Salzgerade, eine anfangs steil sinkende Gerade vorkommt. Dies ist dem Gipsgehalt des Bodens zuzuschreiben, das verursacht, dass die anfangs zugefügten Mengen von Baryt in BaSO_4 und Ca(OH)_2 umgesetzt werden. Dass aber die Suspension schon von Anfang an alkalisch war, haben wir mit Phenolphthalein verfolgen können. Und das entspricht auch vollkommen dem gesättigten Charakter des 3. Bodenhorizontes.

Endlich haben wir noch bei einigen Böden die pH-Werte der titrierten Boden-Lösungen kolorimetrisch nach *Clark* und *Lubs* bestimmt und stets etwas kleinere pH-Werte erhalten, wie sie in der Bodensuspension elektrometrisch nach *Biilmann* gefunden wurden. Ferner wurden noch die hydrolytische und Austauschazidität nach *Kappen* titrimetrisch bestimmt, auch haben wir das Pufferungsvermögen derselben Böden nach *O. Arrhenius's* Vorschlag ermittelt und die erhaltenen Resultate, sowie einzelne weitere Folgerungen in Tabelle 4 zusammengefasst. Die dabei konstruierten Diagrammen sind in Tafel II. und III. wiedergegeben.

Diese Bestimmungen hat Herr Ing. Chem. *Arpád Ráth* in meinem bodenkundlichen Laboratorium ausgeführt. Hier wurden noch 2 Bodenproben zugezogen Nr. 11 und Nr. 12; Bodenprobe Nr. 11 ist aus Kompolt, ein den Anforderungen des Hanfes gut entsprechender Boden, wogegen in Nr. 3 der Hanf viel kleiner gewachsen ist, obzwar die klimatischen und anderen Bodenverhältnisse gleich waren. Bodenprobe Nr. 12 ist ein von Natur aus reicher und gut bearbeiteter schwarzer Lehm Boden aus Eszterháza. Wie aus Tabelle 4, Spalte d, folgt, hat dieser Boden die grösste Pufferungsfläche und braucht am meisten Säure resp. Lauge um den pH-Wert um 1 Grad zu ändern. Der Boden besitzt ein gutes Pufferungsvermögen. Austauschazidität ist gar keine vorhanden, und auch die hydrolytische Azidität ist gering. Zunächst steht ihm der Boden Nr. 2 aus Eszterháza. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ist der Boden Nr. 2 nach *Hissink* derart gesättigt, dass er keinen Kalkdünger verlangt. Der Boden enthält zudem auch beträchtliche Mengen an CaCO_3 , ist also gut gepuffert. Im Gegensatz dazu ist der Boden Nr. 1 aus Eszterháza nicht gut gegen Säuren gepuffert, hat eine mittlere Austauschazidität und ist auch nach Tabelle 3 nicht genügend

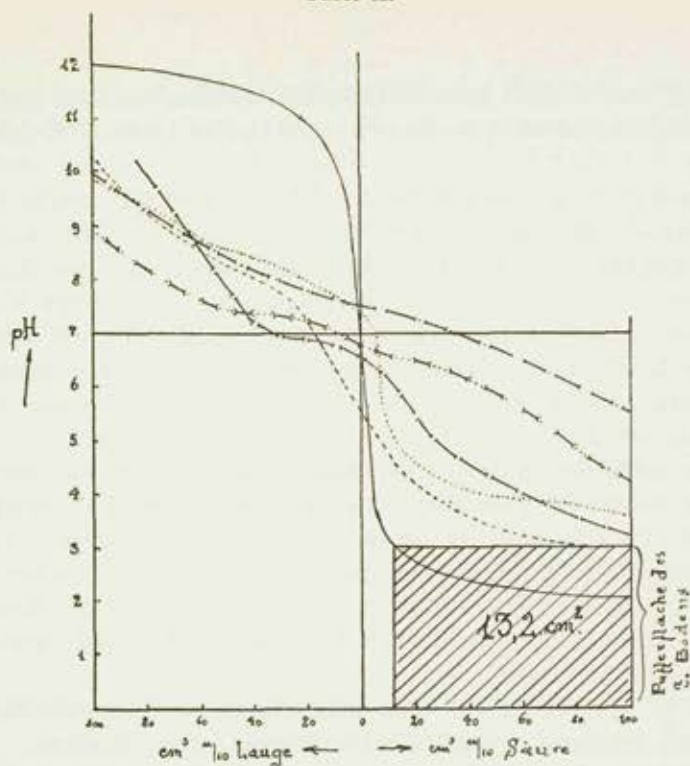
TABELLE 4

Boden No.	Kurve- Legende	pH	^a	^b	^c	^d	^e	^f	^g	^h	ⁱ	^k Unterschied zwischen	
			Austausch Azid. ccm. $\frac{n}{10}$ Lauge	Hydrol. Azid. ccm. $\frac{n}{10}$ Lauge	Puffer- flächen nach Jensen cm ² .	cm ³ . $\frac{n}{10}$ Säure die 1 pH Abnahme bewirken	cm ³ . $\frac{n}{10}$ Lauge die 1 pH Zunahme bewirken	pH nach Zugabe von 10 cm ³ . $\frac{n}{10}$ Säure	Unter- schied zwischen a—g	pH nach Zugabe von 20 cm ³ . $\frac{n}{10}$ Säure	a—i	g—i	
3.	-----	5.6	0.9	29.0	13.2	12	10	4.6	1.0	4.2	1.4	0.4	
11.	— — — — —	6.6	1.85	13.0	14.6	17	47	6.1	0.5	5.4	1.2	0.7	
1.		7.4	3.5	12.4	16.9	9	40	6.0	1.4	4.5	2.9	1.5	
2.	<—>—<—>	6.8	1.75	10.0	20.1	50	66	6.65	0.15	6.5	0.3	0.15	
12.	— — — — —	7.5	0.02	1.68	26.95	60	51	7.4	0.1	7.3	0.2	0.1	
	—————	Kurve des pufferfreien Sandbodens nach S. Tovborg Jensen.					2	2	3.0	4.07	2.75	4.32	0.25

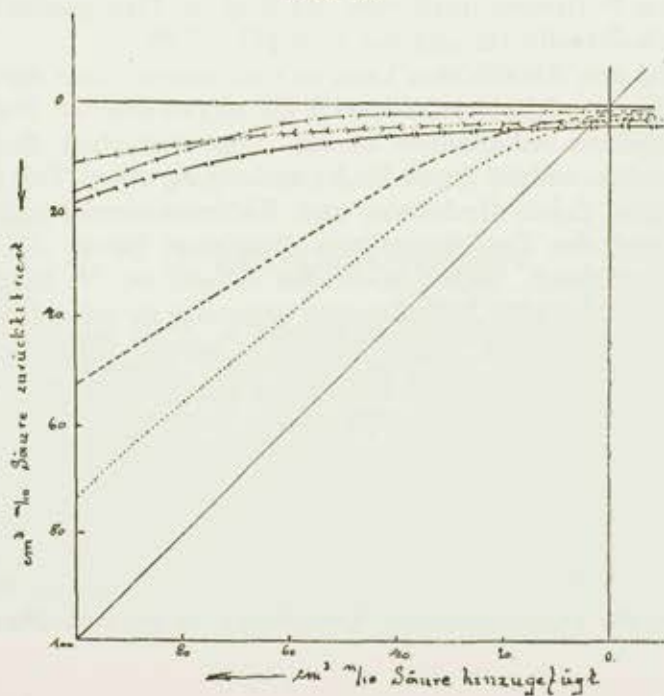
Bemerkung zu den Kurven:

Zu 5 g. Boden wurden 0, 1, 2, 3, 4, 5, ccm. $\frac{n}{10}$ Lauge resp. Säure zugefügt und auf 50 ccm. aufgefüllt. Nach pH Bestimmung wurde die Bodenaufschwemmung mit BaCl₂ auf $\frac{n}{1}$ concentration gebracht und nach einstündigen Schütteln zurücktitriert gegen phenolphthalein. Die Resultate sind auf 100 gr. Boden umgerechnet.

Tafel II.



Tafel III.



gesättigt und enthält kein CaCO_3 . Der Boden verlangt also eine Kalkdüngung, obzwar er die $\text{pH} = 7.4$ (kolor.) resp. 7.75 (elektr.) besitzt.

Ich will nicht weiter auf die Ausführung und die vergleichende Auswertung der hier mitgeteilten verschiedenen Bestimmungswerte eingehen, nur möchte ich darauf hinweisen, dass das Pufferungsvermögen mit dem Sättigungszustand in enger Verbindung steht, auch scheint ein Zusammenhang zwischen hydrolytischer Azidität und Sättigungszustand (V) vorzukommen. Die Austauschazidität scheint noch von anderen Faktoren beeinflusst zu werden.

Ich möchte bitten diese Mitteilungen als vorläufige zu betrachten, da unsere Studien noch gar nicht zu einem Ruhepunkt gelangt sind. Ich möchte diese Mitteilung nur zur Grundlage meiner unten folgenden Vorschläge der II. Internationalen Kommission unterbreiten. Bevor ich meine Vorschläge der Kommission darlege, möchte ich noch kurz einige Schlussfolgerungen hier zusammenfassen.

1. Die pH -Werte für sich geben keinen Maszstab für den Sättigungszustand resp. Kalkbedürfnis des Bodens. Denn Boden 1 mit $\text{pH} = 7.75$ ist entschieden Kalkbedürftig nicht nur nach *Hissink*, sondern auch nach der Austauschazidität, wie auch nach den Pufferungsqualitäten des Bodens. Dagegen ist Boden 2 nicht kalkbedürftig und hat eine $\text{pH} = 7.09$.

2. Bei den Alkaliböden kann es vorkommen, dass der Boden eine pH unter 7 hat und dennoch die physikalischen Merkmale der typischen Alkaliböden besitzt. Das sind eben diejenigen Alkaliböden, welche durch Bodenauslaugung einen Teil der Alkalizeolithe durch Hydrolyse und Kohlensäurewirkung durch Zerstörung des Zeolitkomplexes eingebüsst haben. Zu diesen sind zu rechnen Böden 4—6. Bei diesen ist V kleiner als 55, also scheint eine Kalkdüngung angezeigt zu sein. Allein das Pufferungsvermögen gegen Ca(OH)_2 scheint nach Tabelle 4 klein zu sein, und wenn wir hier mit Aetzkalk düngen, so laufen wir gefahr, dass wir einen stark alkalischen Boden bekommen. Allein, wenn wir mit CaCO_3 resp. CaSO_4 den Boden behandeln und das Na, sowie das H zum Teil durch Ca verdrängen so können wir einen mürben neutralen Boden erzielen.

3. Bei carbonatreichen Alkaliböden ist der Boden gesättigt, allein der Sättigungskomplex enthält verhältnismässig viel Na, welches die Dispersion des Komplexes in grossen Masse be-

günstigt, und auch eine ständige alkalische Reaktion dem Boden verleiht. In diesem Falle kann mit CaCO_3 schon nicht gearbeitet werden. Hier ist CaSO_4 , CaNO_3 oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oder FeSO_4 angebracht.

4. Schliesslich scheint die Methode von *Hissink* für T—S zu hohe, die direkt konduktometrische Methode bessere Werte zu liefern.

5. Scheint die NaCl -Lösung für Böden welche an feinverteilten CaCO_3 , MgCO_3 oder an Gips reich sind, nicht verlässlich zu sein.

Ich mache demzufolge den Vorschlag:

1. Die Methode von *Hissink* für (T—S) sollte von mehreren Fachgenossen an denselben Bodentypen ausprobiert und mit der direkt konduktometrischen und der Austauschmethode von *Gedroiz* verglichen werden. Es ist wünschenswert, dass man dazu typische saure, neutrale und alkalische Böden benutzt.

2. An denselben Bodenproben mögen die verschiedenen Methoden der Bestimmung für S wie die Methode *Hissink*, *Gedroiz* und *Kelley* ausprobiert und verglichen werden.

3. Da die oben angegebenen Methoden für S im Falle von carbonat- resp. gipsreichen Böden nicht zulänglich ist, wäre es zu wünschen, eine spezielle Methode auch für diese Böden aufzufinden.

LITERATUR-ANGABEN.

¹⁾ v. *Sigmond, Dr. A. A. J.* Ueber die Charakterisierung des Bodens auf Grund des salzsauren Bodenausguges und des Basenaustauschvermögens. Intern. Mitt. für Bodenkunde. Bd. V. (1915) S. 165—224.

²⁾ v. *Sigmond, Dr. A. A. J.* Ueber die Darstellung, Zusammensetzung und Bedeutung der künstlichen Zeolithe von bodenkundlichem Standpunkt. Inaugural Vorlesung d. Verfassers als korrespondierendes Mitglied der Ung. Akademie f. Wissenschaften. In ungarischer Sprache publiziert in den: *Matematikai és Természettudományi Értesítő* Bd. XXXIV. S. 308—315, im Jahre 1916.

v. *Sigmond, Dr. A. A. J.* Ueber einige chemische Reaktionen bei der Ent-

stehung der Szikböden (Alkaliböden). In ungarischer Sprache publiziert an demselben Ort, Bd. XXXV, S. 733—747, im Jahre 1918.

v. 'Sigmond, Dr. A. A. J. Ueber die chemischen und physikalischen Eigenschaften der künstlichen Zeolithe. Ungarisch publiziert in der „Magyar Chemical Polyóirat“ Jahrg. XXII, Heft 9—11, (1916).

v. 'Sigmond, Dr. A. A. J. Die ungarischen Szikböden (Alkaliböden) und ihre Amelioration. Preisgekrönte Arbeit der Ung. Akademie für Wissenschaften. Erschienen in ungarischer Sprache, im Jahre 1925 in der Ausgabe der Ung. Akademie f. Wissenschaften Budapest. In englischer Sprache kurz referiert in „Soil Science“ Ed. XVIII, Nr. 5 Nov. 1924, S. 379—381.

3) v. 'Sigmond, Dr. A. A. J. Neue Erfahrungen über die sogenannten künstlichen Zeolithe und über einige wichtige Bodeneigenschaften. Vorlesung gehalten anlässlich der III. (ausserordentlichen) Intern. Agroeologischen Konferenz in Prag, 1922. Publ. in der Comptes Rendus d. Konferenz im Jahre 1924, S. 124—130.

v. 'Sigmond, Dr. A. A. J. Beziehungen der sogenannten künst. Zeolithe zu dem Basenaustausch und den physikalischen Eigenschaften der Alkaliböden. Vorlesung gehalten anlässlich der IV. Intern. Konferenz für Bodenkunde in Rom im Jahre 1924. Wird erscheinen in den Berichten der Konferenz.

4) Gedroiz K. K. Von 1912 angefangen sind in russischer Sprache eine Anzahl von Publikationen über Bodenabsorption, Basenaustausch, Sättigungszustand, etc. von genanntem Verfasser erschienen. S. A. Waksman (New-Brunswick, N. J.) hat dieselben in englische Sprache übersetzt und C. S. Scofield hat in 1923 durch mimeographische Abdrücke den amerikanischen Fachgelehrten zur Verfügung gestellt. In dieser Ausgabe sind 10 Abhandlungen reproduziert, von denen hier besonders folgende besondere Aufmerksamkeit verdienen;

„Contribution to the method of determining the zeolitic bases in the Soil.“ Orig. Abhandl. in russ. Sprache in Zhur. Opit. Agron. Bd. 19. (Abt. 5.) S. 226—244., ferner.

„Contribution to our knowledge of the absorptive capacity of Soils“ in Zhur. Opit. Agron. Bd. 19. (Jahrg. 1918.) S. 269—322 und Bd. 20. (1919) S. 31—58, ferner.

„On the absorptive power of Soils“. Publikations-Comité des Volks Commissariat für Landwirtschaft, Petrograd 1922, ferner.

„Soils unsaturated with bases. Method of determining in soils the hydrogen present in an absorbed condition. Soil requirement of lime as a neutralizing agent.“ In Zhur. Opit. Agron. Bd. 22. (1924) S. 3—27, ferner.

„Ultramechanical composition of soils and its dependence on the nature of cations present in the soil in an absorbed condition. Liming as a measure of improving the ultra mechanical composition of the soil.“ In Zhur. Opit. Agron. Bd. 22. (1924) S. 29—50.

„Soil absorbing complex and the absorbed soil cations as a basis of genetic soil classification.“ Volks. Commissariat für Landwirtschaft, Leningrad, Publikation Nr. 38 in 1925.

⁵⁾ Kelley, W. P. and Brown, S. M. Replaceable bases in soils. Univ. of Calif. Publications. Techn. Paper No. 15. Sept. 1924.

⁶⁾ Hissink, Dr. D. J. Beitrag zur Kenntniss der Adsorptionsvorgänge im Boden. Intern. Mitt. f. Bodenkunde Bd. XII. (1922) S. 81—112.

Hissink, Dr. D. J. Der Sättigungszustand des Bodens. Zeitsch.f. Pflanzenernährung und Düngung. Bd. IV. Teil A. S. 137—158.

Hissink, Dr. D. J. Base exchange in soils. Transact. of the Faraday Soc. Bd. XX. Nr. 60. Teil 3. in 1925.

ÜBER TITRATIONSKURVEN VON HUMUSBÖDEN

von

Dr. D. J. Hissink und Dr. Jac. van der Spek,
Groningen, Holland.

In der landwirtschaftlichen Wissenschaft nimmt die Frage, wieviel Kalk die Ton-Humus-Substanz eines sauren Bodens adsorbieren muss, um neutrale Reaktion ($\text{pH} = 7$) zu erlangen, eine wichtige Stelle ein. Um diese Kalkmenge zu ermitteln, kann man eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Bodens mit einer passenden Base bis zur Neutralität ($\text{pH} = 7$) potentiometrisch titrieren.

Im nachfolgenden sollen die Resultate der potentiometrischen Titration einiger wässriger Suspensionen von Humusböden mit starken Basen [NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$] mitgeteilt werden. Ehe wir zu einer bestimmten Arbeitsweise übergangen, haben wir den Einfluss der Einwirkungszeit der verschiedenen Basen, sowie der Verdünnung auf die Titrationsergebnisse untersucht.

I. Vorversuche.

1) *Einwirkungszeit.*

20,75 g. trockene Bodensubstanz von Probe B 1690 (s. weiter unten), die 5 g. organische Bestandteile enthielten, wurden in ausgedämpften Flaschen aus Jenaer Glas der Einwirkung von 200 ccm einer 0,0075 N-Lösung der starken Base während je 5, 24, 48, 72 und 96 Stunden überlassen. Bei der ersten dieser Versuchsreihen (Einwirkung 5 Stunden) wurde während der ganzen Einwirkungszeit rotiert; bei den übrigen jeweils $7\frac{1}{2}$ Stunden pro Tag. Bei der 72-stündigen fiel während eines Sonntags das Rotieren aus. Ein Teil der Flüssigkeit wurde nach beendeter Einwirkung und kräftigem Durchschütteln in ein Röhrchen von 45 ccm Inhalt übergeführt. Die Versuchsreihen mit 72- und 96-stündiger Einwirkung waren direct in den Unter-

suchungsröhren angesetzt worden (2,075 g. Boden mit 20 ccm 0,0075 N Basenlösung). Die potentiometrische Messung fand mit der Bülmann-Elektrode statt; die Ablesung erfolgte nach 30 Minuten (1). Einige Bestimmungen wurden doppelt oder dreifach ausgeführt. Die Messungsergebnisse (pH gefunden) sind in der Tabelle I zusammengestellt.

TABELLE I.

Einfluss der Einwirkungszeit auf die gefundene pH.

Base	Einwirkungszeit in Stunden				
	5	24	48	72	96
NaOH	7.50	7.27	7.14	7.10	6.91
	7.50	7.27	7.07	7.09	7.01
			7.04		6.98
	Mittel:				
	7.50	7.27	7.08	7.09	6.97
Ca (OH) ₂	6.83	6.55	—	6.53	—
	6.88	6.50	—	6.55	—
	Mittel:				
	6.85	6.53	—	6.54	—
Ba (OH) ₂	6.85	6.60	6.52	6.51	6.34
	—	—	6.49	—	6.34
	Mittel:				
	6.85	6.60	6.51	6.51	6.34

Man gewinnt den Eindruck, dass bei 72-stündiger Einwirkung das Gleichgewicht erreicht wird, wobei jedoch zu beachten ist, dass bei dieser Versuchsreihe während der letzten 24 Stunden nicht rotiert worden ist. Bei 96-stündiger Einwirkung erhält man wieder etwas kleinere pH-Werte. Wir glauben die Ursache für den Einfluss der Einwirkungszeit in der Peptisation der Humusgele suchen zu müssen. Bei den Titrationen von *Bradfield* (2) stellte sich allerdings das Gleichgewicht in den kolloiden Tonsuspensionen sofort ein. *Crowther* (3) glaubt,

dass die Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich ist, von der pH selbst abhängig ist; bei sauren Suspensionen (pH bis ungefähr 6) wurde Gleichgewicht innerhalb 24, bei alkalischen frühestens in 48 Stunden erreicht. Wenn diese Frage auch noch nicht vollkommen aufgeklärt worden ist, so sind doch wohl alle Wissenschaftler, die sich damit befassen, sich darüber einig, dass man vor der Titration die Basen mindestens 24 Stunden lang einwirken lassen muss. Wir haben die Basen stets 72 Stunden einwirken lassen und dabei pro Tag etwa 7—8 Stunden rotiert.

2) Der Einfluss der Konzentration.

20,75 g. trockner Boden mit 5 g. organischen Bestandteilen (B 1690) wurde 72 Stunden lang der Einwirkung von je 100 ccm 0,0125 N (Versuchsreihe A), 200 ccm 0,00625 N (Versuchsreihe B) und von 400 ccm 0,003125 N (Versuchsreihe C) Basenlösung ausgesetzt. Es kamen also stets äquivalente Basenmengen zur Verwendung.

TABELLE II.

Einfluss der Basenkonzentration auf die gefundene pH.

Base		Versuchsreihe		
		A	B	C
NaOH	pH	6.78	6.91	6.94
		6.81	6.81	7.10
	Mittel:	6.79	6.86	7.02
Ca(OH) ₂	pH	6.28	6.35	6.42
		6.28	6.35	6.32
	Mittel:	6.28	6.35	6.37
Ba(OH) ₂	pH	6.18	6.38	6.42

Die Doppelbestimmungen zeigen zwar mitunter weniger gute Uebereinstimmung, doch ist im allgemeinen ein bestimmter Einfluss der Verdünnung festzustellen; stets führen die verdünnten Lösungen zu weniger sauren pH-Werten. Der Unterschied zwischen der B- und der C-Reihe ist bei NaOH ziemlich gross, bei den Kalk- und Barytreihen gering.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde stets in Anwesenheit von 5 g. organischer Substanz und mit 200 ccm Flüssigkeit, also unter den Bedingungen der Versuchsreihe B gearbeitet.

3) Der Einfluss der Base.

Die Zahlen der Tabellen I und II lassen überdies einen Einfluss der speziellen Base erkennen. In Tabelle III sind die Zahlen für 72-stündige Einwirkung und 200 ccm Basenlösung zusammengestellt.

TABELLE III.

Einfluss der Base auf die gefundene pH.

Base	Normalität	
	0.00625	0.0075
NaOH	6.86	7.09
Ca(OH) ₂	6.35	6.54
Ba(OH) ₂	6.38	6.51

Man erkennt, dass Kalk und Baryt nahezu gleiche; NaOH, in äquivalenter Menge, wesentlich höhere pH-Werte finden lassen. Wie sich aus den folgenden Untersuchungen ergeben wird (s. die Diagramme Seiten 78, 80, 82, 84) verläuft die Titrationskurve für Kalk (und Baryt) flacher als diejenige für Natronlauge. Bei der Titration mit Natronlauge wird daher die Linie $\text{pH} = 7$ bei geringeren Mengen NaOH geschnitten, als den äquivalenten Mengen Ca(OH)₂ und Ba(OH)₂ bei der Titration mit Kalk und Baryt entsprechen würden. Die Erklärung hierfür liegt auf der Hand; Calcium- und Bariumhumat sind minder löslich und auch minder dissoziiert als Natriumhumat.

Die Hydrolyse und daher auch der gefundene pH-Wert, sind darum bei Natriumhumat höher. Bei der Leitfähigkeitstitation äussert sich dieser Unterschied in höherem Leitvermögen (4).

4) Beschreibung der Arbeitsmethode.

Von den untersuchten Böden wurden solche Mengen, die 5 g. organische Substanz enthielten in ausgedämpften Jenaer Glasflaschen mit eingeschiffenen Stopfen mit 200 ccm Lauge behandelt und zwar:

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1. Reihe mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, 72 Stunden | } (8—9 Stunden
pro Tag rotiert). |
| 2. Reihe mit NaOH -Lösung, 72 Stunden | |
| 3. Reihe mit NaOH -Lösung, 5 Stunden unter dauerndem Rotieren. | |

Nach Ablauf der 72, bzw. 5 Stunden wurden die Flaschen gut durchgeschüttelt und etwa je 20 ccm des Inhaltes in Reagensgläser eingefüllt. Die Reagensgläser wurden mit Korken gut verschlossen und etwa 30 Minuten lang in einem Thermostaten bei 18° belassen. Hierauf wurden ca. 50 mgr. Chinhydron zugesetzt, einige Minuten kräftig geschüttelt, die Elektrode eingeführt und nach 6—8 min. gemessen.

Da hierbei, namentlich bei humusarmen Sandböden, grosse Mengen Substanz erforderlich waren, haben wir bei manchen Untersuchungen Bodenmengen, die 0,5 g. organische Substanz enthielten, mit 20 ccm Lösung direct in den Reagensröhrchen rotiert. Man erhielt allerdings auf diesem Wege mitunter weniger gute Resultate; die so bestimmten Punkte fallen nicht immer auf die Titrationskurve. Wir glauben dies auf die mangelhafte Homogenität der humusarmen Sandböden zurückführen zu müssen.

II. Beschreibung der Bodenproben (5), Untersuchungsmethoden und -ergebnisse (s. Tabelle IV).

1718/1724; Niederungsmoor; zwei nebeneinander liegende Parzellen eines Versuchsfeldes, mit und ohne Kalk.

1856/58; 1857/59; Niederungsmoor; vier kleine Parzellen eines Versuchsfeldes, mit und ohne Kalk.

1868/70; 1869/71; ebenso, mit und ohne Kalkdüngung.

1610/1609; Niederungsmoor; zwei Stücke desselben Ackers, eines mit, das andere ohne Kalkdüngung (6).

1690/91; mit Hochmoor vermischter Sandboden (sogen. „Dalgrond“); zwei Parzellen eines kleinen Versuchsfeldes (Sappemeer, Prov. Groningen). 1690 nur mit Stallmist gedüngt, 1691 nur mit Ammoniumsulfat und Superphosphat.

2057 / 2059 / 2061 / 2063; Humussandböden; vier Parzellen eines Versuchsfeldes (IJhorst, Prov. Overijssel); 2057 gedüngt mit Stallmist, 2059 mit Kunstdünger, 2061 wie 2059 jedoch überdies

TABELLE IV.

Bodenprobe No. B	pH	g. auf 100 g. trocknen Boden (105° C)			
		Humus	Ton	Sand	Austausch- barer Kalk (CaO)
1718	5.7	50.0	31.3	18.7	1.734
1724	5.0	50.0	29.9	20.1	1.104
1868/70	6.9	43.0	20.2	36.8	1.815
1869/71	6.4	42.6	23.1	34.3	1.715
1856/58	6.2	44.9	17.7	37.4	1.605
1857/59	5.4	48.1	21.3	30.6	1.390
1609	± 7.0	33.7	24.7	41.6	± 1.689
1610	5.0	40.3	± 23	± 37	1.089
1690	5.4	23.6	7.9	68.5	0.657
1691	4.4	23.4	7.2	69.4	0.395
2061	5.2	7.7	3.8	88.5	0.111
2059	4.9	8.1	3.9	88.0	0.115
2063	4.5	8.8	4.0	87.2	0.075
2057	4.3	9.6	3.6	86.8	0.074
2058	4.3	7.8	n. b.	n. b.	0.060
2062	4.3	5.0	n. b.	n. b.	0.060
1396	3.3	6.7	8.4	84.9	0.009

n. b. = nicht bestimmt; ± = ungefähr.

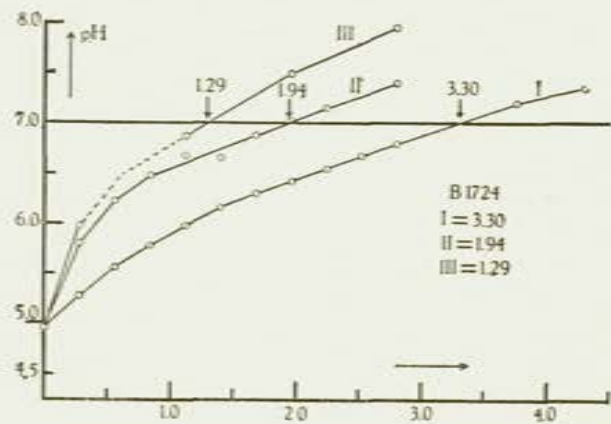
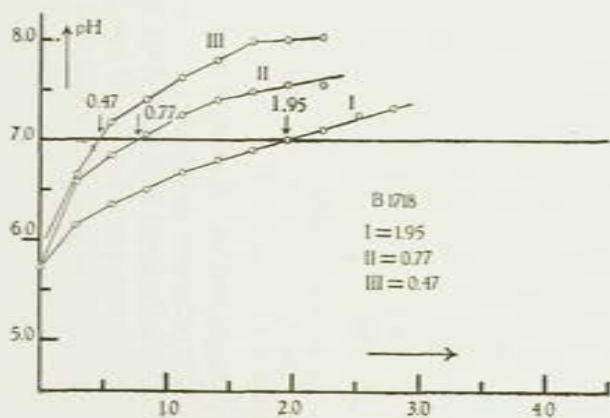
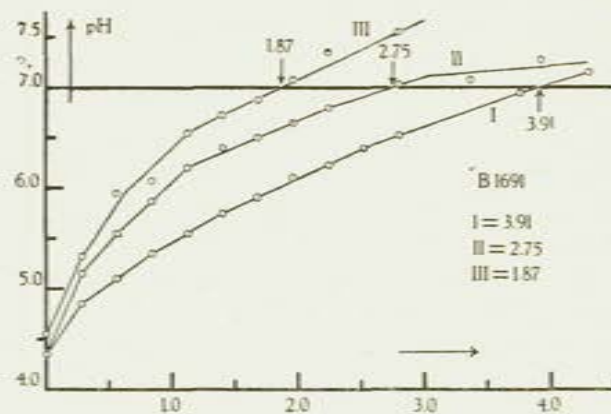
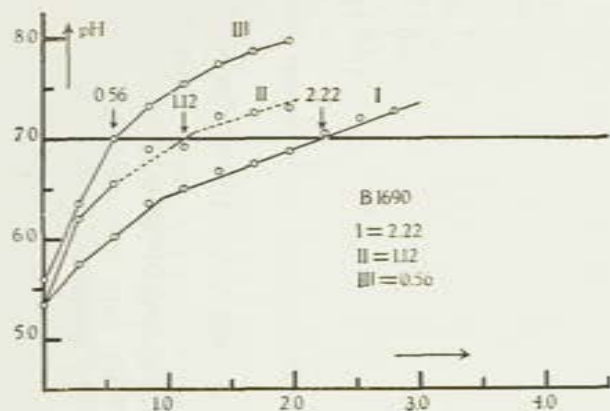
Die Untergründe B 2058 und B 2062 enthalten nahezu gleiche mengen Sand wie B 2057 und B 2061.

mit einmaliger Kalkdüngung, 2063 halb mit Stallmist, halb mit Kunstdünger gedüngt.

Die Proben 2058 und 2062 sind die zugehörigen Untergrunds-
schichten aus 25 cm—50 cm Tiefe.

1396; Humussandboden aus der Provinz Noord-Brabant.

Der pH-Wert wurde mit Hilfe der Büllmannschen Chinhydrone



→ CaO in Prozenten auf Humus [K(Humus)].

g. CaO auf 100 g. Humus	g.
0	4.30
0.28	3.92
0.56	3.76
0.84	3.36
1.12	2.80
1.40	2.52
1.68	2.24
1.96	1.96
2.24	1.68
2.52	1.40
2.80	1.12
3.08	0.84
3.36	0.56
3.64	0.28
3.92	0
4.20	

el. W. st. sc. ne. N. G. re. ze. D. la. II

elektrode in den Suspensionen von 5 g. Humus auf 200 ccm Wasser nach drei Tagen (8—9 Stunden pro Tag rotiert) bestimmt. Die so erhaltenen pH-Werte können etwas verschieden sein von denjenigen, die man mit 5 g. Boden auf 20 ccm Wasser nach 20 Stunden erhält (7).

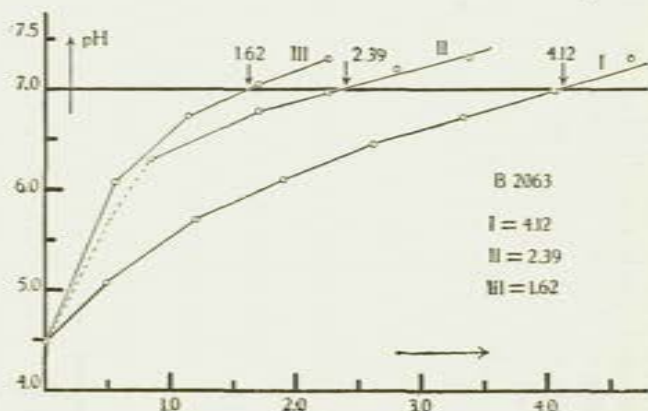
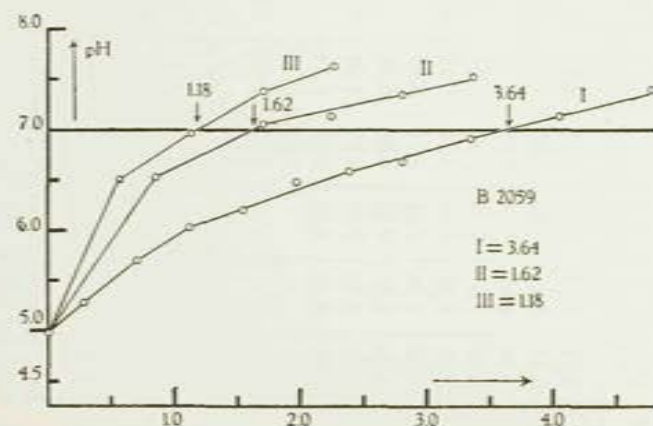
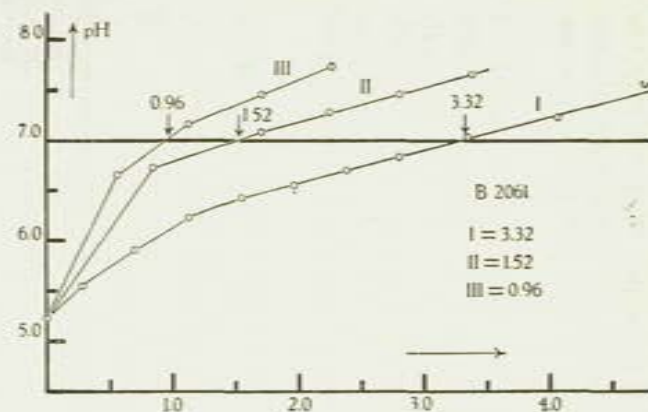
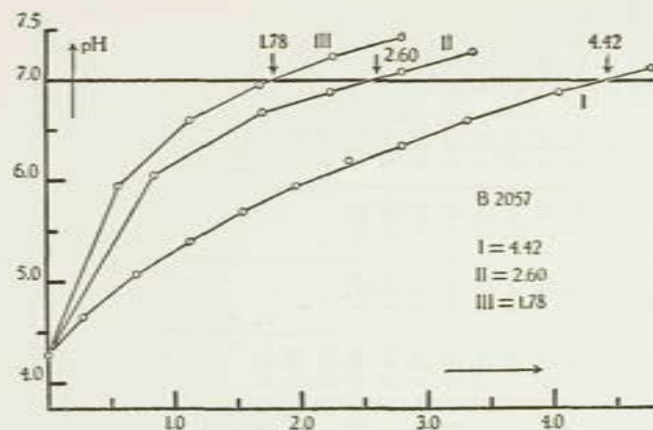
Nur einige der untersuchten Böden enthielten ein bis zwei Zehntel Prozente CaCO_3 . Der Humusgehalt wurde aus dem Glühverluste unter Abzug des CO_2 aus CaCO_3 und des festgebundenen Wassers der Tonsubstanz bestimmt. Als Ton bezeichnen wir die Mineralteilchen mit weniger als 0,02 mm Durchmesser (8). Der austauschbare Kalk wurde durch Auslaugen mit NaCl -Lösung bestimmt (9).

III. Ergebnisse der potentiometrischen Messungen (s. Tabellen V, VI, VII, VIII und IX).

TABELLE V.
Ergebnisse (pH) der Titration.

g. CaO auf 100 g. Humus	B 1718 pH			B 1724 pH			B 1690 pH			B 1691 pH		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
	CaO nach 3 Tagen	NaOH nach 3 Tagen	NaOH nach 5 Stund.	CaO nach 3 Tagen	NaOH nach 3 Tagen	NaOH nach 5 Stund.	CaO nach 3 Tagen	NaOH nach 3 Tagen	NaOH nach 5 Stund.	CaO nach 3 Tagen	NaOH nach 3 Tagen	NaOH nach 5 Stund.
0	5.73	5.73	n. b.	4.95	4.95	n. b.	5.35	5.35	5.59	4.35	4.35	4.56
0.28	6.14	6.57	6.65	5.28	5.80	5.98	5.76	6.19	6.36	4.84	5.15	5.33
0.56	6.34	6.85	7.18	5.55	6.23		6.03	6.54	7.01	5.11	5.54	5.95
0.84	6.51	7.04	7.39	5.77	6.47		6.36	6.90	7.33	5.35	5.88	6.07
1.12	6.68	7.25	7.62	5.98	6.68	6.88	6.49	6.92	7.55	5.55	6.21	6.56
1.40	6.79	7.39	7.81	6.14	6.65		6.68	7.22	7.75	5.74	6.41	6.72
1.68	6.89	7.47	7.97	6.29	6.88		6.75	7.24	7.88	5.90	6.51	6.88
1.96	7.01	7.55	7.99	6.42	7.02	7.49	6.88	7.30	7.97	6.09	6.64	7.07
2.24	7.10	7.55	8.02	6.56	7.14		7.04			6.22	6.79	7.34
2.52	7.25			6.68			7.19			6.39		
2.80	7.33			6.79	7.39	7.95	7.27			6.52	7.02	7.55
3.36											7.07	
3.76				7.20						6.95		
3.92											7.27	
4.30				7.36						7.16		
Schn.	1.95	0.77	0.47	3.30	1.94	1.29	2.22	1.12	0.56	3.91	2.75	1.87

Schn. = Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie $\text{pH} = 7$, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.



→ CaO in Prozenten auf Humus [K(Humus)].

g. CaO auf 100 g. Humus	0	0.28	0.48	0.56	0.70	0.84	1.15	1.54	1.68	1.93	2.26	2.38	2.62	2.81	3.35	4.05	4.76	Schn.
et																		
I																		
(C																		
0,																		

su
sa
10
de
de

Die erhaltenen Ergebnisse der potentiometrischen Untersuchungen sind in den Tabellen V—VIII (Seiten 79, 81, 83, 85) zusammengestellt. Die Zahlen der ersten Kolumne bedeuten die auf 100 g. Humus verabreichten Gramme CaO und worden folgendermassen berechnet. Von B 1718, der 50 % Humus enthielt, wurden je 10 g. trockener Boden, die also 5 g. organische Substanz

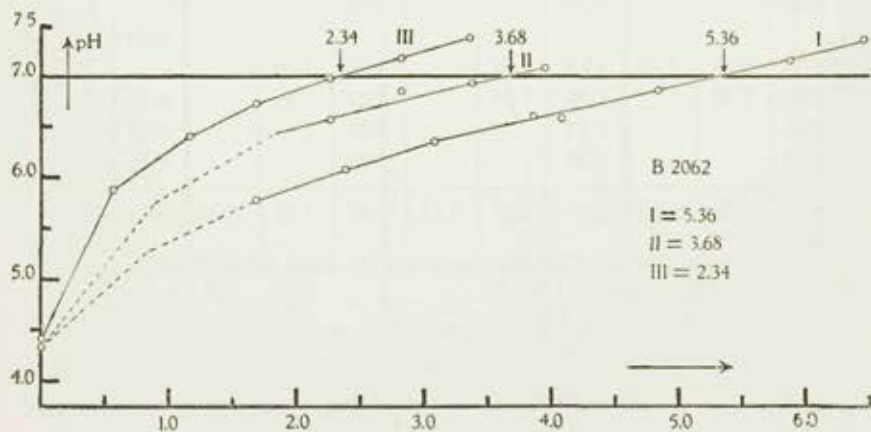
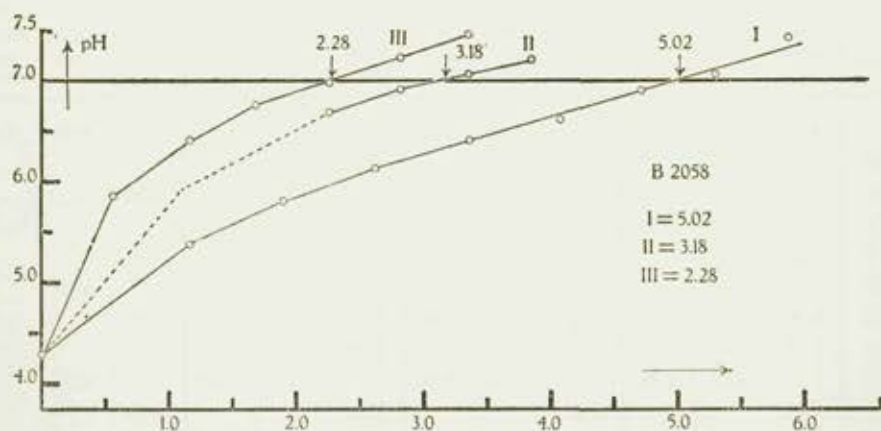
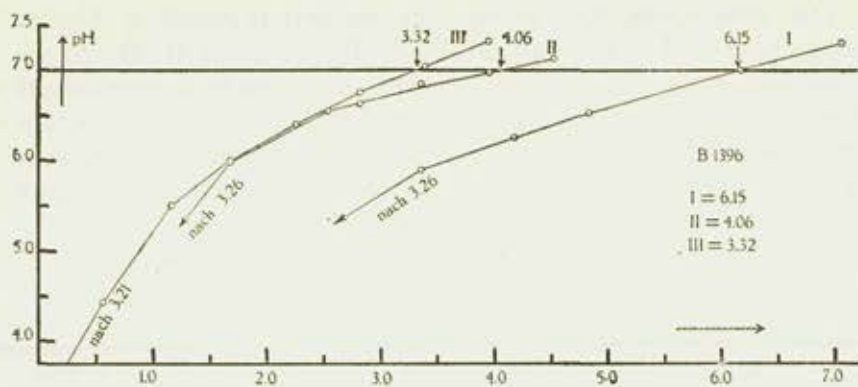
TABELLE VI.

Ergebnisse (pH) der Titration.

g. CaO auf 100 g. Humus	B 2057 pH			B 2059 pH			B 2061 pH			B 2063 pH		
	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.
0	4.29	4.29	4.26	4.96	4.96	4.99	5.25	5.25	5.21	4.48	4.48	4.49
0.28	4.66			5.28			5.55					
0.48										5.08		
0.56			5.94			6.49			6.65			6.08
0.70	5.07			5.71			5.91					
0.84		6.04			6.53			6.72			6.31	
1.15	5.40		6.59	6.02		6.96	6.23		7.15	5.71		6.72
1.54	5.71			6.21			6.42					
1.68		6.67	6.96		7.04	7.36		7.07	7.47		6.78	7.04
1.93	5.96			6.47			6.56			6.10		
2.26		6.88	7.23		7.13	7.62		7.28	7.72		6.96	7.31
2.38	6.20			6.58			6.69					
2.62										6.44		
2.81	6.36	7.07	7.43	6.67	7.36		6.83	7.44			7.20	
3.35	6.60	7.28		6.89	7.54		7.02	7.64		6.71	7.31	
4.05	6.88			7.13			7.23			6.97		
4.76	7.12			7.39			7.54			7.31		
Schn.	4.42	2.60	1.78	3.64	1.62	1.18	3.32	1.52	0.96	4.12	2.39	1.62

Schn. = Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie pH=7, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.

enthalten, in eine Reihe von Fläschchen gebracht. In Fläschchen I von Reihe I wurden 200 ccm ausgekochtes, destilliertes Wasser (0 g. CaO), in Fläschchen II 180 ccm desselben Wassers + 20 ccm 0,025 N Ca(OH)₂-Lösung gebracht. Im letzteren Falle enthielt



→ CaO in Prozenten auf Humus [K (Humus)].

Zweite Zeile von oben zu lesen:

$$20 \times 20 \times 0,025 \times 28 : 1000 = 0,28 \text{ CaO}$$

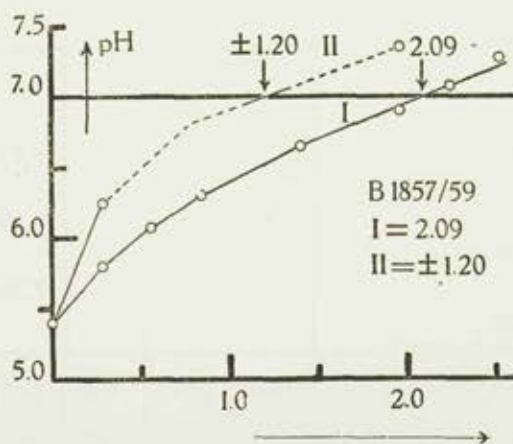
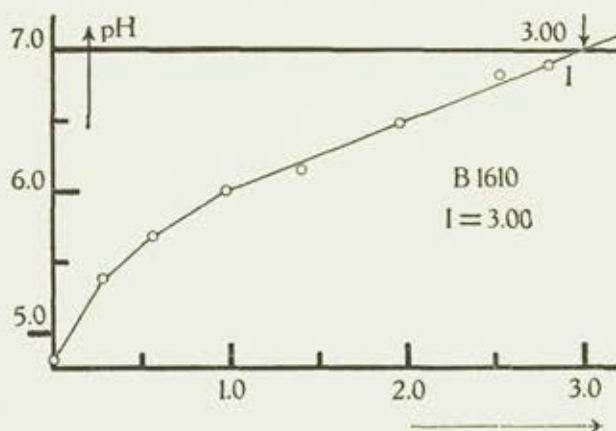
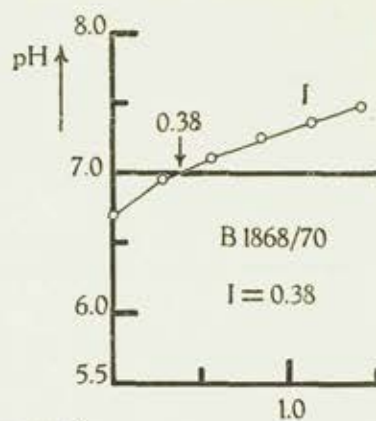
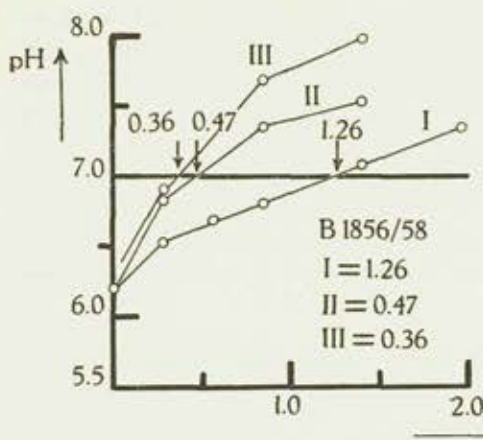
die Flüssigkeit also auf 100 g. Humus, (d.i. in $20 \times 200 \text{ ccm} = 4 \text{ Liter}$), $20 \times 20 \times 0,025 : 1000 = 0,28 \text{ g. CaO}$ (Punkt 2 der Tabelle). Auch die Titrationen mit Natronlauge sind in dieser Weise auf g. CaO per 100 g. Humus umgerechnet. So enthielt Fläschchen 2 (B 1718) der Reihen II und III 10 g. Boden, also

TABELLE VII.

Ergebnisse (pH) der Titration.

g. CaO auf 100 g. Humus	B 1396 pH			B 2058 pH			B 2062 pH		
	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.	I CaO nach 3 Tagen	II NaOH nach 3 Tagen	III NaOH nach 5 Stund.
0	3.26	3.26	3.21	4.27	4.27	4.31	4.32	4.32	4.40
0.56			4.42			5.84			5.88
1.16			5.49	5.37		6.39			6.39
1.68		5.99	6.00			6.76	5.78		6.72
1.90				5.81					
2.26			6.39		6.68	6.97		6.58	6.97
2.38							6.08		
2.53		6.54							
2.62				6.13					
2.82		6.62	6.75		6.91	7.23		6.84	7.17
3.09							6.36		
3.36	5.89	6.84	7.04	6.41	7.05	7.46		6.92	7.38
3.87							6.60		
3.95		6.97	7.33		7.20			7.07	
4.09	6.25			6.61			6.57		
4.52		7.12							
4.73				6.91					
4.84	6.53						6.85		
5.29				7.05					
5.88				7.43			7.15		
6.17	7.01								
6.47							7.35		
7.06	7.30								
Schn.	6.15	4.06	3.32	5.02	3.18	2.28	5.36	3.68	2.34

Schn. = Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie pH = 7, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.



CaO in Prozenten auf Humus [K (Humus)].

5
 lan
 M
 72
 ph

g. CaO
 auf
 100 g.
 Humus

0
 0.28
 0.56
 0.84
 0.98
 1.12
 1.40
 1.96
 2.24
 2.52
 2.80

Schn.

g.

s

6

V

(

V

v

g

F

V

v

5 g. organischen Stoff, 180 ccm H_2O und 20 ccm 0,025 N Natronlauge, also pro 100 g. Humus eine 0,28 g. CaO äquivalente Menge NaOH.

In der auf Seite 76 angegebenen Weise wurde nun nach 72 Stunden (Reihen I und II) oder 5 Stunden (Reihe III) der pH-Wert bestimmt. Bei Anwesenheit von 0,28 g. CaO ergab

TABELLE VIII.

Ergebnisse (pH) der Titration.

g. CaO auf 100 g. Humus	B 1856/58 pH			B 1857/59 pH			B 1868/70 pH			B 1610 pH		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
	CaO nach 3 Tagen	NaOH nach 3 Tagen	NaOH nach 5 Stund.	CaO nach 3 Tagen	NaOH nach 3 Tagen	n. b.	CaO nach 3 Tagen	n. b.	n. b.	CaO nach 3 Tagen	n. b.	n. b.
0	6.2	6.2	n. b.	5.4	5.4		6.7			4.8		
0.28	6.52	6.83	6.89	5.81	6.24		6.96			5.37		
0.56	6.68			6.07			7.10			5.67		
0.84	6.80	7.36	7.68	6.29			7.25					
0.98										5.99		
1.12							7.34					
1.40	7.08	7.52	7.97	6.65			7.47			6.16		
1.96	7.34			6.91	7.34					6.47		
2.24				7.07								
2.52				7.27						6.83		
2.80										6.91		
Schn.	1.26	0.47	0.36	2.09	± 1.20		0.38			3.00		

Schn. = Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie pH = 7, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.

sich pH für B 1718 zu 6,14 bei Reihe I; 6,57 bei Reihe II und 6,65 bei Reihe III (s. Tabelle V). Bei Anwendung von reinem Wasser, also ohne $Ca(OH)_2$ bzw. NaOH, wurden bei Reihe III (5 Stunden) — soweit gemessen — meist etwas höhere pH-Werte erhalten als bei den Reihen I und II (72 Stunden).

Die Versuchsergebnisse sind auf den Seiten 78, 80, 82, 84 graphisch dargestellt. Als Abscissen sind die g. CaO pro 100 g. Humus, als Ordinaten die gemessenen pH-Werte eingetragen. Wie bereits bemerkt wurde, fallen einige der Punkte, die mit weniger Substanz (0,5 g. Humus, 20 ccm Flüssigkeit) erhalten

wurden, etwas aus den Kurven heraus. Der Schnittpunkt der Titrationskurve mit der Linie $\text{pH} = 7$ wurde durch Interpolation erhalten. Derselbe gibt direkt die Menge CaO pro 100 g. Humus. Für B 1718 ergeben sich so 1,95; bzw. 0,77 und 0,47 g. CaO in den Reihen I, II und III (siehe Tabelle V).

Von einigen Böden konnten wegen Mangel an Substanz nur eine oder zwei der drei Kurven bestimmt werden.

TABELLE IX.

Boden- probe No. B	Ergebnisse der potentiometrischen Titrationsen bei $\text{pH} = 7$, umgerechnet auf g. CaO auf 100 g. Humus.			g. CaO auf 100 g. Humus im ursprünglichen Boden = K (Humus).	K (Humus) bei $\text{pH} = 7$, be- rechnet aus den Ergebnissen nach		
	Serie I (CaO , 72 St.)	Serie II (NaOH , 72 St.)	Serie III (NaOH , 5 St.)		Serie I	Serie II	Serie III
1718	1.95	0.77	0.47	3.47	5.42	4.24	3.94
1724	3.30	1.94	1.29	2.21	5.51	4.15	3.50
1868/70	0.38	n. b.	n. b.	4.22	4.60	n. b.	n. b.
1856/58	1.26	0.47	0.36	3.57	4.83	4.04	3.93
1857/59	2.09	± 1.20	n. b.	2.89	4.98	± 4.09	n. b.
1609	n. b.	n. b.	n. b.	± 5.01	n. b.	n. b.	n. b.
1610	3.00	n. b.	n. b.	2.70	5.70	n. b.	n. b.
1690	2.22	1.12	0.56	2.78	5.00	3.90	3.34
1691	3.91	2.75	1.87	1.69	5.60	4.44	3.56
2061	3.32	1.52	0.96	1.44	4.76	2.96	2.40
2059	3.64	1.62	1.18	1.42	5.06	3.04	2.60
2063	4.12	2.39	1.62	0.85	4.97	3.24	2.47
2057	4.42	2.60	1.78	0.77	5.19	3.37	2.55
1396	6.15	4.06	3.32	0.13	6.28	4.19	3.45
im Mittel:					5.2	3.8	3.2

n. b. = nicht bestimmt; $\pm$ = ungefähr.

IV. Besprechung der Ergebnisse.

Alle Laugekurven der Reihe III (5 Stunden) liegen links von den Laugekurven der Reihe II (72 Stunden), und diese wieder links von den Kalkkurven der Reihe I (72 Stunden). Aus dem Verlauf der Kurven II und III glauben wir ableiten zu müssen, dass der Gleichgewichtszustand nach 5 Stunden noch nicht erreicht ist. Wie bereits bemerkt wurde, glauben wir ferner die Ursache des Unterschiedes zwischen dem Verlauf der I. und II. Kurve in der Verschiedenheit der Löslichkeiten und der mit dieser zusammenhängenden Hydrolysegrade von Natrium- und Kalkhumat suchen zu müssen.

Aus unseren Beobachtungen folgt also, dass die *Berechnung* der Kalkmengen, die nötig sind, um den untersuchten Böden eine $\text{pH} = 7$ zu verleihen, auf Grund der potentiometrischen Titrationskurven zu verschiedenen Ergebnissen führt, je nachdem man bei der Titration $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Reihe I) oder NaOH während längerer (Reihe II) oder kürzerer Zeit (Reihe III) einwirken lässt. Die Unterschiede sind umso grösser, je sauerer die Böden sind.

Praktisch wichtig ist nun die Frage, welche der drei in vitro ausgeführten Versuchsreihen diejenigen Verhältnisse wiedergibt, die unter natürlichen Bedingungen, also bei der Bekalkung des Bodens, auftreten. *Müssen also 100 g. Humus, die in 200 g. des Bodens B 1718 enthalten sind, unter natürlichen Bedingungen, 1,95 oder 0,77 oder 0,47 g. CaO binden, damit der pH-Wert dieses Bodens = 7 wird? Das ist die Frage, warum es sich hier handelt.*

Schon deswegen, weil man mit Kalk und nicht mit Natronlauge düngt, wird man geneigt sein, anzunehmen, dass die Ergebnisse der Reihe I (Kalktitration) den wirklichen Verhältnissen näher kommen, als diejenigen der Natrontitration.

Überdies glauben wir, dass noch die folgenden Betrachtungen zu Gunsten der Zahlen von Reihe I sprechen. In der Tabelle IV sind die Gehalte an Humus und austauschbarem Kalk zusammengestellt; für B 1718 sind dieselben 50,0 % bzw. 1,734 %. Aus diesen Zahlen sind die Gramme austauschbarer Kalk pro 100 g. Humus berechnet, also für B 1718 $100 \times 1,734 : 50,0 = 3,47$ g. Diese Zahl ist als $K(\text{Humus})$ des ursprünglichen Bodens in Tabelle IX aufgenommen. Nimmt der Humus Kalk auf, so wird K grösser. Wir haben nun weiter berechnet, wie gross

K(Humus) wird, wenn der Humus die Mengen CaO, die nach den Reihen I, II und III gefunden worden sind, aufnimmt. Für B 1718 ergibt sich so:

aus Reihe I: $3,47 + 1,95 = 5,42$ g.;

„ „ II: $3,47 + 0,77 = 4,24$ g.;

„ „ III: $3,47 + 0,47 = 3,94$ g.

Diese Zahlen sind in Tabelle IX als K(Humus) auf Grund der Titrationsergebnisse aufgenommen. Endlich sind auch die zugehörigen Mittelwerte, nämlich 5,2 — 3,8 — 3,2 berechnet worden.

Es ist nun weiter die Frage, welcher dieser drei Werte — 5,2 — 3,8 — 3,2 — am besten mit dem K(Humus)-Wert neutraler, natürlicher Humusböden übereinstimmt. Ein derartiger Boden B 1609 (pH = 7) ergab einen K(Humus)-Wert von 5,01. Auch in mehreren anderen Fällen wurde der K(Humus)-Wert von neutralen, natürlichen Humusböden zu ungefähr 5 gefunden. (Siehe Nachschrift, Seite 93).

Aus den Zahlen der Kolumne 6 in Tabelle IX ergibt sich, dass der Mittelwert 5,2 aus ziemlich verschiedenen Zahlen (Minimum 4,6 bei B 1668/70, Maximum 6,28 bei B 1396) hervorgeht. Teilweise lassen sich diese Verschiedenheiten daraus erklären, dass auf den Gehalt an Mg, K und Na keine Rücksicht genommen worden ist; der Gehalt an austauschbarem Mg, K und Na wurde ja nicht bestimmt (10). Vermutlich wird auch die Humussorte wohl eine Rolle spielen, und endlich ist bei der Berechnung keine Rücksicht auf den Tongehalt genommen worden.

Wie dem auch sei, jedenfalls glauben wir, dass der Gehalt an austauschbarem Kalk natürlicher, neutral reagierender Humusböden darauf hinweist, dass die Ergebnisse der Kalktitration (Reihe I) der Menge Kalk, die der Humus aufnehmen muss, um ein pH = 7 zu erlangen, näher kommen, als diejenigen der Natrontitrationen (Reihen II und III).

Schliesslich ergibt sich noch aus nachfolgendem, dass der Humus unter natürlichen Verhältnissen Kalk aus der Kalkdüngung wirklich nahezu nach der Kalkkurve von Reihe I aufnimmt und in keinem Falle nach den Natronkurven II oder III. Die Proben B 1718 und B 1724 wurden im September 1924 von zwei dicht nebeneinander liegenden Parzellen (von je 1 Ar Grösse) eines Versuchsfeldes genommen. B 1718 hatte im September 1923 eine Kalkdüngung (Kreideschlamm) erhalten, B 1724 nicht. Bei der Voruntersuchung erwies sich der

gesamte Boden des Versuchsfeldes als sehr homogen und wir glauben daher annehmen zu können, dass B 1718 vor der Kalkdüngung dieselbe Zusammensetzung wie B 1724 hatte. Hieraus folgt, dass B 1718 infolge der Kalkdüngung pro 100 g. Humus $3,47 - 2,21 = 1,26$ g. Humuskalk festgelegt hat [Unterschied der $K(\text{Humus})$ -Werte]. Suchen wir nun auf der Kalkkurve von B 1724 (Reihe I) den pH -Wert bei Zusatz von 1,26 g. CaO pro 100 g. Humus auf, so finden wir ein $pH = 6,06$. Dieser Wert stimmt beinahe mit der pH des bekalkten Bodens B 1718, nämlich 5,7, überein.

In derselben Weise finden wir auf der pH -Kurve von B 1857/59 (Reihe I) bei $3,57 - 2,89 = 0,68$ CaO eine $pH = 6,17$, während die pH des bekalkten Bodens 1856/58 $= 6,2$ ist. Auf der Kurve von B 1610 (Reihe I) bei $5,01 - 2,70 = 2,31$ CaO ergibt sich eine $pH = 6,66$ während für den bekalkten Boden B 1609 $pH = 7$ ist.

Die Böden B 1690 und 1691 liefern endlich Beispiele eines nur mit Stallmist (1690) und eines mit Stallmist und Ammonsulfat gedüngten Bodens (B 1691) desselben Versuchsfeldes. Auf der pH -Kurve von B 1691 (Reihe I) finden wir bei $2,78 - 1,69 = 1,09$ CaO eine $pH = 5,53$, während pH für 1690 $= 5,4$ ist (11).

Aus dem Vorstehenden ist zu schliessen, dass die pH -Kurve der Reihe I (Kalktitration, 72 Stunden) und nicht die pH -Kurven der Reihen II und III (Natrontitrationen, 72 und 5 Stunden) richtig angibt, wieviel Gramme Kalk 100 g. Humus festlegen müssen, um eine bestimmte pH im allgemeinen und eine $pH = 7$ im speziellen zu erreichen. Eine Umrechnung der Natronzahlen auf CaO ist also nicht zulässig. Dass hierbei grosse Fehler gemacht werden, mögen zwei Beispiele lehren.

Das Volumgewicht von B 1718 im natürlichen Zustande ist 0,5 (12). Eine Schicht von B 1718 von 10 cm Dicke wiegt pro ha. also 500.000 kg. und enthält 250.000 kg. Humus. Nach den Ergebnissen von Reihe I muss der Humus in dieser Schicht $2500 \times 1,95 = 4875$ kg. CaO binden, damit eine $pH = 7$ erreicht wird; nach Reihe II aber $2500 \times 0,77 = 1925$ kg. und nach Reihe III nur $2500 \times 0,47 = 1175$ kg. Die Ergebnisse der Laugentitration 1925 kg. und 1175 kg. sind also erheblich zu niedrig. Mittels der CaO -Kurven (Reihe I) kann nun weiter berechnet werden, wie hoch die pH wird, wenn die Mengen 1925 kg. CaO und 1175 kg. CaO vom Humus festgelegt werden. Man findet dann 6,47 bzw. 6,28, statt $pH = 7$ (13).

Für den Boden des Versuchsfeldes IJhorst B 2061 ist das Volumgewicht im natürlichen Zustande = 1,02, ein Schicht von 10 cm Dicke wiegt also pro ha. 1020.000 kg. und enthält 78.540 kg. Humus. Die drei Kalkzahlen werden hier nach Reihe I $785,4 \times 3,32 = 2607$ kg., nach Reihe II $785,4 \times 1,52 = 1194$ kg., nach Reihe III $785,4 \times 0,96 = 754$ kg. CaO.

Wir betonen nochmals ausdrücklich, dass die Mengen 4875 kg. CaO (B 1718) und 3144 kg. CaO (B 2061) diejenigen Kalkmengen darstellen, die durch den Humus in einer 10 cm dicken Schicht *festgelegt* werden müssen, um $\text{pH} = 7$ zu erreichen. Eine ganz andere Frage ist natürlich, mit wieviel Kalk man düngen muss, um dieses Resultat zu erzielen. Das wird von allerhand anderen Umständen abhängen. Ein Teil des Kalkes wird im Laufe der Zeit vom Regenwasser ausgelaugt werden, ein anderer durch die Pflanzen aufgenommen werden, ein weiterer als CaCO_3 zurückbleiben. Dabei ist noch zu bedenken, dass die Geschwindigkeit, mit der der Humus den Kalk bindet, vom Sättigungszustande, bezw. von den K_s und pH_s -Werte abhängt. Je weniger Kalk der Humus enthält, um so schneller nimmt er den Kalk auf; ein Boden mit $\text{pH} = 6-7$ nimmt Kalk nur langsam auf (14). Auch der Verteilungsgrad des Kalkdüngers ist naturgemäss von Bedeutung. Die Zahlen 4875 kg. und 3144 kg. sind also nur als die Mindestmengen CaO zu betrachten.

Es ist schliesslich überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Kalkmenge, die pro ha. notwendig ist, um dem Boden eine $\text{pH} = 7$ zu verleihen, nicht mit derjenigen zu verwechseln ist, die in der Praxis gegeben werden muss, um den Pflanzenwuchs zu fördern.

Kurze Zusammenfassung.

An 16 Humusböden von stark verschiedenem Humusgehalt (50,0 %—6,7 %) wurde der Einfluss der Zeit, der Konzentration und der Base auf die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen studiert.

Es zeigte sich, dass das Gleichgewicht nach ungefähr 3 Tagen erreicht war (Tabelle I). Bei zunehmender Verdünnung nahm pH , zumal bei NaOH, zu. Bei Kalk und Baryt war der Unterschied zwischen 200 ccm und 400 ccm Flüssigkeit auf 5 g. org. Substanz gering (Tabelle II).

Die Titrationskurven von den Serien I (CaO, 72 Stunden), II (NaOH, 72 Stunden) und III (NaOH, 5 Stunden) haben einen ganz verschiedenen Lauf (graphische Darstellungen und Tabellen, Seiten 78—85; NaOH auf CaO umgerechnet). Es besteht also ein grosser Unterschied zwischen den Mengen Basen, welche bei diesen drei Titrationen erforderlich sind, um den pH-Wert 7 zu erreichen (15).

Aus verschiedenen Gründen wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Ergebnisse der Kalktitration (Serie I, CaO, 72 Stunden) diejenigen Mengen CaO angeben, welche der Humus der untersuchten Böden festlegen muss, um im allgemeinen eine bestimmte pH und insbesondere die $\text{pH} = 7$ zu erreichen. Die zu diesem Zwecke aus den beiden Titrationskurven mit Natronlauge berechneten CaO-Mengen sind viel zu gering. So würde z.B. der Humus des Bodens B 1724 pro ha. in einer 10 cm dicken Schicht nach der Laugetitration III (5 Stunden) 3225 kg. CaO (16) und nach der Laugetitration II (72 Stunden) 4850 kg. CaO festlegen müssen, um dem Boden eine neutrale Reaktion ($\text{pH} = 7$) zu verleihen, während dieser Betrag nach der Kalktitration I (72 Stunden) 8250 kg. CaO ist. Diese letzte Zahl kommt dem wirklichen Wert am nächsten.

Nachdrücklich wurde betont, dass die erwähnten Zahlen sich auf die Mengen CaO beziehen, welche der Humus (resp. die Tonsubstanz) festlegen muss, damit der Boden einen pH-Wert = 7 erreicht (11). Mit wieviel CaO der Boden gedüngt werden muss, um dieses Ziel zu erreichen, ist eine ganz andere Frage, und diese Frage muss wiederum genau unterschieden werden von der dritten Frage, mit wieviel CaO der betreffende Boden in der Praxis für eine bestimmte Kultur zu düngen ist.

BEMERKUNGEN.

- 1) Siehe diese Verhandlungen, Seite 30.
- 2) The nature of the acidity of the colloidal clay of acid soils, by *Richard Bradfield*, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2669—2678 (1923). Auf Seite 2672 teilt *Bradfield* mit, dass „equilibrium was attained almost instantly“ und auf Seite 2677 „that the reaction of the colloidal material is very rapid“.
- 3) Studies on soil reaction by *Edward M. Crowther* (III), The Journal of Agricultural Science **15**, 201—221 (1925). Auf Seite 207 sagt *Crowther*: „Approximately constant values are given after a few hours when the final solutions are still on the acid side, but increasingly longer periods are required for the more alkaline suspensions“.

- 4) Der Sättigungszustand des Bodens, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, A. Wissensch. Teil, 4. Jahrgang., Heft 3, Seite 137—158; siehe Seite 141 und Seite 154, Anmerkung 4.
- 5) Für weitere Besonderheiten betr. die Versuchsfelder, siehe diese Verhandlungen, Seite 175.
- 6) Für weitere Besonderheiten siehe Groninger Landbouwblad vom 23. Februar und 1. März 1924.
- 7) Betr. den Einfluss der Verdünnung auf die pH siehe diese Verhandlungen, Seite 32.
- 8) Die Methode der mechanischen Bodenanalyse ist beschrieben in den Mitteilungen der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, Neue Folge, Band I, Seite 149—169 (1925).
- 9) Intern. Mitteilungen für Bodenkunde 12, 104—105 (1922).
- 10) Eine erste Korrektur betr. den Gehalt an austauschbarem Mg, K und Na kann man etwa folgendermassen anbringen. Bei der Untersuchung einiger Humussandböden (Ackerkrumen) wurden im Mittel 80 Ca auf 20 (Mg + K + Na) gefunden. Nehmen wir an, dass dieses Verhältnis auch in den hier untersuchten Böden vorherrscht, und rechnen wir (Mg + Na + K) auf CaO um, so wird der neue K(Humus)-Wert für B $1868/70 = 4,22$; $0,8 = 5,27$ und für B 1396 $0,13 : 0,8 = 0,16$. Bei pH = 7 wird K dann $5,27 + 0,38 = 5,65$ bzw. $6,15 + 0,16 = 6,31$. Diese beiden K-Werte liegen schon viel näher bei einander als die Werte 4,66 und 6,28 aus Tabelle IX. Aber auch bei der Anbringung dieser Korrektur bleiben ziemlich grosse Verschiedenheiten bestehen (Minimum 5,12, Maximum 6,31 in der Ackerkrume). Vielleicht würde eine Bestimmung des austauschbaren Mg, Na und K zu noch besserer Uebereinstimmung der K-Werte bei pH = 7 führen.
- 11) Man soll weiter noch bedenken, dass die Aufnahme von Basen durch den Boden aus einer Lösung ein Adsorptionsvorgang ist. Nicht alle Base wird vom Boden aus der Lösung gebunden, aber ein Teil bleibt in der Lösung zurück, und zwar desto mehr, je konzentrierter die Lösung ist. Bei den Titrationen bindet der Humus des Bodens also etwas weniger Kalk als hinzugefügt ist; das CaO in der Lösung erhöht den pH-Wert. Vorausgesetzt, dass die Menge CaO, welche man bei der Titration eines Bodens hinzufügen muss, um einen pH-Wert = 7 zu erreichen, gleich a sei und dass eine Menge b CaO durch den Humus festgelegt werde, so bleibt eine Menge (a—b) CaO in der Lösung zurück. Wenn nun der Humus dieses Bodens in der Natur eine Menge CaO = a gebunden hätte, und dieser Boden wird mit Wasser geschüttelt, dann löst sich etwas CaO, aber da die Kalkumate im Boden eingetrocknet sind (Gel-Zustand) und wenig löslich, wird wahrscheinlich etwas weniger CaO als (a—b) aufgelöst. Der pH-Wert wird also etwas niedriger als 7 gefunden werden. Ist dieser Gedankengang richtig, dann würde der Humus etwas mehr CaO als a binden müssen, um einen pH-Wert = 7 zu erreichen.
- 12) Bei dieser Gelegenheit möge auf einen Fehler hingewiesen werden, den man bei der Umrechnung der gefundenen Titrationszahl auf einen Hectar Boden bis zu gewisser Tiefe begeht. Hierfür muss das Volumgewicht des untersuchten Bodens bekannt sein. Bisweilen wird dasselbe so bestimmt, dass man ein Gefäss bekannten Inhaltes mit dem lufttrockenen Boden füllt, während man natürlich das Volumgewicht des Bodens in seiner natürlichen Lagerung kennen müsste. Dass diese beiden Volumgewichte erheblich verschieden sein können, bemerkten wir bei einem humushaltigen Sandboden, für den als Volumgewicht im natürlichen Zustande 1,02 gefunden wurde, während Füllung eines Messgefässes mit dem lufttrocknen Boden ein Volumgewicht von 1,13 ergab.

- 13) Zu bedenken ist, dass die CaO -Kurve im Anfang steil, dann aber flacher verläuft. Dies bedeutet, dass die zur Erzielung einer bestimmten pH -Änderung nötigen CaO -Menge umso grösser wird, je mehr man sich dem pH -Wert = 7 nähert ($\frac{d\text{CaO}}{d\text{pH}}$ nimmt zu). Zumal um die pH von 6,5 auf 7 zu bringen, ist viel CaO nötig. Untenstehende Tabelle enthält die Mengen CaO (g. auf 100 g. Humus), die nötig sind um eine bestimmte pH -Änderung hervorzurufen.

pH-Änderung von	B 1718	B 1724	B 1856/58	B 1857/59	B 1610	B 1690	B 1691	B 2061	B 2059	B 2063
4,5—5,0	—	—	—	—	—	—	0,36	—	—	0,42
5,0—5,5	—	0,46	—	—	0,30	—	0,60	—	0,49	0,54
5,5—6,0	—	0,66	—	0,40	0,58	0,43	0,79	0,59	0,58	0,75
6,0—6,5	0,65	0,97	—	0,69	1,01	0,60	0,91	0,95	1,11	1,01
6,5—7,0	1,11	1,17	1,00	0,92	1,01	1,08	1,16	1,54	1,44	1,38

- 14) Siehe diese Verhandlungen, Seite 188 und 194.
- 15) J. H. Aberson hat in seiner Arbeit: „De reactie van den grond en de behoefte aan kalk“, Landbouwkundig Tijdschrift 36ste Jaargang (November 1924), Seite 406, schon bemerkt, dass die zur Erreichung einer neutralen Reaktion ($\text{pH} = 7$) nötige Anzahl ccm Base bei Anwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ungefähr 2 bis 4 Mal grösser ist als bei Anwendung von NaOH .
- 16) Dass das Resultat 3225 kg. der Laugetitration III von B 1724 viel zu gering ist, zeigt sich beim Vergleich der Böden B 1718 (gekalkt) und B 1724 (ungekalkt). B 1718 hat infolge der Kalkdüngung pro ha. in einer 10 cm dicken Schicht in der Humussubstanz 3150 kg. CaO festgelegt [$5000 \times (1,734 - 1,104)$; siehe Tabelle IV]. Nach der Laugetitration III müsste die pH von B 1718 nun nahezu 7 sein, während dieselbe in Wirklichkeit nur 5,7 worden ist.

Nachschrift. Wie schon in dem Nachschrift auf Seite 39 mitgeteilt worden ist, sind die pH -Werte mit der Büllmann-Elektrode alle um 0,17 zu niedrig. Insbesondere sei hervorgehoben, dass die in Tabelle IX (Kolumne 6, 7 und 8) gegebenen CaO -Werte erforderlich sind um einen pH -Wert von 7,17 (nicht von 7,0) zu erreichen. Auch hier hat dieser Fehler auf die allgemeinen Schlussfolgerungen keinen Einfluss.

ON THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE LIME REQUIREMENT OF THE SOIL

by

Harald R. Christensen and S. Tovborg Jensen,
Lyngby, Denmark.

All the methods hitherto used in Denmark (1—2)¹⁾ for investigating the lime requirement of soil — determination of the soil's effervescence to acid, the reaction determination in an aqueous soil suspension, of late in a soil suspension in 1/n chloride of potassium solution, and the azotobacter test — are chiefly qualitative. These methods²⁾ whose value has been controlled by a large number of field experiments in liming can only determine in a general way whether or not a soil requires lime, but give no reliable information as to the amount of lime necessary to satisfy the lime requirement.

However many tentative solutions of the problem have been presented (3—10). Under one form or another the underlying principle in each is always a determination of the "titration acidity" of the soil, expressed numerically by the amount of basic substance a certain soil portion can neutralize, and usually computed for the amount of soil found at the depth of a plough share in a certain area unit. These various methods often give very different results. In a series of investigations made earlier at the Danish State Laboratory for Plant Culture by Harald R. Christensen (2) some of these are compared — the *Tacke and Süchting* carbonic acid method, *Daikuhara's* chloride of potassium method and *Baumann and Gully's* acetate method. It was found that none of the methods could give reliable information about the soil's content of really acid reacting substances, that

¹⁾ The figures in () refer to the list of authority used p. 114/115.

²⁾ An exception is the reaction determination in an extract of chloride of potassium (*Hasenbäumer* test) introduced first long after the field experiments in question were brought to a close, about 1909.

is to say, substances which in solution, cause a greater hydrogen-ion concentration than 10^{-7} , and we do not feel that any of them can as yet be satisfactorily used for determining the degree of the lime requirement of the soil in order to give practical information to farmers.

We could not perhaps expect that various methods would give the same result for the same soil, or that a definite relation would be found between the results. The manner of proceeding, the kind and strength of the basic substances or salts vary greatly of course influencing the results. Then too, titration is only carried out to a single point on the reaction scale — the changing point of a more or less casually chosen indicator — and as we know this point varies greatly with the different indicators, none of the methods suggested, then, give sufficiently reliable information concerning the course of the reaction with the bases used that we can determine the amount of base necessary to obtain an arbitrary reaction change within the domain bounded by the solution used in the reaction, and the understanding of this relation is just what is of great interest and importance in soil investigations.

Bjerrum and Gjaldbæk (11) in their fundamental work on the reaction of calcium carbonate considered this problem and they suggested using the electrically described titration curve to obtain a more complete characterization of the relation of a soil to acids and bases.

Since then several scientists (12—16) have suggested drawing a curve of titration in making a qualitative determination of the acidity of the soil, and used sodium-, barium- or calcium-hydroxide as acid saturating agents. In these investigations insufficient attention seems to have been paid to the power to cause reaction changes exerted by the carbonic acid content of the atmosphere on soil suspensions to which a basic surplus has been added. However, *S. Tovborg Jensen* (15), working at the State Laboratory for Plant Culture, Lyngby, Denmark, and using Professor E. Biilmann's quinhydrone electrode, worked out a titration method whose characteristic feature is the fact that *when calcium hydroxide is used as base, the surplus remaining after reaction with the soil has taken place passes into calcium carbonate in equilibrium with the carbon dioxide pressure of the air, and which may be said to be a decided advance.* By this method, which gives information in

regard to the power of carbonate of lime to cause reaction changes, constant results are obtained which may be easily reproduced, when the investigation is repeated.

Even when the best possible technical aid is at hand for making a laboratory determination of a soil's buffer effect on lime, it is by no means permissible — though often done — to apply directly the values found in such investigations to field soils; on the contrary there is every reason to believe that the same amount of lime causes a greater reaction change in a given quantity of soil when it is mixed with soil in suspension in retorts than when it is applied in the field in practical farming mixed with soil as more or less finely ground marl or lime.

For further elucidation of this question, so important for the practical application of lime, a series of investigations have been made at the Danish State Laboratory for Plant Culture which are briefly described in the following.

The basis of the investigations which were made at the Danish State Laboratory for Plant Culture by *S. Tovborg Jensen*¹⁾, is a series of field experiments with various quantities of lime applied to various soils in different parts of Denmark, for it is only when laboratory work is supplemented by field experiments that it is possible to compare the power of definite quantities of lime to cause changes in reaction when applied to soil under laboratory and field conditions respectively. Eight field experiments carried out according to different plans with increasing quantities of lime were available.

The manner of proceeding was as follows:

When the pH values in soil samples representing the various quantities of lime applied in field experiments were determined and the results noted graphically with pH values indicated as ordinates and the amount of lime added (kg. per ha.) as abscissa, a curve is drawn showing how the pH concentration of the soil in question is changed by the application of lime in the field. If to definite amounts (by weight) of soil from unlimed plots increasing quantities of calcium carbonate are added in the laboratory, a corresponding curve is found

¹⁾ See further: *S. Tovborg Jensen*: Undersøgelser over Kalciumkarbonatets reaktionæendrende Virkning i Jordbunden, Tidsskrift for Planteavl, Bd. 31 (1925).

which indicates the way in which the pH of the soil is changed in the laboratory¹⁾. By reckoning cm^3 lime water per weight unit of soil equivalent to kg. lime per ha., it is possible to note the results graphically in the same diagram as the results of the field test, thus making it possible to depict graphically the relation between the amounts of lime causing reaction changes in different quantities of soil in field and laboratory.

With comparison between the two curves in view, a computation was made as to how many kg. carbonate of lime per ha. 1 cm^3 n/30 lime water per 10 gm. soil corresponded. This computation was based on a volume weight determination²⁾ made in the laboratory and presupposed that the lime applied in the field was well spread to a depth of 20 cm. With a soil weight of 2,400,000 kg. per ha. at a depth of 20 cm. 1 cm^3 n/30 lime water per 10 gm. soil corresponds to 400 kg. CaCO_3 per ha.

The results of the investigations made in connection with the 8 liming experiments appear in Table 1 with the figures shown graphically in diagrams. (Figs. 1—8). In these the two curves are marked "field curve" and "laboratory curve" respectively.

We note in all the diagrams that the laboratory curve is more abrupt than the field curve, an expression of the fact that the same amount of lime exerts a greater reaction changing power when applied in laboratory experiments than in the field.

Table 2 contains pH values of the soil samples from the unlimed plots of the field experiments as well as for the amounts of lime to be added to the soil in field and laboratory experiments to obtain the pH values 6.8; 7.0; 7.2 and 7.4. Graphic measurements of these figures were made on curves drawn on ruled mm. paper in which 1 mm. corresponds to 100 kg. carbonate of lime per ha. and 0.02 pH units³⁾. The

¹⁾ Investigations not yet complete seem to indicate that if soil samples are stored too long in air-dry condition their buffer effect is so changed that their ability to bind bases is diminished. Soil samples should be used as soon as they have been air-dried.

²⁾ A beaker whose content was known (about 600 cm^3) was carefully filled with the soil which had been air-dried and sifted. The glass was smoothed off at the rim and weighed.

³⁾ On account of the comparatively small variations in the curve which a certain quantity of lime occasions when the reaction is slightly alkaline, a graphic measuring of pH values above 7.4 became too uncertain. Moreover in general no attempt is made to attain a greater alkaline soil reaction than indicated by the reaction figure 7.4.

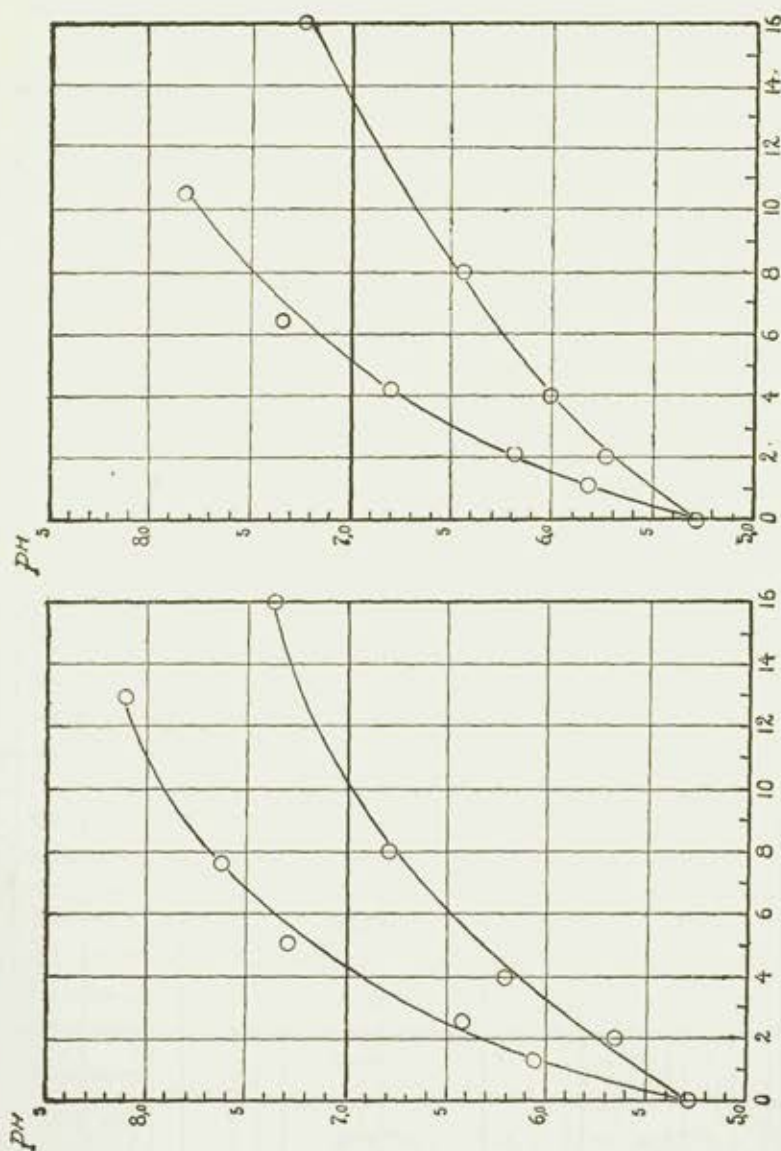
TABLE 1. Reaction determinations in suspensions of soil samples to which various amounts

Liming experiment at:	Characte- rization of soil.	weight of soil per ha. at a depth of 20 cm.	1 cm ³ n/30 lime water per 10 gm. soil corresponds to Kg. CaCO ₃ per ha.	pH in soil suspensions on addition of ff. cm ³ n/30 lime water per 10 gm. soil in the laboratory.															
				0		3		6		12		18		30		2000		4000	
				single deter- mination	average	single det.	av.	single det.	av.	single det.	av.	single det.	av.	single det.	av.	single det.	av.	single det.	av.
Tylstrup Experiment Station	light, sandy soil	2110000	352	5.26 — 5.32	5.29 — 5.84	5.80 — 5.84	5.82 — 6.18	6.18 — 6.18	6.80 — 6.80	6.80 — 6.80	7.30 — 7.34	7.30 — 7.34	7.80 — 7.84	7.80 — 7.84	5.70 — 5.76	6.00 — 6.00			
Lundgaard Experiment Station	very light sandy soil	2530000	422	5.27 — 5.28	5.28 — 6.04	6.10 — 6.04	6.07 — 6.42	6.40 — 6.42	7.30 — 7.28	7.66 — 7.58	8.10 — 8.10	8.10 — 8.10	5.68 — 5.66	6.18 — 6.23					
Borris Experiment Station	light loamy soil	2110000	352	6.28 — 6.32	6.30 — 6.94	6.81 — 6.88	6.88 — 7.28	7.22 — 7.26	7.56 — 7.56	7.88 — 7.83	8.14 — 8.12	8.14 — 8.12	6.68 — 6.64	7.00 — 6.88					
Chr. Peder- sen's farm, Robstrup	light sandy soil, rather rich in humus	2380000	397	6.10 — 6.10	6.10 — 6.78	6.74 — 6.78	6.76 — 7.12	7.10 — 7.12	7.48 — 7.52	7.80 — 7.78	8.18 — 8.20	8.18 — 8.20	6.50 — 6.38	6.75 — 6.68					
R. Dohn's farm, Robstrup	light sandy soil, rather rich in humus	2340000	390	6.76 — 6.68	6.72 — 7.12	7.20 — 7.12	7.16 — 7.46	7.42 — 7.46	7.75 — 7.78	7.90 — 7.80	8.14 — 8.20	8.14 — 8.20	6.90 — 6.86	7.10 — 7.10					
N. Bilde's farm, Voldby	light sandy soil, rather rich in humus	2420000	403	6.28 — 6.34	6.31 — 7.04	7.08 — 7.04	7.06 — 7.34	7.39 — 7.34	7.70 — 7.70	7.90 — 7.92	8.18 — 8.24	8.18 — 8.24	6.60 — 6.75	7.10 — 7.10					
Pederstrup farm, Horslunde	rather heavy loamy soil	2500000	417	6.74 — 6.70	6.72 — 7.23	7.28 — 7.23	7.26 — 7.43	7.36 — 7.43	7.72 — 7.72	7.94 — 7.96	8.24 — 8.20	8.24 — 8.20							
Højvang farm, Lilballe	loamy soil	2500000	417	6.58 — 6.48	6.53 — 7.04	6.98 — 7.04	7.01 — 7.38	7.32 — 7.38	7.66 — 7.72	8.00 — 8.02	8.18 — 8.20	8.18 — 8.20							

to which various amounts of lime have been added in the field and in the laboratory.

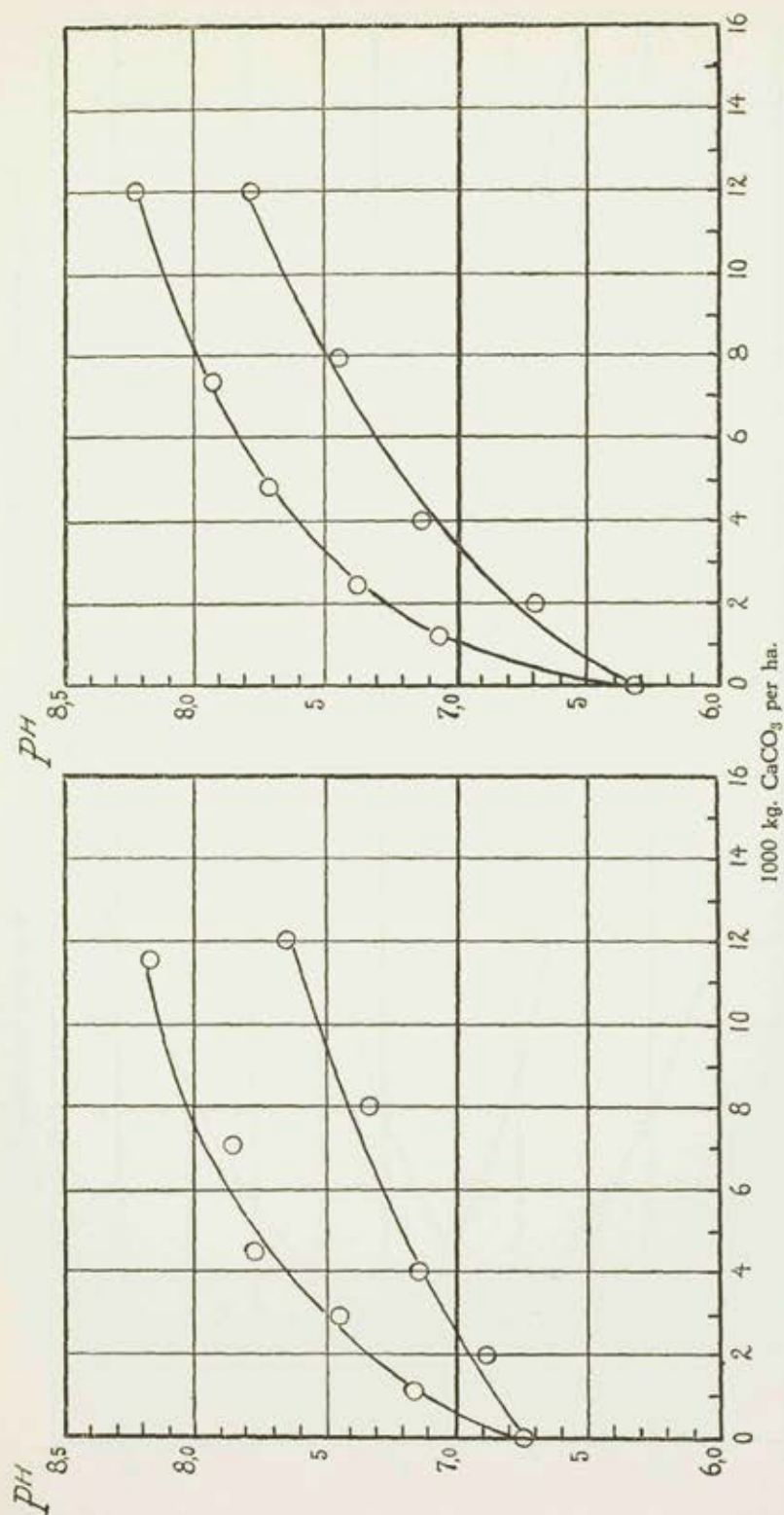
me water pH in soil suspensions from the plots to wh. ff. various amounts of lime have been added in the field: Kg. per ha.

30		2000		4000		5000		6000		8000		10000		12000		15000		16000		20000		32000	
sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.	sing. det.	av.
7.80		5.70		6.00						6.46								7.28				7.52	
7.81		5.73		6.00						6.43								7.23				7.52	
7.84		5.76		6.00						6.40								7.18				7.52	
8.10		5.68		6.18						6.84								7.40				7.85	
8.10		5.67		6.21						6.78								7.37				7.91	
8.10		5.66		6.23						6.71								7.34				7.96	
8.14		6.68		7.02						7.24								7.56				7.80	
8.13		6.66		6.95						7.26								7.58				7.85	
8.12		6.64		6.88						7.28								7.59				7.90	
8.18		6.50		6.75						7.18				7.50									
8.19		6.44		6.72						7.18				7.49									
8.20		6.38		6.68						7.18				7.48									
8.14		6.90		7.14						7.38				7.68									
8.17		6.88		7.13						7.32				7.67									
8.20		6.86		7.12						7.26				7.65									
8.18		6.60		7.10						7.41				7.78									
8.21		6.68		7.12						7.44				7.78									
8.24		6.75		7.14						7.46				7.78									
8.24								7.38						7.62									
8.22								7.36						7.59									
8.20								7.34						7.56									
8.18					7.14							7.44				7.70				7.85			
8.19					7.16							7.49				7.71				7.81			
8.20					7.18							7.54				7.72				7.78			



1000 kg. CaCO_3 per ha.
 Fig. 1. Liming experiment, Lundgaard.
 Fig. 2. Liming experiment, Tylstrup.

The lowest curve in all the figures is the field curve and the upper the laboratory curve.



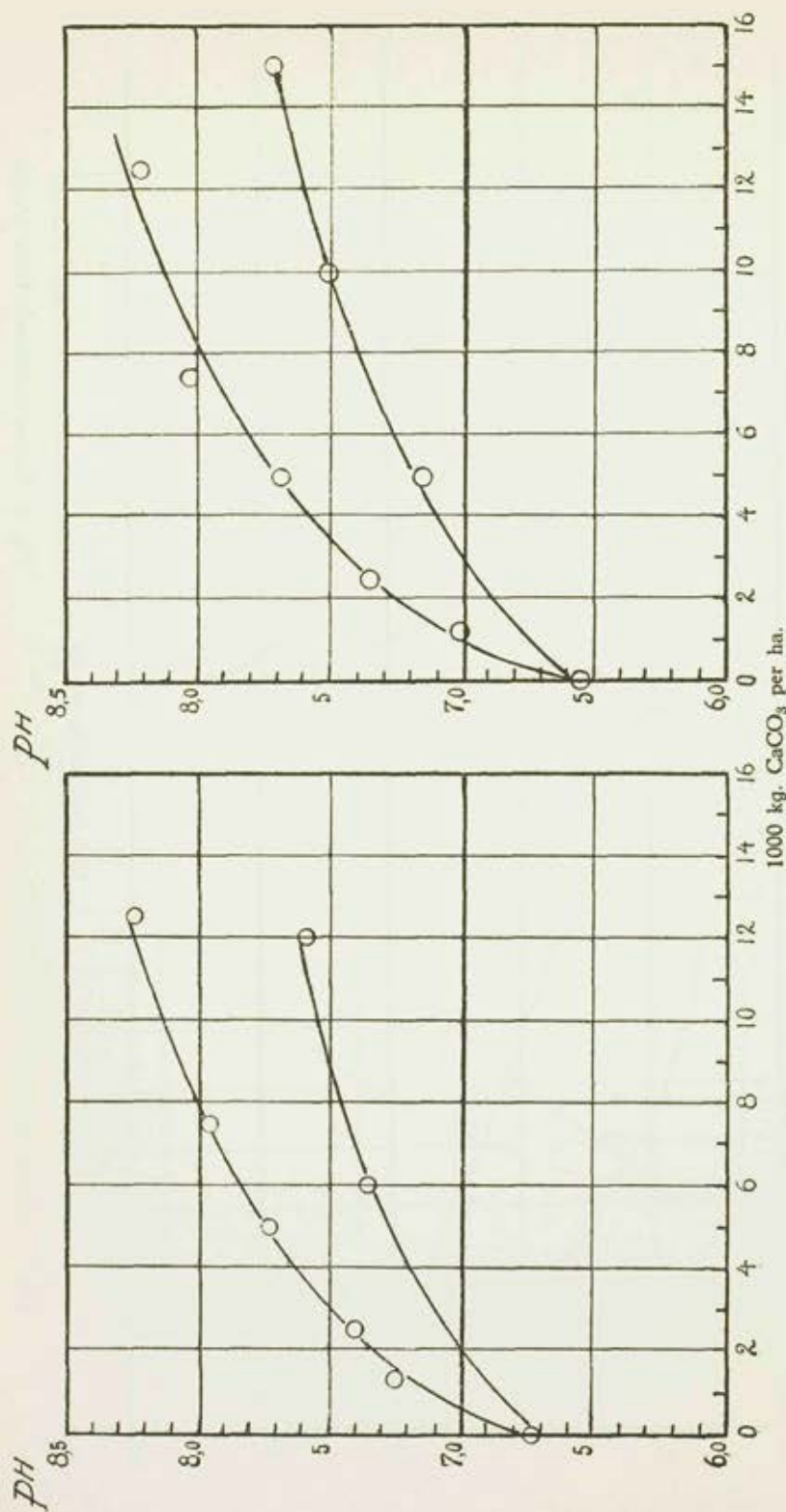
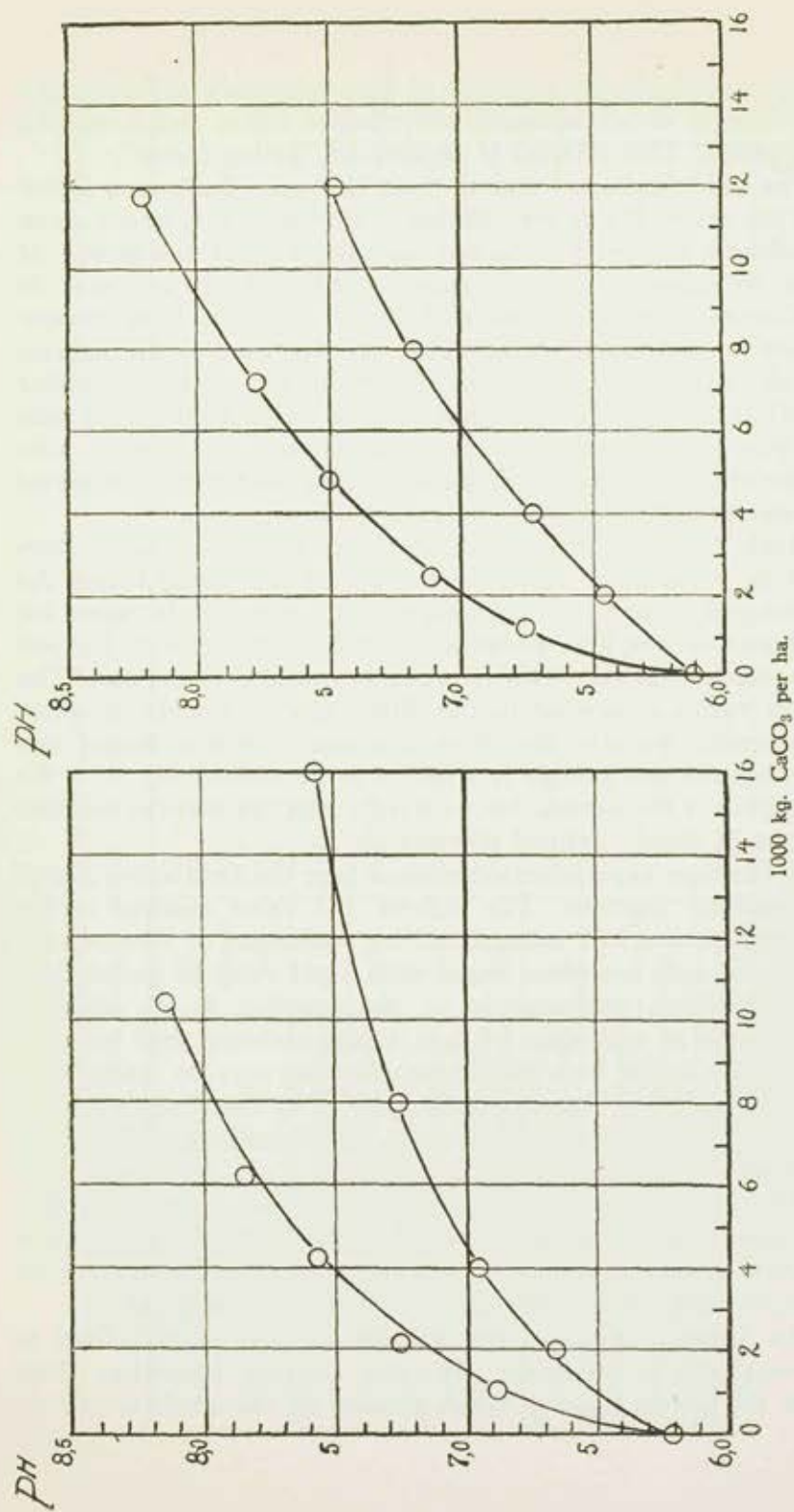


Fig. 6. Liming experiment, Højvang.

Fig. 5. Liming experiment, Pederstrup.



relation between the amounts of lime necessary in laboratory and field to obtain above-named reaction figure was computed and noted. This relation is designated "liming factor".

The Table indicates that in these instances the liming factor has the value of 3 or thereabouts — that is to say, under given conditions within the reaction domain 6.8—7.4 the power of lime to cause reaction change is three times as great in laboratory experiments as in field experiments. Lime experiments from Lundgaard, in which the soil used is the lightest of all those tested, show the "liming factor" to be somewhat less, but on the whole the agreement between the different soils is very satisfactory. However it is not improbable that continued investigations under other soil conditions will reveal greater variations than is the case here.

Aside from the physical condition of the soil, other factors may be expected to influence the size of the liming factor. As mentioned above, in constructing the curve it is taken for granted that the lime added in the field is mixed with the soil at a depth of 20 cm. This is probably not always the case. The depth varies somewhat in the different experiments; in short experiment periods the time elapsing between liming and drawing the soil sample is a factor to be considered, as is the condition of the subsoil, for we hardly suppose that the reaction change is closely defined downwards.

In the lime experiments discussed here the field curve shows a constant increase. The highest pH value reached in the investigation is 7.85 using 32.000 kg. carbonate of lime per ha. However soils are often found with a pH value in the vicinity of 8.4 which corresponds to the reaction in an aqueous suspension of carbonate of lime at the carbonic acid pressure of the air. In the case of Danish soils this may be assumed to be the maximum figure to be obtained by using carbonate of lime, and in the majority of cases this figure can probably be reached if sufficient lime is used.

The main result of the investigation is the fact that a laboratory test can give fairly reliable information as to the amount of lime to be added to a given soil in order to show an arbitrary pH value in the vicinity of the neutral point.

As Table 2 indicates the amount of lime to be added to various soils to attain the pH value 7.0 vary somewhat. Soils with the lowest reaction figure require on the whole most, but

TABLE 2. Graphical determination of the amounts of lime which various soils, according to field experiments and laboratory tests, require per ha., in order to show certain pH values.

Liming experiment at:	Characterization of soil.	pH in unlimed soil.	Kg. CaCO ₃ which accord- ing to the field experiments must be applied per ha. to reach the pH values:				Kg. CaCO ₃ which accord- ing to laboratory tests must be applied per ha. to reach pH values:				The "liming factor" at pH values:			
			6.8	7.0	7.2	7.4	6.8	7.0	7.2	7.4	6.8	7.0	7.2	7.4
Tylstrup Experiment Station	light, sandy soil	5.29	11400	13600	16000		4250	5100	6300		2.7	2.7	2.6	
Lundgaard Experi- ment Station	very light, sandy soil	5.28	8300	10200	12800	16000	3500	4400	5300	6300	2.4	2.3	2.4	2.5
Borris Experiment Station	light loamy soil	6.30	2900	4600	7000	10600	950	1650	2450	3450	3.0	2.8	2.9	3.1
Christian Pedersen's Farm, Robstrup	light, sandy soil, rather rich in humus	6.10	4500	6500	8550	10800	1450	2200	3100	4200	3.1	3.0	2.8	2.6
R. Dohn's Farm, Robstrup	light, sandy soil, rather rich in humus	6.72	600	2400	5000	8000	200	700	1400	2400	3.0	3.4	3.5	3.3
N. Bilde's Farm, Voldby	light, sandy soil, rather rich in humus	6.31	2100	3500	5150	7100	700	1150	1750	2500	3.0	3.0	2.9	2.8
Pederstrup Farm, Horslunde	rather heavy loamy soil	6.72		1950	4000	6950		650	1350	2400		3.0	3.0	2.9
Højvang Farm, Lilballe	loamy soil	6.53	1300	3000	5300	8400	420	1000	1750	2900	3.1	3.0	3.0	2.9
Average:											2.9	2.9	2.9	2.9

among a number of soils with almost the same pH value there is a great difference in the amount of lime required for neutralization (Cf. soils from Lundgaard and Tylstrup Experiment Station).

It is probable that soils with acid reaction will vary greatly in this respect and it is little probable that with but a single determination as basis we will be able to determine the amount of lime necessary for neutralization. Nor does *O. Arrhenius* (12a)

TABLE 3. Titration table for 4 soil samples showing practically the same pH value.

Characterization of the soil.	Reaction at the beginning.	pH after the addition of ff. cm ³ n/30 lime water per 10 gm. soil.					cm ³ lime water to be added in lab. expts. in order to attain pH=7.0.	Kg. CaCO ₃ per ha. to be added in the field in order to attain pH=7.0.
		3	6	12	18	30		
1. heavy, loamy soil.	5.38	5.72	6.12	6.60	7.05	7.66	17.25	20000
2. ..	5.44	6.44	6.88	7.52	7.85	8.22	6.90	8000
3. light sandy soil.	5.60	6.89	7.34	7.72	8.00	8.28	3.90	4500
4. ..	5.34	5.90	6.22	6.78	7.30	7.86	14.40	16700

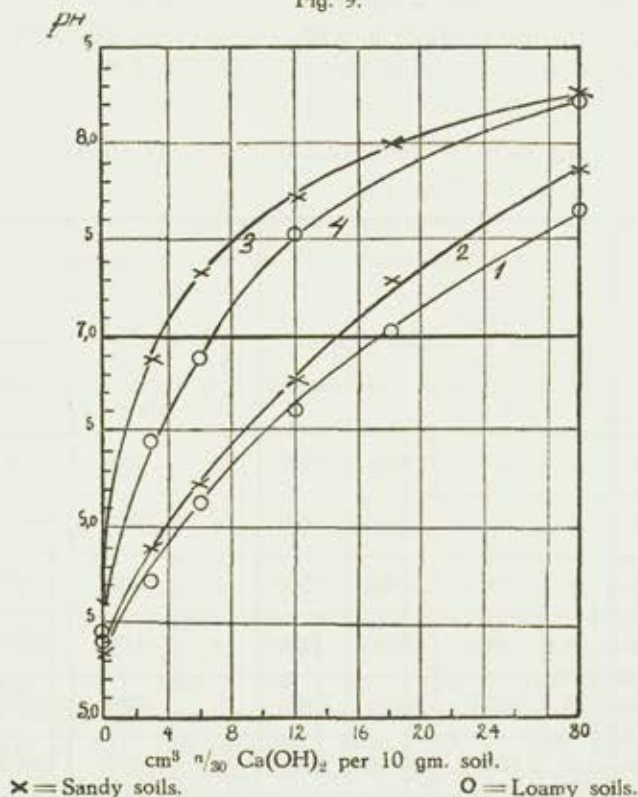
suggestion to combine a reaction determination and a judgment of the physical condition of the soil seem to give sufficiently reliable basis for computing the amount of lime necessary in single instances. That soils of the same type and with approximately the same pH value require vastly different amounts of lime for neutralization appears in Table 3 which shows results of investigations with 4 soils sent to the Lime Requirement Test Department of the Danish State Laboratory for Plant Culture. Two of the soils were characterized "light sandy soil", the two others "heavy loamy soils". The results are shown in Table 3 and graphically in Fig. 9.

The two heavy soils whose pH values are 5.38 and 5.44 require respectively 17.25 and 6.90 cm³ n/30 lime water corresponding respectively to 20.000 and 8.000 kg. carbonate of lime to attain the reaction figure 7. In the case of the two

light sandy soils whose reaction figures are 5.60 and 5.34 the correspondings figures are 4.500 and 16.700 kg. per ha.

In order to determine more closely the size and variation in the amounts of lime required to neutralize acid field soils (mineral soils) a test was made of 115 of the soil samples sent to the Lime Requirement Test Department of the State

Fig. 9.



Laboratory for Plant Culture. In the majority of cases the pH value was below 6.0 so that all the soils may be said to be more or less lime requiring.

Besides the ordinary reaction-determination and the determination of the buffer effect made in the way described above, an acidity-determination in a chloride of potassium extract (Daikuhara's method) was made of those samples affording enough soil. The manner of proceeding was as follows:

50 gm. of the air-dried soil was placed in a cylinder glass containing 125 $\text{cm}^3 \text{ n/1}$ potassium chloride solution. The tube was corked and placed for 3 hours in a rotation apparatus and slowly turned. The solution was

then filtered. 75 cm³ of the filtrate was now measured out, after boiling away the carbonic acid it was titrated with n/10 NaOH to the phenolphthaleine turning point. The pH value was determined electrometrically in the remainder of the filtrate. The result was reduced to cm³ n/10 NaOH per 100 gm. soil of which the total acidity was determined by multiplying by 3.5. Finally the equivalent amount of lime per ha. at 20 cm depth was computed setting the weight per ha. of that soil layer at 2,400,000 Kg.

Tables 4 and 5 show a summary of the results¹⁾.

Although on an average a somewhat larger quantity of lime is required for neutralizing the strongly acid than the weakly acid or the approximately neutral soils, it is impossible — this

TABLE 4. Amounts of lime various acid soils require in order to change pH to 7.0.

pH domain	Loamy soils				Sandy soils			
	number of soils	average Kg. CaCO ₃ per ha. to attain pH = 7.0	greatest amount	smallest amount	number of soils	average Kg. CaCO ₃ per ha. to attain pH = 7.0	greatest amount	smallest amount
6.40—6.20	2	3700	4400	3000	2	3600	4200	3000
6.20—6.00	7	6850	10200	3650	4	13300	19000	7200
6.00—5.80	21	6400	7900	4200	17	13200	32500	3000
5.80—5.60	13	9800	12900	5200	14	14150	20000	4200
5.60—5.40	10	14020	24600	7400	6	16150	26400	8150
5.40—5.20	4	17900	30800	9750	6	13700	25500	8350
5.20—5.00					2	20900	27600	14150

applies particularly to sandy soils — to discover even a comparatively certain connection between the pH value and the amount of lime necessary for neutralization. The investigation illustrates clearly the inadvisability of drawing conclusions in regard to the degree of lime requirement of the

¹⁾ For the single result see the detailed account of the investigations referred to in this paper in *S. Tovborg Jensen's* article in *Tidsskrift for Planteavl*, Bd. 31 (1925).

soils in question based on the variations of the pH values. This likewise applies to soils of apparently the same physical condition. Soil samples 2609 and 9059²⁾ illustrate this point very clearly. They are both characterized as "light sandy soil", the pH values are 5.53 and 5.46. According to the titration curves 8.000 and 18.300 kg. carbonate of lime are required respectively to bring the pH value up to 7.0. Sample No. 479 which is also a light sandy soil requires the same amount of lime to reach the pH value 7 as sample No. 2609, even though

TABLE 5. Amounts of lime necessary, according to Daikuhara's method — acidity determination in chloride of potassium extract — in order to satisfy the lime requirement of the soil.

pH domains in aqueous soil suspen- sion	Loamy soils				Sandy soils.			
	number of soils	average Kg. CaCO ₃ per ha.	largest amount	smallest amount	number of soils	average Kg. CaCO ₃ per ha.	largest amount	smallest amount
6.40—6.20					2	160	180	140
6.20—6.00	4	700	1820	275	3	330	420	210
6.00—5.80	20	991	1890	210	14	647	1975	210
5.80—5.60	9	1960	4850	130	12	1180	4600	350
5.60—5.40	7	3175	5200	1820	5	1155	1810	630
5.40—5.20	3	4785	5450	4200	6	2350	3020	1680
5.20—5.00					2	2080	2600	1560

the pH value of the former is 6.1 — that is to say, 0.6 above the pH value of 2609.

This condition is still more apparent in sandy soils. No. 8 with the pH value 5.64, No. 923 with the pH value 5.58, both characterized as "light sandy soils" require respectively

²⁾ See the main Table in the original article.

4.200 and 24.600 kg. carbonate of lime per ha. to attain the pH value 7.

Strangely enough sandy soils seem to require on the average larger amounts of lime for neutralization than loamy soils. The fact is most apparent in the reaction domain pH 5.60 and above.

From the results of the acidity determinations in the chloride of potassium extracts we see that the amounts of lime which, according to the computed "total acidity" should suffice for satisfying the lime requirement are, on an average, much smaller than the titration curve indicates as necessary for bringing the reaction figure up to 7, or than the practical farmer generally will consider sufficient for satisfying the lime requirement of the soil.

This condition is very apparent in the case of the sandy and loamy soils whose pH values are above 5.4 and 5.6 respectively. Below these values a considerable "mineral acidity" is noted to counterbalance which, at least 1700—1800 kg. carbonate of lime per ha. are required. The greatest mineral acidity found in the investigations corresponds to about 5.000 kg. carbonate of lime per ha. In *Harald R. Christensen's earlier investigations a single soil (heavy loamy soil) was found to have a "mineral acidity" corresponding to about 18.000 kg. carbonate of lime per ha.*

Complete agreement between the results of the acidity determination in the chloride of potassium extracts and the electrometrical titration referred to above could hardly be expected. Freeing acid by the chloride of potassium treatment is generally considered to depend on an interchange between potassium ions and the aluminium ions of certain double silicates under the formation of aluminium chloride. This under hydrolysis renders the solution acid and can therefore in the main only express the acidity depending on the mineral substances in the soil (hence the term "mineral acidity") while the titration curve expresses the total number of acid reacting substances.

In Danish field soils acidity often depends mainly on the humus substances. As these possess a very great buffer action on bases, it is evident that soils exist which, though possessing no, or only slight "mineral acidity" and therefore not considered lime requiring according to the potassium chloride method, require very considerable quantities of lime for neutralization.

As examples of the great buffer action of the humus soils,

note three soil samples Nos. 777, 30, and 9502, designated "humus soils mixed with sand" and with reaction figures 5.40, 4.80 and 3.90 respectively. By adding 30 cm³ n/30 lime water per 10 gm. soil the pH values reached 6.24, 5.89 and 4.83. Similar results were found by *Brenner* (19). As *Harald R. Christensen* has emphasized several times, the peculiar characteristics of humus soils prevent the application of the same principle in making lime requirement tests as is applied to the general field soils (mineral soils).

As Table 5 indicates, "mineral acidity" is, as a rule, much greater in loamy soils than in sandy soils, whereas the converse is true of absolute acidity. The reason for this lies presumably in the fact that the acidity of sandy soils generally depends on the humus substances far more than does the acidity of loamy soils.

Whether "mineral acidity" or the acidity depending on the humus substances is most detrimental to plants cannot be determined as yet, though the research work of recent years seems to indicate that the former acidity form which renders possible the presence of the poisonous aluminium ions is the most detrimental. At this point note should be made of the fact that in practical farming it is impossible to eradicate either one of these acidity forms but both may be affected by liming. Even though "mineral acidity" is considered the most significant for plant growth, yet when acid reacting humus substances are likewise present, more lime must be added to neutralize the "mineral acidity" than the amount of this acidity found by test actually warrants. Therefore in making lime requirement investigations the absolute acidity test cannot be ignored¹⁾.

By bringing the reaction figure up to 6 and above, "mineral acidity" will either have disappeared or become negligible. Nevertheless in Denmark there are many strongly lime requiring soils with a reaction figure above 6. There is no doubt then, but that the lime requirement of the soil often depends on other factors than "mineral acidity."

¹⁾ One of the soils used in the test, No. 923, designated "light sandy soil", has a reaction figure 5.58 and may be considered strongly lime requiring. The titration curve shows that 24.600 Kg. carbonate of lime must be added to reach the reaction figure 7, while the lime requirement, as based on the chloride of potassium method is satisfied by the addition of 630 Kg. per ha., a quantity which, according to the titration curve only slightly changes the reaction figure and has hardly any effect on the "mineral acidity."

Summary.

1). By drawing the titration curve of a soil it is possible to determine the amount of lime necessary to bring about definite changes in the pH values of the soil and probably obtain valuable information in regard to the degree of lime requirement. The final decision in regard to the comparative value of this or other methods can first be reached after laboratory tests have been made in connection with a large number of field experiments with various amounts of lime.

2). The relation between the amounts of lime which have the same power to change the reaction in the same amount of soil in field and laboratory was determined in a series of field experiments with various quantities of lime, and in most instances was as 3 to 1 or thereabouts.

3). Investigations of 115 mineral soils from various parts of Denmark have shown that the amounts of lime required for the neutralization ($\text{pH} = 7.0$) of acid reacting soils varies greatly. The amounts increase as a rule with decreasing pH value, but vary so greatly within the same pH-domain that with a single pH determination as basis, it is impossible to judge with any degree of accuracy of the amount of lime necessary for neutralizing the soil.

4). Sandy soils seem, on the whole, to require more lime for the same reaction change than loamy soils, whereas the amount required for neutralizing the so-called "mineral acidity", (determined by reaction in chloride of potassium extracts) is, as a rule greater in the case of loamy soils. The acidity of sandy soils seems then, to a greater extent than in the case with loamy soils to depend on the humus substances.

5). The expression for the "mineral acidity" of the soil, determined by using the chloride of potassium extract (Daikuhara's method) does not give a complete expression of the degree of the lime requirement of the soil, for the quantities of lime, which this method requires, will, as a rule, be much too small for neutralizing the soil, just as they, as a rule, will be considered insufficient for a complete satisfaction of the lime requirement of the soil.

It would prove a source of great satisfaction if the question of methods for determining the lime requirement of soil were made the object of international co-operation and if the various

countries which are interested in the matter would make a large number of field experiments to run through several years using various quantities of lime and with the various necessary soil tests depending on them.

These field experiments should follow a common plan or at least a common principle — probably in the first instance an investigation of the question as to how the influence of the buffer effect of the soil on bases affects the lime requirement of the soil as measured by plant production. In considering the results a sharp line should be drawn between mineral soils and humus soils, for the influence of soil reaction on crop yield seems to be very different in these two groups of soil. In every case the volume weight of the soil, its humus content and possibly its hygroscopicity should be determined.

Field experiments as applied to mineral soils should as a rule deal with soils whose pH does not exceed 7.

Before the field experiment is begun, care should be taken to note whether the area in question is homogeneous as to reaction. The buffer effect of the soil should be determined by electrometric titration as described above.

The following experiment plan is submitted:

a).	Unlimed.				} of the amount necessary to bring the pH of the soil up to 7.0.
b).	Lime applied corresponding to $\frac{1}{3}$				
c).	"	"	"	$\frac{2}{3}$	
d).	"	"	"	$\frac{2}{3}$	
e).	"	"	"	$\frac{4}{3}$	

The experiments plots should comprise about 0.75 ar. 5 replicate plots should be used. To avoid transferring lime from one replicate plot group to another and thus falsifying the results, belts of protection at least 1 M. in breadth should be cut about each separate plot when the crops are harvested or the samples drawn. In computing the amount of lime to be used in the field the value found in the laboratory should be multiplied by 3. Either carbonate of lime or slaked lime may be used. Lime should be applied in the autumn well spread to a depth of 20 cm. The determination of the influence of lime on soil reaction should be made each year, the first time at the earliest 3 months after liming. Besides the investigations of the buffer effects of the soil, tests should be made of the various

other methods which the scientists in question consider important for lime requirement investigations.

The principle on which the above experiment plan rests corresponds to the determination of the "lime condition" of the soil expressed of number of kg. lime which 1000 kg. humus contains too little (—) or too much (+) in order to give a neutral reaction ($\text{pH} = 7$) which the Dutch scientist *J. Hudig* suggests applied to *humus soils*. In investigations of humus soils or sandy soils rich in humus, *Hudig's* plan¹⁾ for very comprehensive experiments already made should form the basis of the international experiments. However, whether titration with potassium lye as used by *Hudig* or with calcium carbonate gives the best results should be made the object of further tests.

REFERENCES.

1. *Harald R. Christensen* og *O. H. Larsen*: Undersøgelser over Jordens Kalktrang. Tidsskrift for Planteavl, 117. Bind, 1910, and: Untersuchungen über Methoden für Bestimmung des Kalkbedürfnisses des Bodens. Centralblatt für Bakt. II. Bd. 29, 1911.
2. *Harald R. Christensen*: Undersøgelser over Fremgangsmaader til Bestemmelse af Jordens Reaktion. Tidsskrift for Planteavl, 23. Bind, 1916, and: Experiments in methods for determining the reaction of soils. Soil Science, Vol. IV, 1917.
3. *B. Tacke*: Ueber die Bestimmung der freien Humussäuren. Chemiker Zeitung, 21. Jahrg. 1897.
4. *F. P. Veitch*: Comparison of methods for the estimation of soil acidity. The Journal of the american chem. soc. Vol. 26. 1909.
5. *H. B. Hutchinson* and *K. Mac Lennan*: The determination of the lime requirements of the soil. Chem. news, Vol. 110, 1914.
6. *R. Albert*: Eine neue Methode zur Bestimmung der Bodenacidität. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1909.
7. *C. G. Hopkins*, *W. H. Knox* and *J. H. Pettit*: A quantitative method for determining the acidity of soils. U. S. Dept. of agriculture, Bureau of chemistry. Bull. Nr. 73, 1903.
8. *Daikuhara*: Ueber saure Mineralböden. The bull. of the Imp. central agricultural experiment station Japan. Vol. II, Nr. 1, 1914.
9. *A. Baumann* und *E. Gully*: Untersuchungen über die Humussäuren. Mitt. der Kgl. Bayrischen Moorkulturanstalt, Heft 4, 1910.
10. *Heggenhougen*, S.: Undersøgelser over den norske Jords reaksjonsforhold. Nordisk Jordbrugsforskning, 5. Aarg. 1923.
11. *N. Bjerrum* og *J. K. Gjaldbæk*: Undersøgelser over de Faktorer, som bestemmer Jordbundens Reaktion. Den kgl. Veterinaer- og Landbohøjskoles Aarsskrift, Copenhagen 1919.

¹⁾ *J. Hudig*: Ueber die Kalkbedürftigkeit unserer Sandböden. Deutsche landwirtschaftliche Presse. 51 Jahrg. p. 218.

12. *O. Arrhenius*: Der Kalkbedarf des Bodens vom pflanzenphysiologischen Standpunkt. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung. III. Band, Heft 3, 1924.
- 12a. *O. Arrhenius*: Anvisningar angående utförande av markreaktions- och kalkbehovsundersökningar vid Sockerfabrikarne. Separattryck av förhandlingar vid Svenka Sockerfabriksdirektörernas förenings årsmöte d. 26.—27. Marts 1924. Malmö 1924.
13. *Thorbjörn Gaarder* og *Oskar Hagem*: Salpetersyredannelse i udyrket Jord. En orienterende Analyse. Meddelelse Nr. 4 fra Vestlandets forstlige Forsøgsstation. Bd. 2, Hefte 2, Bergen 1921.
14. *Hudig, J. en Sturm, W.*: Het meten van waterstof-ionenconcentraties in bodemextrakten en bodemsuspensies, Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 23, 85 (1919).
15. *S. Tovborg Jensen*: Om Bestemmelse af Jordens Stødpudevirkning. Tidsskrift for Planteavl, 30. Bind, 1924, and: Ueber die Bestimmung der Pufferwirkung des Bodens. Intern. Mitt. für Bodenkunde, Bd. 14, 1924.
16. *Edvard M. Crowther*: Studies on Soil Reaction. IV. The determination of the hydrogen ion concentration of soil suspensions by means of the hydrogen electrode. The Journal of Agricultural Science, Vol. XV, Part 2, April 1925.
17. *E. Biilmann*: On the measurements of hydrogen ion concentration in soil by means of the quinhydronelectrode. The Journal of Agricultural Science, Vol. XIV, Part. 2, April 1925.
18. *Harald R. Christensen* og *S. Tovborg Jensen*: Undersøgelser vedrørende elektrometriske Metoder til Bestemmelse af Jordreaktionen. Tidsskrift for Planteavl, 29. Bind, 1923, and: Untersuchungen bezüglich der zur Bestimmung der Bodenreaktion benutzten elektrometrischen Methoden. Intern. Mitt. für Bodenkunde, XIV. Bd., 1924.
19. *W. Brenner*: Ueber die Reaktion finnländischer Böden. Memoires sur le nomenclature et la classification des sols, Helsingfors 1924, S. 115.

ÜBER DIE KWANTITATIVE BESTIMMUNG DER KALKBEDÜRFTIGKEIT DER HUMUS- SANDBÖDEN

von

J. Hudig, Groningen, Holland.

Es hat sich gezeigt, dass ein Kalkübermass auf Humus-Sandböden schadet, zuerst durch Ernteverminderung¹⁾, und dann durch das Auftreten der sogenannten „Moorkolonialen Krankheit“²⁾. Andererseits kann ein Humus-Sandboden Schaden erleiden durch ein Kalkdefizit, indem bei verschiedenen Pflanzen starke Produktionsverminderung auftritt, wie z.B. bei Rüben, Schmetterlingsblütler, und wenn der Kalkdefizit gross wird, sogar Krankheitserscheinungen hervortreten³⁾, die wir die „Hooghalensche“ Krankheit genannt haben.

Es wäre also, praktisch von hervorragender Bedeutung den „Kalkzustand“ des Humus-Sandbodens bestimmen zu können, wobei man zu gleicher Zeit bei der Feststellung eines Defizits, kwantitativ die Kalkbedürftigkeit anzugeben im Stande sei. Hat man keinen Anhaltspunkt über die Kwantität der zu verabreichenden Kalkmenge, dann läuft man die Gefahr entweder zu wenig oder zu viel anzuwenden, d.h. dass die Kalkdüngung durch unsachgemässe Anwendung nicht zutreffen wird.

Die Sättigung des Humus-Sandbodens mit Kalk ist im Grunde eine Basensättigung, wobei nebst einer Neutralisation die Adsorption eine grosse Rolle spielt. Weil in der Praxis hauptsächlich die Sättigung mit Kalk vor sich geht, halten wir uns daran, das Komplex des Neutralisations- und Adsorptionszustandes bequemlichkeitshalber als den „Kalkzustand“ eines Humus-Sandbodens zu bezeichnen.

¹⁾ S. die Erfahrungen der Moorversuchsstation Bremen.

²⁾ S. Landw. Jahrb. 1911, 613; Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations XXIII.

³⁾ Landw. Presse 1924, No. 20; Mitt. der D.L.G. 1925, und die holländischen Berichten, Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations XXVI.

Was nun die Bestimmung dieses Kalkzustandes betrifft liegt es auf der Hand als Ausgangspunkt die Reaktionsbestimmung anzunehmen. Die chemische Bestimmung des Kalkgehaltes an und für sich führt natürlich niemals zum Ziele. Was nun die Reaktionsbestimmung betrifft, würde es am besten sein dieselbe in dem feuchten Boden vorzunehmen, aber es führt dieses zu groszen technischen Schwierigkeiten¹⁾, sodasz man auf die Bestimmung des Säure- resp. Alkalitätsgrades in Suspensionen hingewiesen wird. Nun ist die Frage, wie stellt man die Suspensionen dar? Die Antwort kann nur diese sein: man stellt sie derartig dar, dasz in einer *bestimmten* Menge Flüssigkeit (Wasser), eine *bestimmte* Menge des reaktiven Prinzips vorhanden sei. Was ist nun das reaktive Prinzip eines Humus-Sandbodens? Diese Frage ist weniger leicht zu beantworten; annähernd kann man sagen, dasz es der „Humus“ sei, indem man bei diesem Begriffe die nicht humufizierten organischen Substanzen wie Holzreste, Wurzelreste u.s.w. ausschaltet. Der unwirksame Sand spielt natürlich keine Rolle. Wenn man also den Boden durch ein mm.-Sieb aussiebt, und in der feinen Masse ein Glühverlustbestimmung ausführt kommt man praktisch zum Ziele. Wir stellen also, die Suspension dar, indem wir eine bestimmte Menge Humus (Glühverlust) in einer bestimmten Menge Wasser aufschütteln.

Es ist dieser Punkt zuviel ausser Acht gelassen und doch ist es falsch bei Humus-Sandböden, von einer bestimmten Bodenmenge auszugehen. Man kann sich davon leicht überzeugen, indem man von irgend einem Boden ausgeht und Titrationsen ausführt in verschiedentlich hergestellten Suspensionen, in welchen das Verhältnis Humus : Wasser variiert wurde. Wenn man also ausgeht von einer bestimmten Bodenmengen z.B. 100 gr. hat man bei den verschiedenen Humus-Sandbodenarten also keinen Vergleichswert, weil eben die Humusgehalte sehr stark schwanken. Wir trafen alle Uebergänge von 1 % bis 50 % (und höher) an.

Wir stellen die Suspension dar indem wir 0.7 gr. Humus zu 50 cc. Wasser bringen. Wie wir grade zu diesem Verhältnisse

¹⁾ J. Hudig und W. Sturm. Het meten van waterstof-ionen in bodem-suspensies, Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwsproefstations XXIII.

gekommen sind, werde ich später auseinander setzen. Im voraus soll etwas über die Methode gesagt werden.

Anfangs wurde eine Indikatoren-methode gebraucht; bei den gefärbten Auszügen ist diese nicht zu gebrauchen, sogar nicht wenn man Vergleichsfarben herstellt. Es schleichen dann Fehler hinein, die zu groszen Einflusz auf die Titrationszahl erlangen. Deshalb wurde die Bestimmung der Wasserstoffionen-konzentration in der Suspension vorgenommen, mittelst der Wasserstoff-elektrode bei konstanter Wasserstoffzirkulation und Luftabschluss. Der Vorteil besteht darin dasz man in der Wasserstoff-elektrode titriert ¹⁾).

Jetzt haben wir aber auch diese Methode verlassen und gebrauchen nach *Christensen's* Beispiel ²⁾), die Chinhydron-elektrode *Bülmanns*, die sehr einfach und schnell wirkt und allen andren Methoden weit überlegen ist. Wir verfahren jetzt derartig, dasz von der zu untersuchenden Bodenprobe in verschiedenen Kölbchen eine Suspension (im Verhältnisse 0.7 gr. Glühverlust zu 50 cc. Wasser) hingestellt wird. Diesen Kölbchen werden steigende Mengen Lauge zugesetzt; nach Beëndung der Reaktion wird dann die Reaktionszahl gemessen. Auf dieser Weise kann festgestellt werden, bei welcher Menge Lauge, den Neutralpunkt erreicht wird.

Wir titrieren mit Natronlauge und *nicht* mit Ca(OH)_2 und zwar deshalb, weil es bequemer ist mit $\frac{n}{10}$ NaOH zu arbeiten als mit einer ziemlich veränderlichen Ca(OH)_2 -lösung. Nun würde man uns entgegenführen können, dasz es doch angebrachter sei mit Ca(OH)_2 zu titrieren statt mit NaOH, weil doch die Praxis mit Kalk neutralisiert. Wir haben anfangs auch so gedacht, aber die Sache liegt anders und zwar dadurch, weil die theoretische Annahme, dasz eine Titration mit Kalk das Kalkbedürfnis im landwirtschaftlichen Sinne darstellt, unrichtig ist. Es liegen in der Praxis viele Faktoren vor, die eine Ueberschlagbarkeit des Titrationswertes direkt im Wege stehen. Die bedeutendste von denen ist die Reaktionsgeschwindigkeit des angewendeten Düngekalkes oder des Mergels. Die Verteilung des Reagens in der Praxis ist äusserst mangelhaft. Erstens liegt

¹⁾ Die Beschreibung unsrer Röhrelektrode ist in den Landw. Jahrb. 1924 Mai-Nummer aufgenommen.

²⁾ Int. Mitt. f. Bodenkunde, Jan. 1924.

das an der Feinheit des Kalkmaterials und zweitens an den Bearbeitungsmethoden des Bodens. Schliesslich kommt noch der Umstand dazu, dass während ein Teil des Jahres in Humus-Sandböden die Bodenflüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt ist, also die noch nicht in Reaktion gegangenen CaCO_3 -Teilchen löst, und in $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ umsetzt, dass mit dem Sickerwasser verschwindet¹⁾. Es kommt also darauf an, das „Güteverhältnis“ einer Kalkmenge in der Praxis festzustellen.

Diese Ueberlegungen sind durch die Praxis unterstützt, indem wir feststellten dass bei Gebrauch einer Kalkmenge, welche nach der Titrationsmethode bestimmt wurde, auf dem freien Felde, den theoretisch gewünschten Kalkzustand niemals erreicht wurde. Wenn man ausgeht von einem Mergel dessen Feinheit nach der Thomasmehlsieb (0.17 mm.) 100 % ist, und dessen Teilchen ungefähr 0.1 mm. messen, und dieses Material auf ideeller Weise durch einen trocknen Boden mischt, kommt man die Resultate einer Laboratoriumbestimmung sehr nahe. Es wurde dies von uns in Gefässkulturen festgestellt. Dass aber in der Praxis niemals diesen Bedingungen erfüllt werden können ist klar. So z.B. finden wir bei einem Feldversuche, bei Anwendung eines Mergels von 80 % CaCO_3 und einen Feinmehlgehalt von 75 % bis 80 % (Thomasmehlsieb), dass der gewünschte Kalkzustand erst zu erreichen war, mit 150 % der theoretisch bestimmten Menge CaCO_3 . Bei einem andren Versuche war diese Verhältniszahl fast 200 %.

Was beweisen nun diese Ergebnisse? Dass man sich nicht allein auf titrimetrischen Resultaten verlassen kann, sondern dass man die Sache grade von der andren Seite aufzufassen hat und zwar von der praktischen Seite. Man hat also eine Reihe Feldversuche anzulegen mit Kalkdüngungen in verschiedener Menge und nachzuforschen in wiefern die Vegetationsergebnisse mit den Laboratoriumsbestimmungen übereinstimmen. Wir haben dass auch auf dieser Weise gemacht und unsre Bestimmungsmethode gestützt auf vielen, sehr vielen Feld- und Gefässkulturen, welche immer noch verfolgt werden, und zur Kontrolle dienen. Es hat sich nun gezeigt, dass wenn man die Titration vornimmt mit 0.7 gr. org. Stoff in 50 cc. Wasser und Natronlauge und das Titer pro kg. Humus umrechnet, auf reinen CaCO_3 von mindestens 0.17 mm. Feinheit,

¹⁾ Bei einem Drainierungsversuch fanden wir, dass in 4 Jahren 1200 kg. CaCO_3 auf dieser Weise verloren ging!

man ziemlich dicht an den praktisch erreichbaren Zustand herankommt, wenn es überdies noch gelingt das Kalkmaterial im Spätsommer oder im Herbst, zuerst in die oberste trockne Schicht hineinzumischen und nachher auf der gewünschten Tiefe zu pflügen. Wir drücken nun den Kalkzustand eines Humus-Sandbodens aus in kg. reinen kohlensauren Kalk von groszer Feinheit pro 1000 kg. Humus. Damit erhält man Vergleichswerte. Ein Boden von —10, —20, —30, heisst dasz 1000 kg. Humus dieses Bodens 10, bzw. 20, 30 kg. reinen CaCO_3 von etwa 0.1 mm. Feinheit bei ideeller Mischung brauchen würde um in einer Suspension von 0.7 gr. Humus pro 50 cc. Wasser die Neutralreaktion zu zeigen.

Bei dem Zustande +5, +10, +15 würde pro 1000 kg. Humus resp. 5, 10 und 15 kg. reiner CaCO_3 über den Neutralpunkt hinaus, zugegen sein. Unsre Bestimmungsmethode des Kalkzustandes, ist also rein empirisch.

Was erreicht man nun damit?

Im allgemeinen viel; es lässt sich tatsächlich aus den Versuchen und aus der Praxis folgende Regel aufstellen:

A. Höchsterträge sind wahrscheinlich bei einem Kalkzustande von —10; falls folgende Düngung angewendet wird:

Hafer	Thomasmehl + Natronsalpeter oder Kalksalpeter,	Kali soll möglichst als hochprozentiges Salz verabreicht werden.
Roggen	als Hafer,	
Weizen	" "	
Gerste	" "	
Kartoffeln	Superfosfat + schwefels. Ammoniak oder Leunasalpeter.	

Rüben und Schmetterlingsblütler gedeihen weniger gut, können aber unter Umständen gute Erträge geben wenn man das Thomasmehl nicht durch die ganze Krume hindurchmischt, sondern in der oberen Schicht von etwa 5 cm. also im Keimbett, liegen lässt. Stickstoff soll nur als Natronsalpeter verabreicht werden.

Stalldünger zeigt bei dem Zustande —10 manchmal Höchstwirkung.

B. Höchsterträge sind wahrscheinlich bei einem Kalkzustande von 0 oder etwas darunter, falls folgende Düngung angewendet wird:

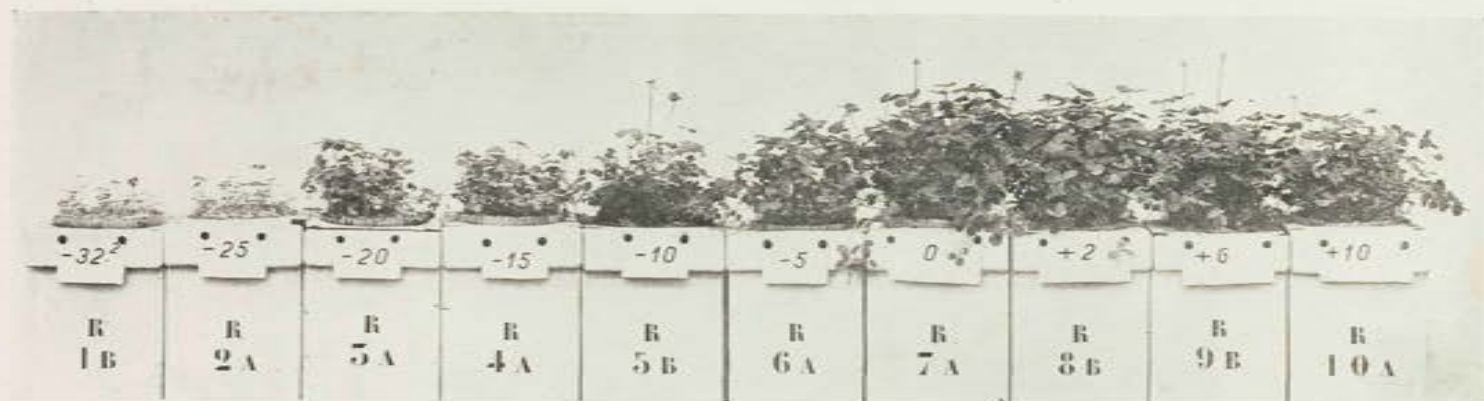


Fig. 1.

Versuch mit Weissklee bei verschiedenen „Kalkzuständen“ auf humosem Sande (Humusgehalt $\pm 10\%$).

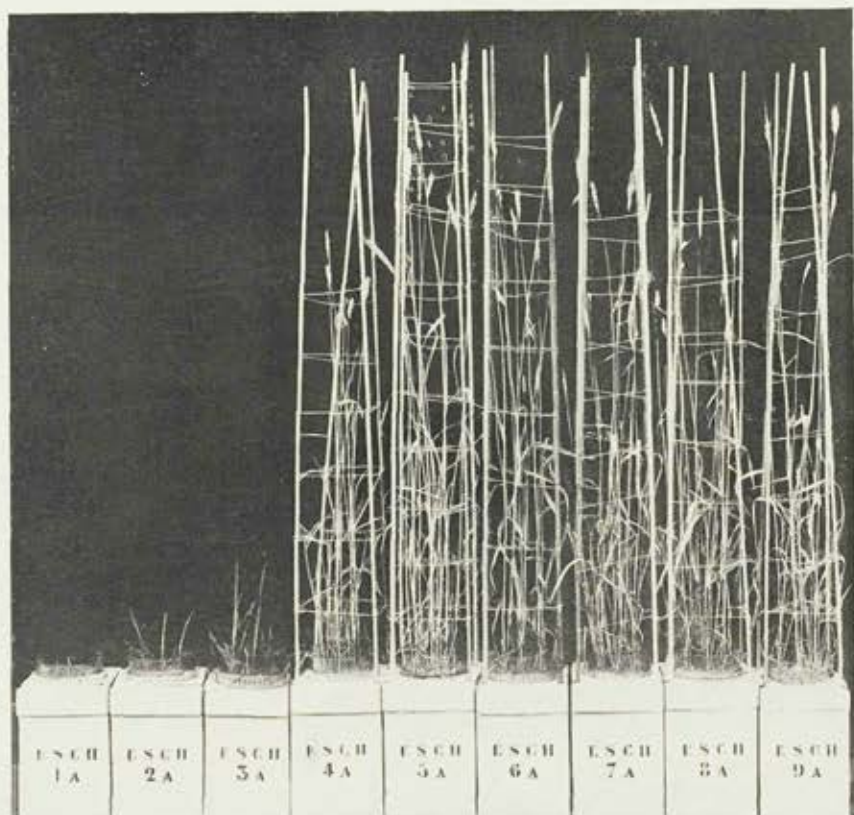


Fig. 2.

Versuch mit Sommerroggen bei verschiedenen „Kalkzustände“ auf humosem Sande
(Humusgehalt $\pm 9\%$).

Links — 25, nach Rechts regelmässig steigend bis + 6.

Hafer
Roggen
Weizen
Gerste

} Superfosfat mit schwefels. Ammoniak oder Leunasalpeter, Kalisalze nach Belieben.

Kartoffeln sollen Superfosfat und schwefels. Ammoniak erhalten, und wegen der Bekämpfung des Schorfes wenn möglich eine Gründüngung.

Rüben erhalten am besten Superfosfat und Leunasalpeter oder den Stickstoff halb als Natronsalpeter (im Anfang) und schwefels. Ammoniak als Kopfdünger.

Schmetterlingsblütler erhalten Superfosfat. Die Kalisalze für Kartoffeln sollen möglichst hochprozentig und chlorarm sein. Bei Rüben und Schmetterlingsblütler wähle man wie es grade ausfällt.

Für die Belege weisen wir auf die Mitteilungen hin¹⁾, und weiter auf beigelegten Bilder (Fig. 1 und 2) und folgende Tabellen.

Tabelle I.

Feldversuch: Rüben. Höchstertrag 39 000 kg. Rüben mit 18.1 % Zucker oder 7040 kg. Zucker pro ha. = 100. Mittelwert aus drei Parallelen.

Parzelle.	Kalkzustand.	Rüben.	Zucker.	Bemerkungen.
1	— 27	6	—	Superf. + schwefels. Amm.
2	— 11	82	80	Thomasmehl + Natronsalpeter
4	— 9	81	78	Algierfosf. + „
5	— 16	58	55	„ + schwefels. Amm.
6	— 26	15	14	ungedüngt.
7	— 13	70	68	Superf. + schwefels. Amm.
8	— 9	88	81	„ + Natronsalpeter.
9	— 2	100	100	Thomasmehl + Natronsalpeter.
10	— 13	87	90	„ + „
11	— 7	89	88	Superfosf. + „
12	— 17	65	67	„ + „
13, 14, 15	+ 4	83	85	Thomasmehl + „
Mittel.				

Alle Parzellen erhielten dieselbe Kalidüngung.

¹⁾ Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations.

Tabelle II.

Feldversuch: Erbsen. Höchstertrag 1970 kg. pro ha. und 100. Mittelwert aus 3 Parallelen.

Parzelle.	Kalkzustand.	Ertrag.	Bemerkungen.
1	— 25	2	Superfosf.
2	— 13	63	Thomasmehl.
4	— 11	79	Algierfosf.
5	— 15	58	„
6	— 23	22	ungedüngt.
7	— 15	58	Superfosf.
8	— 13	81	„
9	— 7	100	Thomasmehl.
10	— 13	54	„
11	— 9	80	Superfosf.
12	— 22	13	„
13, 14, 15	+ 4	73	Thomasmehl.

Es sind diese Beispiele mit vielen andren zu vermehren. Sie beweisen, dasz ein gewisser Zusammenhang zwischen den „Kalkzustand“ und die Erträge besteht.

Nun wurde die Frage gerechtfertigt erscheinen, ob den die Sache noch zu vereinfachen wäre durch eine einfache Reaktionszahl- oder pH-Bestimmung.

Die Tabelle III, in welcher die Ernteergebnisse der beiden vorigen Feldversuchen in Vergleich zu den pH-Werten der Bodensuspensionen aufgenommen sind, zeigt sofort, dasz von einem bestimmten Zusammenhang zwischen pH und Ertrag nicht die mindeste Rede sein kann.

Tabelle III.

Erträge zweier Feldversuche (Rüben und Erbsen) in Vergleich zu den pH-Wert der Bodensuspension.

Parzelle.	Rüben.	pH	Erbsen.	pH
1	6	4.4	2	4.6
2	82	5.7	63	5.6
4	81	5.8	79	5.7
5	58	5.4	58	5.3
6	15	4.3	22	4.6
7	70	5.5	58	5.1
8	88	5.7	81	5.2
9	100	6.6	100	5.7
10	87	5.3	54	5.4
11	89	5.8	80	5.5
12	65	4.8	13	4.8
13, 14, 15	83	7.—	73	6.3

Auch diese Beispiele können mit vielen andren vermehrt werden. Obgleich es bei beiden obigen Versuchen sich handelt um einen und denselben Boden, der durch Düngungsunterschiede in verschiedenen Zustände versetzt ist, liegt kein direkter Parallelismus vor zwischen pH und Ertragsfähigkeit. Öfter sieht man manchmal doch ein Parallelismus, bei Gefäßkulturen, wie z.B. bei denen der Fig. 1. Hier bildete ein sehr kalkarmer Boden den Ausgangspunkt, welcher, durch Zugabe von verschiedenen Mengen CaCO_3 , verschiedene „Kalkzustände“ erhielt. Diese Beobachtung ist auch von vielen andren Forscher gemacht worden, aber es wurde öfter vergessen, dasz man nicht umgekehrt aus einem bestimmten pH die Ertragsfähigkeit ableiten kann. Wie verschieden die „Kalkzustände“ bei einem bestimmten pH ausfallen kann, zeigt die Tabelle IV, welche ein Blatt unsrer Grafik darstellt, derjenigen Böden welche alle denselben $\text{pH} = 5.5$ aufweisen aber verschiedene Kalkzustände (Titrationswerte) haben.

Tabelle IV.

Anzahl der Böden mit verschiedenen „Kalkzuständen“ bei demselben pH-Wert 5.5.

von	0 bis	— 5	1
„	— 5	— 10	51
„	— 10	— 15	93
„	— 15	— 20	41
„	— 20	— 25	8
„	— 25	— 30	3

Für alle anderen pH-Werte bekommt man ein ähnliches Bild, d.h. eine Frequenzkurve mit ziemlich steilem Verlauf an der rechten Seite.

Rückblick und Vorschläge.

Obige Auseinandersetzung ist nur eine kurze Übersicht, über die Erfahrungen und Versuche welche von uns in den letzten 10 Jahren gesammelt resp. ausgeführt wurden. Sie betreffen nur den Humus-Sandböden, also nicht die Mineralböden, wo die Sache wesentlich anders liegt.

Ich würde dennoch vorschlagen grundsätzlich zwischen diesen beiden Bodenarten ein Unterschied zu machen. Die Niederlande sind landwirtschaftlich scharf getrennt in Sand- und Moorbezirke einerseits und Tonbezirke anderseits. Nicht nur sind diese volkswirtschaftlich sehr verschieden sondern auch bodenkundlich durchaus zu trennen.

Die Frage der quantitativen Kalkbedürftigkeit ist nur durch die Praxis der Feld- und Gefäßversuche zu lösen, wonach sich die Bestimmungsmethoden des Pufferungsvermögens zu fügen haben. Jede Methode welche sich der Praxis anpasst ist brauchbar.

Ich würde aber die Titration mit Behilfe der Chinhydronelektrode vorziehen, weil diese allen andren Methoden in jeder Hinsicht überlegen ist. Die Bestimmung ist durchaus exakt wie *Christensen* schon dargetan hat und kolossal schnell. Ohne Schwierigkeit können innerhalb eine Stunde 240 Messungen vorgenommen werden.

Es wäre von Bedeutung sich über folgende Punkte auszusprechen:

1. Es soll ein scharfer Unterschied gemacht werden zwischen Humus-Sandböden und Mineralböden.

2. Als Ausgangspunkt der Laboratoriumsforschungen über die Humus-Sandböden, soll nicht die Bodenmenge als Einheit dienen, sondern die *Humusmenge* (Glühverlust).

3. Die pH-Bestimmung an und für sich besagt nichts, sondern das Puffervermögen der Suspension bietet einen Anhaltspunkt über die „Kalkbedürftigkeit“.

4. Ohne wiederholte Kontrolle durch Feld- und Gefäßversuche lässt sich die „Kalkbedürftigkeit“ nicht einwandfrei feststellen.

5. Die Kalkbedürftigkeit der Humus-Sandböden wäre in der Humuseinheit zum Ausdruck zu bringen und zwar durch ein Minuszeichen bei einem Defizit und durch ein Pluszeichen bei Uebermasz. Der Sättigungspunkt soll als 0-Punkt bezeichnet werden.

6. Falls man die Bestimmung des Puffervermögens des Humus-Sandbodens eine Sache der internationalen Zusammenarbeit zu machen beabsichtigt, ist es notwendig sich im Voraus über die Durchführung von statischen Feldversuchen, bei den man durch Kalkung verschiedene „Kalkzustände“ hervorruft zu vereinbaren. Es sollen diese Versuche auf bestimmten Bodentypen, Ausgangspunkt der weiteren Forschung bilden.

7. Als Methode der Bestimmung der Wasserstoffzahl benutzte man nur die, welche von *Biilmann* angegeben wurde mit der Chinhydron-elektrode¹⁾.

¹⁾ H. R. Christensen, Int. Mitt. f. Bodenk., Jan. 1924.

THE EFFECT OF REGULATED TREATMENT WITH
HYDROCHLORIC ACID UPON THE "LIME-
REQUIREMENT" OF A MINERAL SUBSOIL

by

G. Milne,

The Department of Agriculture, the University of Leeds.

The basis upon which the results of any standardised method of examining soils are interpreted must be either an *empirical* correlation of the laboratory figures with the behaviour of observed soils in the field, or a *rational* correlation with some one or more of the soil's properties known to be a factor in fertility. Those methods which depend on the partial destruction of the soil by treatment with hydrochloric acid have in the past been chiefly used empirically. Progress in understanding the precise nature of the attack upon the soil particles by concentrated acids was made by *van Bemmelen*¹⁾ who distinguished two stages in the process: —

1. The removal of the basic constituents of the weathered portions of the original rock-particles, together with silica and alumina in quantities corresponding to a molecular ratio of between 3 and 5 to 1, the whole being termed for convenience Complex A;

2. The further removal of silica and alumina, but now in the ratio of between 2.0 and 2.2 to 1, this being termed Complex B, or the „Kaolinite-like silicate”.

Complex A yielded to extraction with concentrated hydrochloric acid at boiling temperature; Complex B to evaporation with concentrated sulphuric acid near its boiling point. This difference in the ease of decomposition of the two aluminosilicate complexes has been attributed by *Ganssen*²⁾ to the different manner of union of aluminium with silicon in the original silicate-minerals from which they have been derived, simultaneously, by weathering. But varying degrees of ease of

decomposition of difficultly-soluble substances may be due to causes other than structure in the ordinary chemical sense. In the slow action of acids upon such bodies, we are probably dealing with a train of successive reactions, the earlier of which are concerned with the breaking-down of atomic space-lattices or aggregates of molecules; only the last of all will be (in the case of silicates) the hydrolysis expressed by the simple chemical equation showing the total results. The partly-weathered mineral particles may contain, within *van Bemmelen's* two groups, products which, in the degree in which their molecular aggregation has been simplified, represent various steps in the weathering process; and the less simplified products will present a more formidable task to an acid solvent which is engaged in resolving them, than the more simplified ones, in which the task is partly done already. On this assumption, it seems likely that the bodies included in Complex A may be capable of fractionation, if the treatment with hydrochloric acid be conducted in carefully regulated stages. For example, some of *van Bemmelen's* analyses of clays³⁾ showed, not only that the destruction of Complex A was gradual, but that not all of its several components were extracted with equal ease.

If now the products of weathering in a soil are progressively destroyed by a series of graduated extractions with acid, the absorptive properties of the soil will be progressively modified. It has been thought profitable, (at the suggestion of Professor *N. M. Comber*), to study the change of some selected absorptive properties of a soil under this kind of treatment, to analyse the material removed at each extraction, and so to detect any heterogeneity of composition or of function in the material of the absorptive complex.

A series of experiments of this kind was carried out, using a limited range of concentrations of dilute acid, by *Schollenberger*⁴⁾, who studied the change of "lime-requirement" of the extracted soils. The particular absorptive property measured by the method of *Hutchinson and MacLennan*⁵⁾ was found to increase regularly as the readily soluble bases were removed by increasing intensity of attack upon the soil, up to a well-defined point, peculiar to each soil; after this it remained steady or nearly so, in spite of the further removal of basic material from the soil.

In extending observations similar to *Schollenberger's* into regions lying between his comparatively mild treatment and the much more drastic conditions of the *van Bemmelen-Hissink* procedure, it became necessary to consider in what manner the attack by acid should be gradually intensified. For the interpretation of the results it is obviously necessary that the change in severity of attack should be capable of being plotted as a continuous series on the axis of a graph. To this end, if all conditions of treatment other than concentration of acid be alike in all experiments, the concentration might be varied so that either

a) the solvent in equilibrium with the soil at the end of the extraction has an acidity (hydrogen-ion concentration) which is varied in some continuous manner from experiment to experiment,

or b) the *initial attack* is by a solvent whose acidity is so varied.

Of these alternatives, a) is theoretically the more attractive, but the time and manipulation required to attain it render it, in the aggregate of a number of extractions, altogether too laborious. Alternative b) is the one adopted by *Schollenberger*, and in the present work. There is, of course, no virtue in having the initial acidity vary in *arithmetical* progression, for there is no justification for assuming that severity of attack (i.e. speed of reaction upon a difficulty-soluble silicate) is a linear function of hydrogen-ion concentration. But the results of steadily varying *only* the concentration of a single acid are likely to be more easily interpreted than when different acids are used, at different temperatures, as in distinguishing *van Bemmelen's* two complexes.

Experimental.

The soil used was a moderately heavy Coal Measures subsoil taken from fairly deep down below the land-level, yellow in colour, and containing no plant-detritus. Its very small content of organic matter, therefore, allows its absorptive properties to be attributed almost solely to inorganic material. It is devoid of calcium carbonate, but has a negligible "lime-requirement". Its content of exchangeable bases, as determined by the *Gedroiz-Hissink* method, is as follows: —

CaO	8.40	milligram equivalents per 100 gms. soil.
MgO	3.05	do.
K ₂ O	0.11	do.
Na ₂ O	0.25	do.

It contains 12.9 % clay, and 35 % of the combined silt fractions.

In the preliminary series of experiments the results of which are to be reported in this paper, 50 grams of air-dried soil, passing a 1 mm. sieve, was boiled with 100 cc. of hydrochloric acid of the appropriate strength, for one hour, in a *Kjeldahl* digestion-flask fitted with reflux condenser. The vigour of boiling, and manner of bringing to the boil, were, so far as is possible in such operations, regulated so as to be alike in all experiments. After one hour the mixture was diluted, rapidly cooled, filtered at the pump, and the soil washed with cold water on the funnel. It was then worked up to a smooth suspension with water, filtered, and washed. One further repetition of this yielded a filtrate free from acid and giving no chloride reaction. The filtrate and all washings were combined and reserved for analysis. The washed soil was allowed to air-dry at ordinary temperature, passed through the 1 mm. sieve, and portions used for the *Hutchinson* and *MacLennan* "lime-requirement" determination.

A fresh portion of soil was taken for each concentration of acid, and the concentration varied from 0 to 1.0 N. by fifteen stages, thence by ten further stages to the constant-boiling hydrochloric acid water mixture of about 6 Normal.

The "lime-requirements" of the extracted soils are plotted in Fig. 1, which shows the earlier stages, and Fig. 2, which shows the whole curve on a smaller scale of abscissae. The ordinates represent milli-moles of calcium oxide absorbed by the residue from 100 grams of original soil.

The steep upward slope in Fig. 1 merely illustrates the well-known reservable removal of exchangeable calcium by the action of very dilute acids. The flatter portion succeeding it corresponds to the observations of *Schollenberger* (who used cold acids) in respect of the action of more concentrated, but still dilute acids. The slow downward slope which then begins, and is continued in Fig. 2, represents the gradual destruction of that part of the soil responsible for the "lime-requirement" phenomenon, as the attack by acids is pushed further home. It is noteworthy that at the highest concentration of acid used



Fig. 1 "Lime-requirements" after extraction with dilute hydrochloric acid.
 X = Initial normality of extracting acid.
 Y = Millimoles of base absorbed from $\text{Ca H}_2\text{CO}_3$ solution per 100 g. soil.

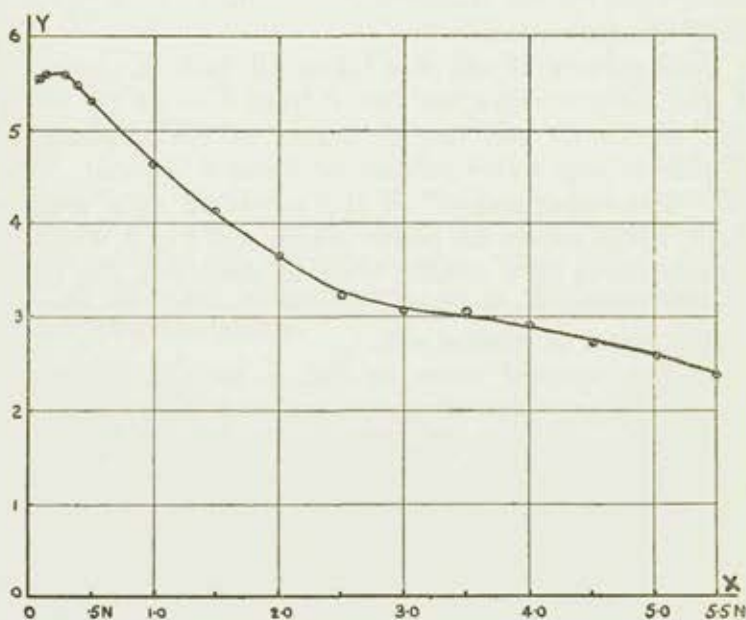


Fig. 2. Lime-requirements after extraction with hydrochloric acid.
 X = Initial normality of extracting acid.
 Y = Millimoles of base absorbed from $\text{Ca H}_2\text{CO}_3$ solution per 100 g. soil.

(5.5 N.) the lime-requirement has not fallen so low as one-third of its maximum value. It cannot, of course, be deduced that this residual absorptive power is entirely that of *van Bemmelen's* Complex B, since the most severe extraction of this series was not so severe as that used in the *van Bemmelen-Hissink* method to remove Complex A, — namely boiling 10 gm. soil with 150 cc. HCl of specific gravity 1.1 for 2 hours. Further, it must be remembered that the colloidal silica liberated by the acid treatment, but retained in the gel-form by the soil, had not been removed by treatment with dilute soda solution, since this would have vitiated the use of the extracted soils for the lime-requirement determination; so that this free silica will contribute to the absorptive power of the soil *). Nevertheless it seems indicated that the kaolinite-like silicate not removable by hydrochloric acid plays its part in the attachment of exchangeable bases in the soil.

There is a change in slope of the "lime-requirement" curve (at the point corresponding to 2.5 N. acid), which the accuracy of the figures which the points on the curve represent allows to be considered significant. This must indicate *either* a change in the rate of increase of severity of attack, i. e. a. change of scale on the axis of abscissae, in which case it has no interest; or, more probably, a real change in the rate of destruction of the absorptive complexes of the soil.

Some light is thrown on this change by the analyses of the extracted substances. These have been made in a preliminary way, in certain of the extracts, in respect of magnesium, iron, and aluminium. The figures for calcium in this series were unsatisfactory in their accuracy, and have only been included for those extracts in which the amounts of the sesquioxides were small. The results are represented in Fig. 3, in which ordinates represent millimoles per 100 grams of original soil. The "lime-requirement" curve is also reproduced on this diagram on the same scale.

During the steady destruction of the absorptive material represented by the part of the curves lying between 0.5 N. and 2.5 N., iron, aluminium and magnesium are being rapidly removed. Between 2.5 and 3.5 N., however, the rate of further

*) To what extent this contribution is a significant one will be further investigated.

removal of both iron and magnesium falls off, the readily decomposable aluminosilicates of the bases, together with free ferric hydroxide, being at this concentration almost exhausted. Beyond this region the rate of removal of aluminium is still considerable, though slightly less than before. It may be supposed possible that the first period represents the hydrolysis

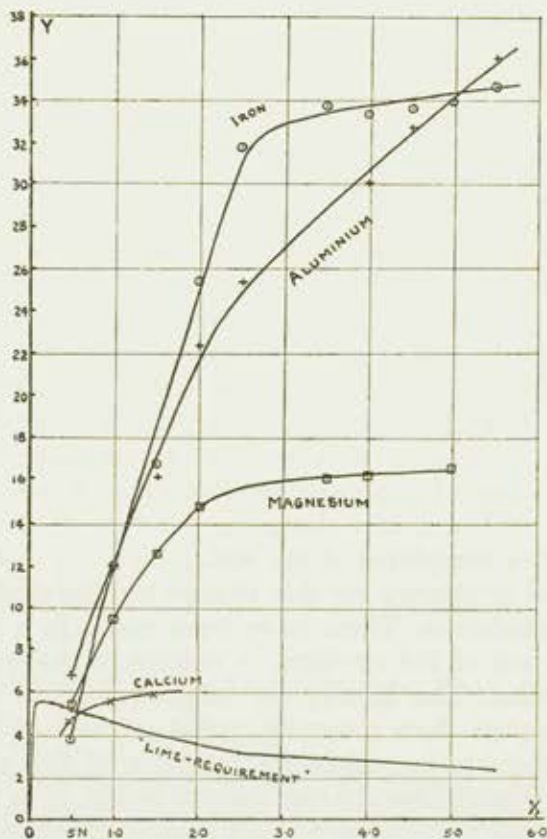


Fig. 3. Partial composition of extracts
 X = Normality of extracting acid
 Y = Millimoles of bases and alumina removed from 100 g. soil

of the more readily decomposable aluminosilicates, with the removal of their bases, leaving the aluminosilicic acid to be more slowly decomposed (together with the more resistant silicates), in the second period. If this is so, however, we must allow that the unhydrolysed silicates possess absorptive properties greater than those of the corresponding aluminosilicic

acids, in order to account for the change in slope of the "lime-requirement" curves. Final conclusions in the interpretation of these curves must, however, be delayed until they are completed by analyses in respect of potassium and of silica, and the study of absorptive properties other than the somewhat arbitrary one of "lime-requirement". Enquiry on these lines, using a more carefully standardised method of extraction of the soil, is proceeding.

References.

1. *J. M. van Bemmelen*, *Zeitschr. für anorg. Chemie* 66 (1910) p. 326.
2. *R. Ganssen*, *Mitteilungen der Preussischen Geologischen Landesanstalt* 1922, 4, p. 7.
3. *J. M. van Bemmelen*, *Zeitschr. für anorg. Chemie* 42 (1904) p. 312, Tab. 22.
4. *C. J. Schollenberger*, *Soil Science* 3 (1917) p. 279.
5. *H. B. Hutchinson* and *K. MacLennan*, *J. Agric. Science* 7 (1915) p. 91.

SHORT SUMMARY OF PAPER.

A subsoil almost devoid of organic matter has been treated with hydrochloric acid in a series of extractions in which the initial concentration of acid has been varied from $\frac{N}{50}$ to 5.5 N., other conditions being alike for all. A curve showing the "lime-requirement" of the washed residue (determined by the *Hutchinson & MacLennan* method) plotted against the initial strength of acid used for the extraction, and other curves representing the composition of the series of extracts, are considered to reveal definite stages in the progressive destruction of the colloids of this soil by hydrochloric acid.

THE REACTION BETWEEN SOILS AND HYDROXIDE SOLUTIONS

by

S. J. Saint,

The University of Leeds.

A number of workers have shown that the kations of hydroxide solutions are fixed by the soil, and that, until the soil is satisfied or saturated with base, there is no equivalent exchange of other bases such as occurs when the soil is treated with a neutral salt solution. Such a fixing of kations indicates that one of the reactions between soils and hydroxide solutions may be a neutralisation of unsaturated soil acids. In such a neutralisation equivalent amounts of different bases should be needed. Most investigators have failed to demonstrate this fact. *Truog* (5) has shown that if secondary reactions are avoided by treating small portions of soil with large volumes of solution for a short time, very nearly equivalent amounts of bases are absorbed by the soil. *Bradfield* (1) has also shown that if small increments of a clay suspension are added to fixed quantities of bases practically equivalent amounts of different bases are needed to attain the neutralisation of the same amount of clay suspension.

The soil acids must be weak and in all probability are very complex. It is impossible to carry out an ordinary indicator titration and an electrometric titration of the soil acids fails to give any definite end point.

Hissink (3) has investigated the possibility of conductometric titrations of the soil acids. He has suggested as a result of his investigation a method whereby an indirect conductometric titration can be made. Portions of soil are shaken with varying concentrations of barium hydroxide for three days and the quantities of baryta which still remain in solution are estimated. It has been found that these quantities

are proportional to the conductivity of the solution. *Hissink* does not regard the method as an absolute one and points out that the quantity of soil taken influences the results obtained.

The method adopted in this paper is somewhat similar to the method suggested by *Hissink*. The underlying principle, however, is different. If varying concentrations of a hydroxide solution are added to different but equivalent portions of a strong acid, equivalent amounts of the base would be neutralised. Assuming the salt formed to be insoluble the excess base in solution could be filtered and estimated. If the amount of base neutralised were plotted against the amount of base remaining in solution a curve similar to that shown in Fig. 1 would be

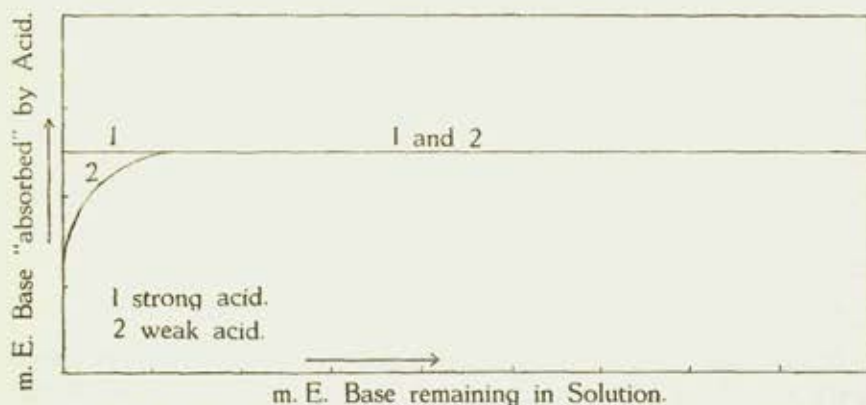


Fig. 1 The Effect of adding Varying Concentrations of Base to Different but Equivalent Portions of Acids.

obtained. With a weak acid and a strong base the type of curve obtained would be slightly different. Until a sufficient excess of hydroxyl ions remained in solution the salt formed would hydrolyse and free base would appear in solution before the acid had been completely neutralised. An excess of hydroxyl ions in the solution would prevent this hydrolysis so that the curve would then become similar to the previous case considered. This type of curve is also shown in Fig. 1, and it is evident that the equivalent amount of the weak acid used could be found from the curve. In a similar manner varying concentrations of hydroxide solutions have been added to different portions of mineral soils and the amount of base remaining in solution has been estimated.

I. *The alkaline earth hydroxides.*

1. *Experimental.*

a) *Method Adopted.*

In the preliminary experiments 10 gram portions of soil which had passed a 1 mm. sieve were weighed out into 250 cc. bottles. The requisite quantities of CO_2 -free distilled water were added and then varying amounts of calcium, strontium or barium hydroxide solution were run in to make the total volume 200 cc. The maximum concentration of base used rarely exceeded $\text{N}/20$. The bottles were shaken for a definite time period, and the contents were then rapidly filtered on a Buchner funnel at the pump. An aliquot portion of the filtrate was titrated with standard acid using methyl red as indicator. The amount of base remaining in solution as determined by this method corresponded to the total amount as determined by gravimetric estimation. As controls, similar 200 cc. portions of the hydroxide solutions were treated in the same way. The amount of base removed by the soil during the period of contact was calculated from the difference between the titrations of the filtrates obtained from the controls and those obtained from the soil.

b) *The Distribution of Base between Soil and Solution.*

It was found that when the more dilute concentrations of base were added the soil removed all of the base from solution. With these concentrations the soil suspension remained turbid and was difficult to filter. With greater concentrations of the hydroxide solution the soil suspension flocculated rapidly.

When the amounts of base absorbed by the soil were plotted against the amounts of base remaining in solution (expressing all quantities in equivalents) it was found that the three hydroxides gave curves which bore similar relationships to one another for all the soils investigated. A typical instance is shown in Fig. II. The curves for strontium and barium are identical, whilst the calcium curve is much steeper.

The first part of the curve is doubtless due to hydrolysis effects. The assumption can be made that but for this hydrolysis the straight part of each curve would continue back to meet the vertical axis. If such an extrapolation be made it is found that the calcium, strontium and barium curves cut the vertical axis at the same point. In the method suggested by *Hissink* a similar

extrapolation is made. Calcium, strontium and barium curves have been determined on a number of soils and for each soil this fact has been confirmed. For convenience, the amount of base represented by this point of intersection on the vertical

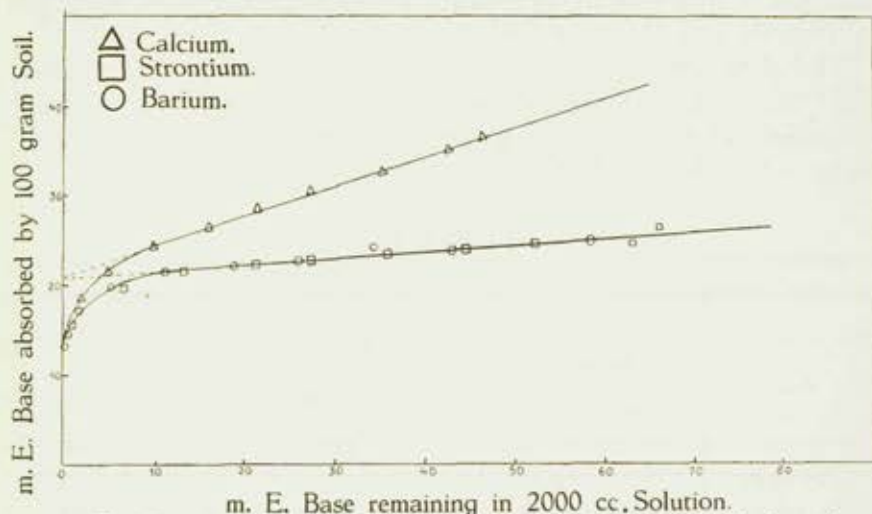


Fig. II. The Absorption by Soil of the Alkaline Earth Hydroxides.

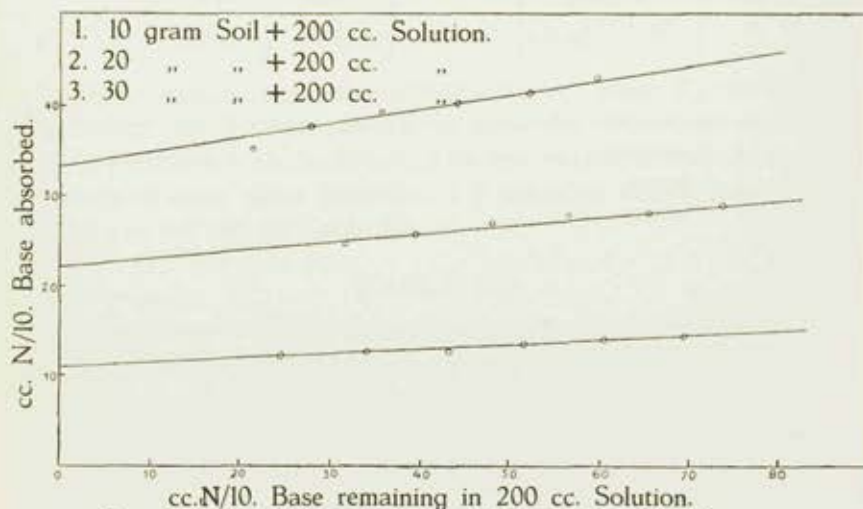


Fig. III. The Effect of varying the Soil/Solution Ratio.

axis of the three curves, expressed in milligram equivalents per 100 gram soil will be termed the "Base Requirement" of the soil.

c) *The Effect of Varying the Soil/Solution Ratio.*

In these experiments the same experimental method was adopted, except that either 5, 10, 20 or 30 gram soil were taken. The concentrations of hydroxide solution added were such as to exclude any effect of hydrolysis.

The data obtained in each series was plotted as before, and the "Base Requirements" were calculated from the curves obtained. The results are given in Table I. The three curves obtained on Soil N. B. O. are shown in Fig. III.

TABLE I.

Soil.	Hydroxide used.	"Base Requirement". (m. E. per 100 gram Soil).			
		Soil/Solution Ratio.			
		1/40	1/20	1/10	1/6.6
G. A.	Ca(OH) ₂	13.0	12.7	—	12.6
N. B. O.	Sr(OH) ₂	—	11.0	11.0	11.0
N. B. A.	Ca(OH) ₂	—	21.0	21.5	—
N. B. A.	Ba(OH) ₂	—	21.0	20.8	—

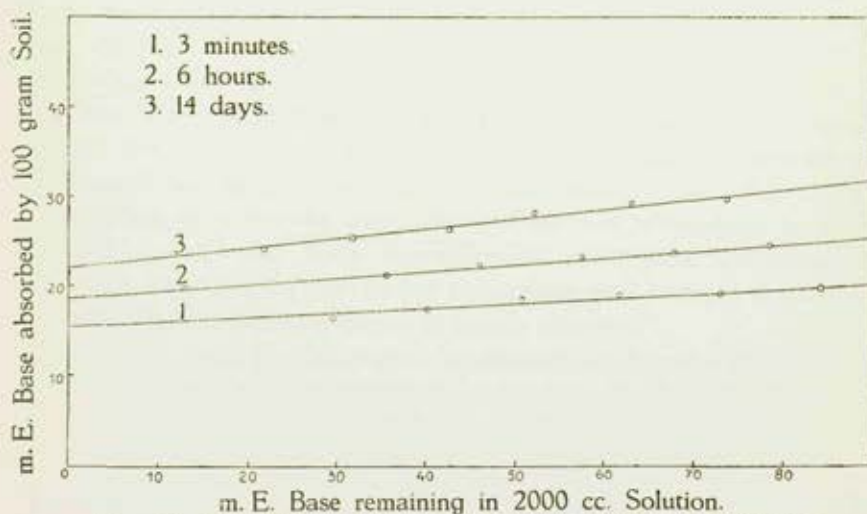


Fig. IV. The Effect of Time of Contact of Soil and Solution.

d) *The Effect of Time of Contact of Soil and Solution.*

In these experiments the effect of varying the time of shaking the soil and solution on the "Base Requirement" has been investigated.

Sufficient data were obtained on three soils to plot complete curves after shaking for 3 minutes, 6 hours, and 14 days. From these curves the "Base Requirements" have been calculated, and the results are set out in Table II. The three curves obtained on Soil C. T. are shown in Fig. IV.

TABLE II.

Soil.	"Base Requirement" (m. E. per 100 gram Soil).		
	Time of Contact.		
	3 minutes.	6 hours.	14 days.
C. T.	15.2	18.8	22.0
H. 29.	12.6	15.6	18.3
N. B. O.	11.0	14.2	17.1

e) *The Effect of Fineness of Grinding.*

In these experiments the effect on the "Base Requirement" of grinding the 1 m.m. sample to pass the 100 mesh sieve has been investigated. Data obtained on the two soils examined were determined over time periods of 3 minutes and 6 hours. The results are set out in Table III.

TABLE III.

Soil.	Fineness of sample.	"Base Requirement".	
		Time of Contact.	
		3 minutes.	6 hours.
H. 29.	1 m.m.	12.8	15.6
"	100 mesh.	14.8	17.6
N. B. O.	1 m.m.	11.0	13.8
"	100 mesh.	13.0	16.0

f) *The Effect of Dilute Acid Extraction of the Soil.*

Both *Schollenberger* (4) and *Comber* (2) have shown that by extracting a soil with dilute acid it is possible to give that soil a maximum base absorbing power. Professor *Comber* suggested to the writer that the differences between the "Base Requirements" of acid extracted and unextracted soils should be compared with the amount of exchangeable bases in those soils. Accordingly a number of soils were extracted with dilute hydrochloric acid. 250 gram soil were left in contact with 500 cc. HCl in the cold for 24 hours with occasional shakings. The mixture was then filtered, washed free from chloride, and air-dried. The "Base Requirement" of the soil was determined by the method already described. As was found to be the case with the unextracted soils the calcium, strontium and barium curves met at the same point on the vertical axis after extra-

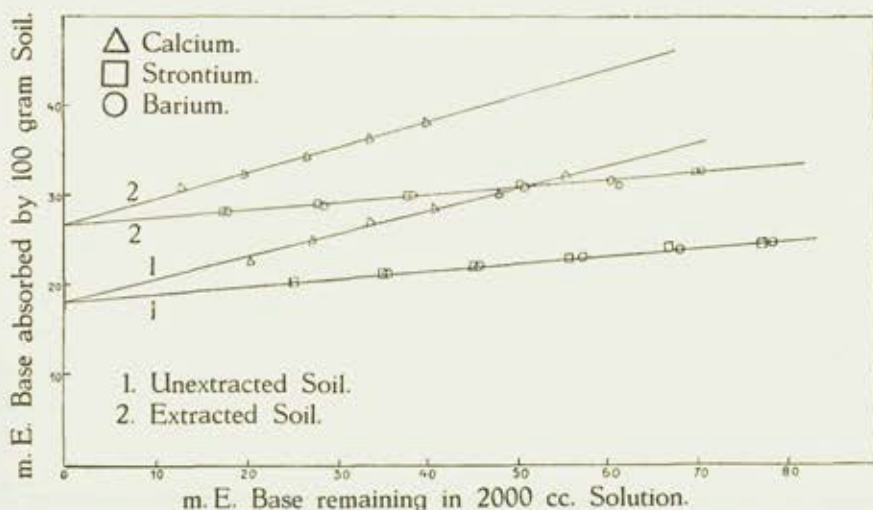


Fig. V. Absorption of the Alkaline Earth Hydroxides by Unextracted and Acid Extracted Soil.

polution. The curves for the unextracted soil were also determined and plotted on the same graph. Fig. V gives an example of the two sets of curves obtained on one of the soils.

As an indication of the exchangeable bases in these soils the replaceable calcium was determined by the *Gredoiz-Hissink* method.

The results obtained are set out in Table IV.

TABLE IV.

Soil.	Time of Contact of Hydroxide and Soil.	Concentration of Acid used in Extraction.	"Base Requirement". (m. E. per 100 gram Soil).			Exchangeable Calcium per 100 gram Soil (m. E.).
			Extracted Soil.	Unextracted Soil.	Difference.	
W. M. G.	6 hours.	2 N.	46.0	27.1	18.9	19.45
"	3 minutes.	2 N.	41.2	22.0	19.2	19.45
H. 25.	6 hours.	2 N.	30.9	25.2	5.7	5.15
"	3 minutes.	2 N.	23.9	18.1	5.8	5.15
H. 29.	6 hours.	N/4.	21.2	15.2	6.0	5.90
C.	6 hours.	N/4.	26.9	18.0	8.9	9.20
G.	6 hours.	N/4.	13.0	10.0	3.0	5.80
N. B. S.	6 hours.	2 N.	26.0	14.2	11.8	8.20
"	3 minutes.	2 N.	22.2	11.0	11.2	8.20
"	3 minutes.	N/4.	20.2	11.0	9.3	8.20
"	3 minutes.	leached with 2 N.	22.2	11.0	11.2	8.20
"	3 minutes.	leached with N/4.	21.3	11.0	10.3	8.20

2. Discussion.

a) The Distribution Curve.

It is evident that the type of curve obtained when the soil is treated with varying concentrations of calcium, strontium or barium hydroxide solutions resembles in certain respects the curve which would be obtained if the soil behaved as a simple weak acid.

The reaction between the exchangeable hydrogen ions in the colloidal surface of the soil particles and hydroxide solutions should be rapid and complete. The experiments described indicate that such a reaction does take place. Small concentrations of hydroxide solutions are rapidly and completely neutralised by the soil. It is not possible, however, by the experimental method adopted, to measure directly the total absorption, owing to the hydrolysis of the soil salt formed. If hydrolysis is prevented by the addition of an excess of hydroxide solution a

further but incomplete removal of the alkaline earth bases from solution takes place. If the time of contact of soil and solution be maintained constant, however, this absorption of base is proportional to the concentration of base remaining in solution. It might, therefore, be assumed that if there were no hydrolysis effects there would be at first a complete absorption of base which would be followed by this further incomplete absorption. If such an assumption be made it is possible to overcome the effects of hydrolysis and to find the theoretical amount of base absorbed by the soil before any free base appears in solution by extrapolation from the curves. This amount of base is represented by equivalent amounts of calcium, strontium and barium which should, of course, be the case in a true neutralisation.

As additional evidence in support of such a primary neutralisation of hydrogen ions it has been shown

- (1) that the "Base Requirement" so obtained, i. e. the milligram equivalents of base absorbed per 100 gram soil, is independent of the soil/solution ratio.
- (2) that the increase in the "Base Requirement" of a soil denuded of its exchangeable bases is approximately equivalent to the amount of exchangeable bases removed.

b) The Effect of Time of Contact of Soil and Solution.

It would be expected that if the soil behaved as a simple weak acid and the "Base Requirement" were an absolute figure representing the unsaturated acids in the soil, this absolute figure would be unaffected by altering the time of contact of soil and solution. The experimental evidence obtained, however, shows that the "Base Requirement" increases slowly but apparently indefinitely with time. Another difference between the behaviour of soil and a simple acid is the further but incomplete removal of base from solution when an excess of hydroxide solution is added. The facts that this removal of base is directly proportional, in any given time, to the concentration of base remaining in solution, and that it increases with time, points to some secondary reactions obeying the Law of Mass Action which take place between the absorbing complex in the soil and the excess of hydroxyl ions in the solution. The net result of those reactions is a further precipitation of the alkaline earth bases. It is not proposed to deal with these secondary reactions

in this paper but it might be pointed out that the known differences in solubilities of the silicates and aluminates of calcium and those of strontium and barium will account for the difference in shape of their respective curves assuming that silica and alumina are produced in such a secondary reaction.

It would be expected that a reaction between the replaceable hydrogen ions in the soil and hydroxide solutions would be rapid, whereas secondary reactions of the type indicated would be relatively slow. As the "Base Requirement" figure is determined from data obtained with an excess of hydroxyl ions in solution, it will indicate not only the amount of base absorbed in the primary neutralisation, but also the extent to which secondary reactions have taken place. The experimental evidence obtained shows that even after a very short time period the "Base Requirement" is relatively large, and that it increases only comparatively slightly after a period of 14 days.

c) The Effect of Fineness of Division.

In the two soils examined the effect of grinding the 1 mm. sample to pass the 100 mesh sieve has resulted in a slight increase in the absorption of the alkaline earth hydroxides. It would be expected that if new unsaturated surfaces were exposed by such treatment an increase in the absorption of base would result. The extent of this increased absorption appears approximately constant whether the time of contact of soil and solution is three minutes or six hours. The effect of fineness of grinding is being further investigated.

d) The Effect of Dilute Acid Extraction.

The data obtained in the experiments indicate that there is an approximate agreement between the exchangeable calcium and the difference between the "Base Requirements" of the acid extracted and unextracted soils. It must be remembered that the extraction of a soil with acid will effect not only a leaching of the replaceable bases, but also a destruction of the absorbing complex of the soil. In the case of soils in which the absorbing power is small any slight destruction of the absorbing material will have a relatively large effect on the subsequent absorptive power of that soil. It is believed that this is the explanation of the discrepancy in the results obtained with Soil G.

It will be noted that if the time period be kept constant for both acid extracted and unextracted soils the difference between the "Base Requirements" is the same whether the time period is three minutes or six hours. The increase in the time period from three minutes to six hours increases the "Base Requirements" of the acid extracted and unextracted soils by equal amounts. This is a strong indication that the increase in the "Base Requirement" with time is a distinct phenomenon from the surface reaction between hydrogen ions and the hydroxide solution. The primary neutralisation will be a rapid reaction resulting in a total replacement of hydrogen ions by kations. The rapidity of this reaction will be unaffected by the state of initial unsaturation of the soil, so that the acid extracted and unextracted soils will reach the same state of saturation immediately. The consequent secondary reactions between the saturated soil and the hydroxide solution which appear relatively slow reactions will, therefore, show, in any given time, the same amount of absorption of the alkaline earth bases for both acid extracted and unextracted soils.

Soil N.B.S. was extracted with both 2 N. and N/4. HCl and as will be seen from Table IV the 2 N. extracted soil showed a greater "Base Requirement" than the N/4. extracted soil. The exchangeable calcium was determined in both of these extracted soils, and it was found that the soil extracted with N/4. acid contained 1.02 milligram equivalent of exchangeable calcium per 100 gram soil, whilst the soil extracted with 2 N. HCl contained a negligible amount. It is, therefore, evident that a single extraction in the cold with N/4. acid was not sufficient in the case of this soil to effect a complete replacement of the exchangeable kations by hydrogen ions.

Subsequently two 100 gram portions of Soil N.B.S. were leached with 2 litres of N/4. HCl and 2 litres of 2 N. HCl respectively, and the "Base Requirements" were again determined. The effect of leaching with 2 N. HCl has had no effect on the "Base Requirement". Leaching with N/4. HCl, however, has raised the "Base Requirement", although the figure is still slightly less than the "Base Requirement" of the soil treated with 2 N. acid. It is well known that the silica liberated during reactions between the soil and acid partly remains in the soil in the gel form. This silica will obviously affect the extent of the absorption of the alkaline earth hydroxides.

II. *The alkali hydroxides.*

1. *Experimental.*

absorption of sodium and potassium hydroxides by soils. Up Preliminary experiments have been made to study the

to the present only experiments with Soil N.B.S. have been made, but they are of sufficient interest to justify mention. Soil N.B.S. is a yellow subsoil which gave a "loss on ignition" figure of 6.85 % and contained about 1 % organic matter. The behaviour of sodium and potassium was very similar, and no distinction is, therefore, made between them in the discussion.

a) *Experimental Method.*

A similar method of experimentation was adopted as in the preceding experiments. Filtration of the leached and acid-extracted soils was difficult owing to the de-flocculation of the soil. An air pump was used and by this means it was possible to maintain nearly a vacuum in the flasks.

b) *The Distribution of Base between Soil and Solution.*

1) *The Ordinary Soil.*

In these experiments it was noticed that the soil flocculated only when the concentration of the hydroxide solution added was over N/35. Below this concentration the soil suspension remained de-flocculated and was difficult to filter. Under similar conditions a concentration of approximately N/200, of the alkaline earth hydroxides was sufficient to effect flocculation of the same soil. The filtrates obtained in these experiments were quite clear. The type of curve obtained after shaking for 3 minutes is shown in Fig. VI. The "Base Requirement" obtained is 10 milligram equivalents per 100 gram soil.

2) *The Acid Extracted Soil.*

In these experiments it was found that the soil suspension did not flocculate with any of the concentrations of the hydroxide used. The soil mixture was difficult to filter and the filtrate was brown in colour owing to the presence of organic matter. The curve obtained after shaking for 3 minutes and filtering which occupied from 6—8 hours is also shown in Fig. VI. The "Base Requirement" obtained is 15 milligram equivalents per 100 gram soil.

3) *The Leached Soil.*

Two portions of the soil were leached respectively with sodium chloride and potassium chloride as in a determination of exchangeable bases. The soil was then washed free from chloride and air dried. The sodium leached soil was treated with varying concentrations of sodium hydroxide and the potassium leached soil was treated with potassium hydroxide. It was again found that the soil did not flocculate with any of the hydroxide concentrations used and that the filtrate was brown in colour. The curve obtained after shaking for 3 minutes and filtering which was also a long process is shown in Fig. VI. The "Base Requirement" obtained is 5 milligram equivalents per 100 gram soil.

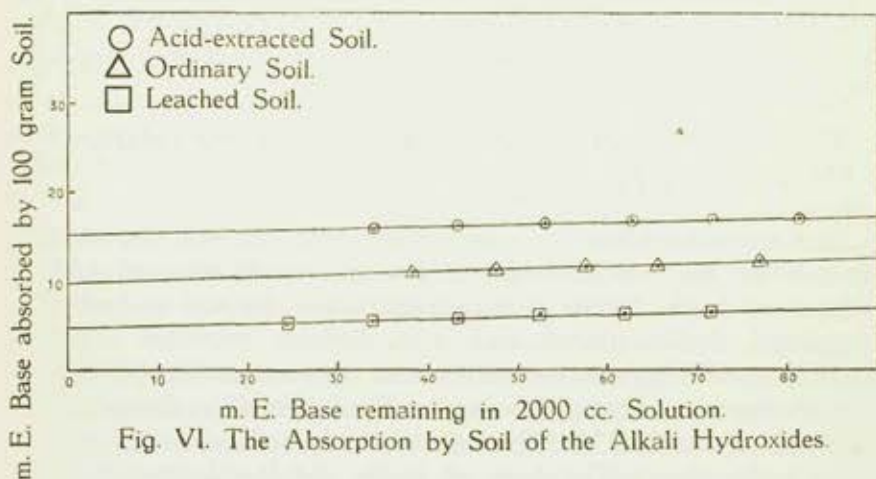


Fig. VI. The Absorption by Soil of the Alkali Hydroxides.

c) *The Effect of Time of Contact.*

The effect of increasing the time of contact of soil and solution in the case of the alkali hydroxides appears to result in only a slight increase in the "Base Requirement" and it would appear that this increase does not continue indefinitely. The results which have so far been obtained indicate that the increase in the "Base Requirement" is due to a flattening out of the curve as a result of a slightly increased absorption from the more dilute concentrations of the hydroxide solutions. The curve tends, therefore, to become very similar to the curve of a simple weak acid.

2. Discussion.

For the sake of comparison the data which has been obtained on Soil N.B.S. is summarised in Table V.

TABLE V.

Hydroxide used.	"Base Requirement", (m. E. per 100 gram Soil).			Exchangeable Calcium per 100 gram Soil (m. E.).
	Extracted Soil.	Ordinary Soil.	Leached Soil.	
Alkaline Earths.	22.0	11.0	—	.20
Alkali Metals.	15.0	10.0	5.0	8.20

The experimental work shows that greater amounts of base are precipitated by soils from solutions of the alkaline earth hydroxides than from solutions of the alkali hydroxides. Hence the "Base Requirement" although representing the absorption of equivalent amounts of calcium, strontium and barium does not also represent the absorption of an equivalent amount of sodium and potassium.

When the exchangeable calcium is replaced in the ordinary soil by sodium or potassium the difference between the "Base Requirement" of the ordinary soil as determined by the alkaline earth hydroxides and the "Base Requirement" of the leached soil determined by the alkali hydroxides is almost the same as the difference between the "Base Requirements" of the acid-extracted soils. The presence of exchangeable calcium in the soil raises the "Base Requirement" as determined by the alkali hydroxides almost to the value obtained by the alkaline earth hydroxides. There is no doubt that when an excess of the alkali hydroxide solutions are added to the ordinary soil calcium is liberated by base exchange. The greater apparent absorption of the alkali hydroxides can, therefore, be accounted for if we assume that this liberated calcium is at once precipitated from solution. The presence of free silica gel would account for such a precipitation and would explain the greater absorption of the alkaline earth hydroxides by soils.

The difference between the "Base Requirements" of the acid-extracted and leached soil as determined by the alkali hydroxides is approximately equivalent to the exchangeable

bases in the soil. This again points to the fact that the "Base Requirement" as determined by the alkaline earth hydroxides has a somewhat different significance from the "Base Requirement" as determined by the alkali hydroxides.

From observations made in the experimental work it appears that the alkali hydroxides will not flocculate a soil suspension. Flocculation which takes place when the alkali hydroxides are added to soils is due to the exchangeable calcium which is liberated. If the exchangeable calcium is removed from the soil by acid-extraction or by leaching with an alkali chloride no flocculation will be effected by the alkali hydroxides.

Summary.

Evidence is advanced to show that a figure representing the absorption of an equivalent amount of calcium, strontium or barium by a soil can be obtained by treating the soil with varying concentrations of the respective hydroxide solutions. The same method does not show the absorption of an equivalent amount of potassium and sodium. This difference between the absorption of the alkaline earth bases and of the alkali metals is constant for acid extracted and unextracted soils, and appears due to the difference in solubilities of the compounds which are formed in the soil.

Evidence has been obtained that the experimental method adopted affords a measure of the replaceable hydrogen ions in the soil. It has been shown that the increased absorption by the soil after dilute acid extraction is equivalent to the replaceable bases removed.

REFERENCES.

1. *Bradfield, R.*, J. Amer. Chem. Soc. (1923) 45, 2669.
2. *Comber, N. M.*, J. Agric. Sci. (1922) 12, 375. Trans. Far. Soc. (1925) XX.
3. *Hissink, D. J.*, Internat. Mitt. Bodenkunde (1922) 12, 81. Trans. Far. Soc. (1925) XX.
4. *Schollenberger, C. J.*, Soil Sci. (1917) 3, 279.
5. *Truog, E.*, J. Phys. Chem. (1916) 20, 457.

BEOBSACHTUNGEN ÜBER DEN ZUSAMMENHANG VON BODENREAKTION UND PFLANZENERTAG

von

*Dr. Ludwig von Kreybig, Cserhátsurány, Ungarn,
Bodenbiologische Versuchsstation.*

Nachstehende Angaben stützen sich auf die praktischen Beobachtungen und wissenschaftlichen Untersuchungen aus den Jahren 1924 und 1925, welche auf Böden verschiedenen Ursprunges in Ungarn gemacht wurden.

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte nach der elektrometrischen Chinhydronmethode Biilmanns. Die hydrolytische und Basenaustauschazidität wurde nach den Angaben Kappens durchgeführt. Jeder Boden wurde ausserdem mit Salzsäure auf das Vorhandensein von Karbonaten geprüft.

Nachdem weiter beobachtet wurde, dass in vielen Fällen trotz optimaler pH-Werte und dem Fehlen von hydrolytischer und Basenaustauschazidität auch bei entsprechenden physikalischen Eigenschaften und entsprechenden Kalkgehalt sehr schlechte Erträge erzielt wurden, und dass diese Böden meistens sehr stark reduzierende Eigenschaften zeigten, wurden alle Böden auch in schwach schwefelsaurer Aufschlammung mit KMnO_4 auf Entfärbung desselben und mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ auf Ferro-ionen durch die Turnbullsblaureaktion untersucht.

Im allgemeinen liegt die Reaktion von sämtlichen untersuchten Böden in der Nähe des Neutralpunktes und es wurden bei den ungarischen Böden Reaktionen unter pH 5.4 in den durchgeführten über 1500 Untersuchungen nicht gefunden.

Auf Grund der angestellten Untersuchungen und Beobachtungen kann festgestellt werden, dass die Angaben über den Zusammenhang zwischen pH-Werten und Pflanzenertrag in

allen Fällen bestätigt wird, in welchen keine hydrolytische oder Basenaustauschazidität und keine reduzierenden Eigenschaften vorliegen. Ausser diesen genannten störenden Einflüssen wurde noch beobachtet, dass nicht nur die Art der Bodenbearbeitung, sondern auch die Zeit, in welcher dieselbe vorgenommen wird, Gründe für starke Abweichungen im Ertrage liefern, weiter dass das Klima und auch selbst die Samenspecies starke Einflüsse geltend machen. Diesbezügliche, entsprechend angelegte Versuche im Freilande sind in genügender Menge für das kommende Jahr vorgesehen.

Nachdem die angestellten Beobachtungen und Untersuchungen auf verschiedenen Böden und bei verschiedenem Klima vorgenommen wurden, konnte, wie aus nachstehendem ersichtlich, festgestellt werden, dass bei verschiedenen Böden auch die Optima im Ertrage verschiedene pH-Werte ergeben, trotzdem keine störenden Aziditäten bei den Böden vorhanden waren.

Auf bindigem Lössboden mit semiaridem Klima zeigten sich die optimalen Erträge bei folgenden pH-Werten:

Weizen	7.26—7.87
Roggen	7.50—7.60
Gerste	7.60—8.20 und 6.10—6.50
Hafer	6.72—8.40
Rüben	7.60—8.50
Rothklee	6.0 —7.40
Luzerne	8.30—8.70

In Fällen, wo bei diesen genannten Werten von pH nicht entsprechende Erträge sich zeigten, waren immer spezielle Aziditäten, reduzierende Eigenschaften oder Bearbeitungsarteneinflüsse zu konstatieren. Den grössten Ertrag lieferte an Gerste ein Schlag, welcher die pH-Werte von 6.1—6.5 zeigte. Dieser Schlag wurde noch Anfangs August 1924 tief geackert bis auf einen kleinen Teil, welcher infolge Trockenheit erst Ende November zur Bearbeitung kam. Dieser Teil zeigte dieselben pH-Wert wie der andere, lieferte aber nur eine sehr schlechte Ernte. Ebenso wurden in einem anderen Schlage, welcher nach Zuckerrüben später zur Bearbeitung kam, bei pH-Werten unter dem Neutralpunkte nur schwache Erträge konstatiert. Als Erklärung für diese Beobachtungstatsachen nehme ich an, dass der im August geackerte Boden ausgezeichnet gar wurde, gegenüber jenen, welche erst nach Rückgang der Tätigkeit der

Bodenorganismen zur Bearbeitung kamen und daher nicht mehr die nötige Gare erreichen konnten.

Bei nur schwach bindigem, mehr sandigem Lössboden wurden die optimalen Erträge bei feuchterem Klima bei folgenden pH-Werten beobachtet:

Weizen 6.4—6.9

Roggen ergab bei denselben Werten nur sehr schwache Erträge.

Gerste war nicht angebaut, da immer schlechte Erträge sich zeigten.

Hafer 6.2—6.9

Zuckerrüben 6.6—7.3

Luzerne geht nicht, da nicht entsprechender Untergrund, und anderwertige Azidität vorhanden sind.

Rothklee 6.0—6.8

Kartoffeln 5.4—6.8

Besonders interessante Fälle zeigten sich auf Böden aus dem Comitate Zala, bei welchen in frischgedüngten Schlägen mit den pH-Werten 7.6—8.7 trotz bester klimatischer Verhältnisse Zuckerrüben sehr schlechte Erträge zeitigten. Die Untersuchung eines solchen Bodens ergab folgende Werte:

pH 8.24.

Hydrolytische Titrationsazidität 0, pH 8.24.

Basenaustausch Titrationsazidität 0, pH 7.88.

Turnbullsblaureaktion sehr stark.

Reduktionsvermögen „ „

Karbonatreaktion „ „

Ich beantrage daher, dass bei Bodenuntersuchungen auch das Reduktionsvermögen derselben berücksichtigt wird, und dass diesbezüglich eine entsprechende Untersuchungsmethode zur Ausarbeitung gelangt.

Die Untersuchungen auf einem seit 6 Jahren bestehendem Luzernenschlage, auf welchem die Luzerne im Absterben begriffen ist, ergaben folgende Werte:

pH	Basenaustauschazidität	Hydr. azidität	Luzerne
7.43	0	4.5	sehr schwach
7.13	0	6.75	fast gar keine
6.97	0	6.85	keine
8.38	0	0	sehr gut

Die Angaben Kappens werden durch diese Zahlen vollkommen bestätigt.

Als Erklärung hierfür möchte ich annehmen, dass durch die grosse Kohlensäureproduktion der mit der Luzerne in Symbiose lebenden Mikroorganismen die hydrolytische Azidität hervorgerufen wird und diese auf die Tätigkeit derselben vergiftend wirkt. Nach dieser Annahme muss also Luzerne auf Böden mit starker Pufferwirkung längere Zeit aushalten.

UN
KA

sch
we
bä
sch
Au
so
Br
wo
all
ge
ge
Fe
zie
N
un
ni
az
vo
an
V
kö
R
de
hö
be
Ka

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE FESTSTELLUNG DES KALKBEDÜRFNISSES BRAUNSCHWEIGISCHER BÖDEN

von

A. Gehring, A. Peggau und O. Wehrmann,
Braunschweig.

Schon *Nolte*¹⁾ zeigte, dass bei Feldversuchen im Lande Braunschweig recht bedeutende Kalkwirkungen auf Böden erzielt werden konnten, die bei Prüfung ihrer Reaktion nach *Hasenbäumer* zum mindesten neutral erschienen.

Dieser Beobachtung sind wir in der Versuchsstation Braunschweig weiter nachgegangen. Wenn wir zunächst in unseren Ausführungen auf die Resultate weiterer Feldversuche eingehen, so möchten wir bemerken, dass im Laufe unserer Tätigkeit in Braunschweig rund 50 Feldversuche mit Kalk durchgeführt worden sind. Bei den Getreide- und Rübenversuchen ist in 84 % aller Fälle eine Wirkung des Kalkes erzielt worden. (Die durchgeführten Wiesenversuche scheiden wir absichtlich aus). Dahingegen zeigten systematische Untersuchungen der einzelnen Feldmarken nur ein geringfügiges Auftreten von Austauschazidität. Diese Zahlen bestätigen also die ersten Versuche von *Nolte* und lassen mit aller Deutlichkeit erkennen, dass auf unseren Böden es nicht allein zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses darauf ankommt, wie wohl vielfach üblich, die Austauschazidität zu bestimmen, sondern dass eine weit grössere Zahl von Böden kalkbedürftig ist, deren Charakterisierung wir auf andere Weise zu erreichen suchen müssen. Dass die bei diesen Versuchen erzielten Mehrerträge nicht unbeachtet bleiben können, sei dadurch nachgewiesen, dass wir bis zu 50 Ztr. Rüben pro Morgen durch Kalk mehr ernten konnten, obwohl der Boden zu den besten und schwersten unseres Gebietes gehörte. Der durchschnittliche Mehrertrag bei Getreide und Rüben betrug auf den braunschweigischen Böden etwa 15 % an Korn oder Rüben.

¹⁾ Zeitschr. f. Pflanzenern. u. Düngung 1922, Teil B, 232.

Es war nun die Frage zu klären, wodurch diese Mehrerträge entstehen. Die Austauschazidität, welche namentlich *Kappen* in grossem Umfange für die Wirkung des Kalkes verantwortlich macht, schied auf unseren Böden aus. Aber man hätte die Anschauung vertreten können, dass bei dem vorherrschenden Rübenbau des Gebietes jene Feststellungen eine Rolle spielen könnten, die zeigten, dass das Wachstumsoptimum jeder Kulturpflanze an eine ganz bestimmte Wasserstoffionenkonzentration angepasst ist. Man hat durch sorgfältige Untersuchungen festgestellt, dass die Kartoffel z. B. eine verhältnismässig saure Reaktion liebt, Roggen, Hafer, Gerste nähern sich bereits in ihren Ansprüchen mehr dem Neutralpunkt, während Weizen und besonders Rüben gut gedeihen, wenn die Reaktion des Mediums, in dem sie erwachsen, nach der neutral bis alkalischen Seite neigt. Dass man diese Untersuchungsergebnisse bei der Frage nach ihrer Bedeutung für die Praxis auf hiesigen Böden sehr vorsichtig einschätzen muss, mag aus folgendem Versuch auf schwerem Böden hervorgehen:

- | | | | |
|---------|------------|--------------------------|----------|
| 1. Jahr | Rüben | Mehrertrag durch Kalkung | ca. 30 % |
| 2. „ | Kartoffeln | „ | „ „ 24 „ |

Der Kalk wird — wenn er eine Reaktionsveränderung bewirkte — die Reaktion nach der alkalischen Seite verändert haben, hätte also dann auf die Kartoffel ungünstig einwirken müssen. Hat er auf die Reaktion nicht verändernd eingewirkt, was bei diesem stark gepufferten Boden sehr leicht möglich ist, dann kann natürlich diese Anschauung auch nicht die Wirkung des Kalkes erklären.

Nun haben ja bekanntlich Forscher wie *Orth*, *Heinrich*, usw. schon vor langen Jahren darauf hingewiesen, dass wir die Kalkwirkung neben chemischen auch durch physikalische und biologische Veränderungen des Bodens zu erklären haben. Unter Benutzung der Durchlaufsmethode, wie sie z. B. *Hager* und *Nolte* verwendet haben, wurden von uns²⁾ derartige Durchlaufversuche von Parzellen durchgeführt, die im Frühjahr gekalkt waren, auf denen dann die Ernte erwachsen war, und von denen die Bodenproben sofort nach der Ernte entnommen waren. Es zeigte sich, dass in diesen Versuchen deutlich die Wirkung der Kalkung zu erkennen war in der Höhe der Durchlaufsmenge. Die Kalkung hatte also eine deutliche

²⁾ Landw. Vers. Stat. 1925, 103, 279.

Einwirkung auf die physikalische Beschaffenheit des Bodens gehabt. Auch die biologischen Vorgänge des Bodens waren beeinflusst worden. Jedoch konnte an 2 Versuchen in der Praxis erkannt werden, in welchem Umfange diese Beeinflussung der Bakterien für den Ernteertrag einzuschätzen ist. Es wurde in diesen Versuchen verglichen die Wirkung von Endlaugenkalk, gegenüber Mergel und Ätzkalk. Endlaugenkalk hatte z. B. die Nitrifikation stark geschädigt.

ungedüngt	2,0 mg. Salpeter N
Endlaugenkalk	1,5 „ „ „
Mergel	3,8 „ „ „
Ätzkalk	4,7 „ „ „

Trotzdem lag die Wirkung des Endlaugenkalkes in der Ernte zwischen Mergel und Ätzkalk. Nach diesen beiden Versuchen scheint also die Beeinflussung des biologischen Lebens auf diesen Böden keinerlei Bedeutung für den Ernteertrag zu haben. Wenn trotzdem vielfach Beziehungen zwischen Nitrifikation und Pflanzenentwicklung zu beobachten sind, wie ja auch in diesem Falle zwischen Mergel und Ätzkalk, so führt *Prianischnikow*^{*)} dies darauf zurück, dass sowohl Nitrifikationsbakterien wie Kulturpflanzen in gleicher Weise z. B. durch mangelnde Durchlüftung geschädigt werden, ohne dass anzunehmen ist, dass die Pflanzen durch die veränderte Nitrifikation in veränderte Ernährungsverhältnisse gebracht sind.

Jedenfalls mussten wir aus diesen Beobachtungen den Schluss ziehen, dass für die Wirkung des Kalkes auf den hier zur Besprechung stehenden Böden — soweit zu ersehen — die Veränderung der physikalischen Beschaffenheit eine der Hauptursachen ist. Um nun zu einer Untersuchungsmethode zu gelangen, welche diese Verhältnisse des Bodens charakterisiert, gingen wir wie folgt vor: Die physikalische Beschaffenheit eines Bodens hängt bekanntlich ab von dem Zustand der darin befindlichen Kolloide, und für diese sind bekanntlich die Adsorptionsvorgänge von massgebender Bedeutung. Da ja nun die Adsorption des Kalkes für praktische Verhältnisse ganz besonders bedeutungsvoll ist, beschränkten wir die zur Charakterisierung der Adsorptionsverhältnisse eines Bodens nötigen Analysen auf die Bestimmung des austauschfähigen Kalkes, welchen wir entsprechend den Angaben von *Hissink*^{*)} mit Hilfe

^{*)} Comptes rendus de l'Académie des Sciences 1923, 177, 603.

^{*)} Intern. Mitt. f. Bodenkunde 1922, 12, 81.

von normaler NaCl-Lösung bestimmten. *Hissink* war bei diesen Untersuchungen jedoch schon zu den Feststellungen gekommen, dass die Bestimmung der austauschfähigen Basen eines Bodens allein nicht zu einer Charakterisierung eines Bodens führt, sondern dass dieses erst möglich wird durch Feststellung des Sättigungszustandes eines Bodens. Unter Sättigungszustand eines Bodens versteht *Hissink* den Quotienten aus dem, was der Boden an Basen in austauschfähigem Zustande enthält und dem, was er im Höchsthalle an Basen bei Zusatz von Kalk zu adsorbieren vermag. Da es bisher auf chemischem Wege nicht möglich war, dieses Höchstadsorptionsvermögen zahlenmässig festzulegen, nahm *Hissink* in den abschlämmbaren Teilchen einen gewissen Wert an, der zwar das Höchstadsorptionsvermögen nicht selbst darstellt, aber immerhin mit der Adsorption in ursächlichem Zusammenhang steht (abschlämmbare Teilchen kleiner als 0,02 mm).

In dieser Weise, aber unter Beschränkung der Untersuchung lediglich auf den austauschbaren Kalk, haben wir nun zunächst unsere Böden untersucht, indem wir 1. bestimmten, welche Mengen an austauschfähigem Kalk vorhanden waren und 2. welche Menge an abschlämmbaren Teilchen vorhanden war. Durch Bilden des Quotienten aus beiden Werten kamen wir zu einer Verhältniszahl, welche wir mit den erhaltenen Mehrerträgen durch Kalk in Vergleich setzten. Die Mehrerträge durch Kalk drückten wir, um vergleichbare Werte zu bekommen, in Prozenten der „ohne Kalk“ erhaltenen Erträge aus. Dabei erhielten wir eine gewisse Parallele, die uns zur Weiterarbeit ermutigte. Vor allem galt es, eine präzisere Bestimmung für die Höchstadsorption an Kalk zu bekommen.

Wir gingen so vor, dass wir den Boden mit einer gesättigten CaO-Lösung versetzten und einige Zeit stehen liessen. Dann leiteten wir unter Zusatz von Phenolphthalein CO_2 ein bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins. Nachdem sodann erhitzt war zur Umwandlung etwa vorhandenen Calciumbicarbonats, wurde die so gewonnene Bodenmenge mit n. NaCl-Lösung ausgezogen und entsprechend den *Hissink*'schen Angaben die Menge des jetzt adsorbierten Kalkes bestimmt. Wir haben uns bei dieser Methode bemüht, möglichst den natürlichen Verhältnissen zu folgen. Als wir mit Hilfe dieser Methode die zur Verfügung stehenden Böden von Kalkdüngungsversuchen untersuchten, kamen wir zu folgenden Feststellungen:

Boden-herkunft	Austauschfähiger Kalk in %	Höchstaufnahme an Kalk	Mehrerträge gegenüber ungedüngt in %	Sättigungsgrad
1	0,20	0,48	26	41,7
2	0,23	0,53	20	43,4
3	0,40	0,82	18	48,8
11	0,30	0,56	39 ⁵⁾	53,6
4	0,44	0,80	10	55,0
5	0,44	0,80	15	55,0
6	0,34	0,60	15 (i. l. Jahre 10)	56,7
7	0,76	1,32	14	57,6
8	0,54	0,93	13	58,1
9	0,41	0,58	2	70,7
10	0,57	0,80	—	71,3

Es ist zu erkennen, dass der so bestimmte Sättigungszustand der Böden den durch Kalk erzielten Mehrerträgen weitgehend parallel ging. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass

TABELLE I.

Boden	Abschlämbbare Teilchen in %
1	23,00
2	12,10
3	20,37
4	21,06
5	21,08
6	17,38
7	32,97
8	20,25
9	24,07
10	15,70
11	32,95

⁵⁾ Ausserordentlich ungleichmässiger Gebirgsboden; aus diesem Grunde nicht in die graphische Darstellung aufgenommen. Vgl. Landw. Vers. Stat. 1925, 103, 329.

sämtliche Böden lehmig-toniger Art sind, einzelne von ihnen enthalten dabei auch nicht ganz unbedeutende Mengen von Humus. Vorstehende Tabelle I ergibt ihren Gehalt an abschlämmbaren Teilchen der Grössenordnung bis zu 0,02 mm.

Es darf daher wohl der Schluss gezogen werden, dass für die hier untersuchten, verhältnismässig einheitlichen Böden die hier benutzte Methode eine gewisse Charakterisierung des Kalkzustandes gestattet. Wenn der Boden eine Kalksättigung von 70 % zeigt, scheint eine Wirkung des Kalkes nicht mehr aufzutreten. Dieser Punkt ist auch noch dadurch fixiert, dass in diesen Fällen gar keine oder nur eine sehr geringe hydrolytische Azidität bei den in Frage kommenden Böden mehr festzustellen ist. Falls dieser Punkt in weiteren Untersuchungen bestätigt wird, ist damit die Möglichkeit gegeben, auf dieser Tatsache die nötigen Kalkmengen zu berechnen, um den Boden in den günstigen Kalkzustand zu versetzen.

Nachstehende graphische Darstellung lässt im übrigen diesen Zusammenhang zwischen Kalksättigungszustand der Böden und den Mehrerträgen durch Kalkung besonders deutlich erkennen (vgl. Seite 159).

Untersuchungen über die zweckmässige Durchführung dieser Methode in analytischer Hinsicht sind durchgeführt worden und werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Über das Verhältnis unserer Methode zu den Untersuchungsmethoden von *Kappen* liegt nur über den Zusammenhang mit der hydrolytischen Azidität ein gewisses Zahlenmaterial vor. Die Vergleiche mit der Austauschazidität sind gering, da diese Böden in Braunschweig verhältnismässig selten sind. Wir sind in der Hauptsache auf Böden angewiesen, die uns von einzelnen Instituten liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt werden.

Abgesehen von den niedrigsten Sättigungsgraden, in denen sich das ganze Gebiet der Austauschazidität sammendrängt, ist die Übereinstimmung mit der Austauschazidität recht gut sowohl nach der Titrationsazidität wie auch in der pH-Zahl der KCl-Lösung.

Anders mit der hydrolytischen Azidität. Bei unserer Methode suchen wir uns unabhängig zu machen von den übrigen noch vorhandenen Basen. Wir versuchen durch einen gewissen Überschuss von Kalk die Höchstsättigung an Kalk herbeizuführen

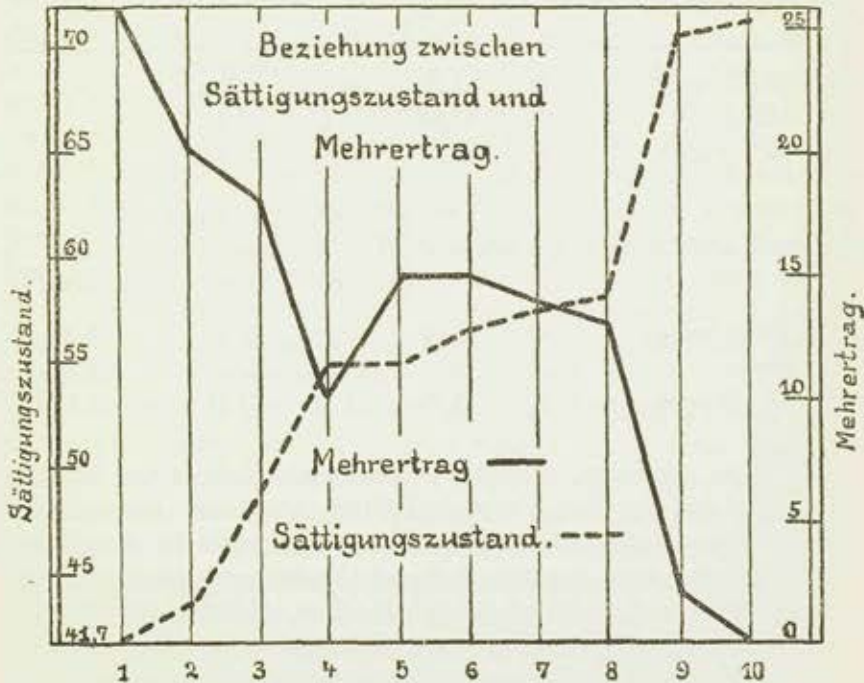
und
Im
lyti
der
vor

Sättigungszustand.

rei
fac
zu

mo
ter
ge
An
wi
ra
K
se

und stellen die etwa ausgetauschten anderen Basen nicht fest. Im Gegensatz dazu werden durch die Bestimmung der hydrolytischen Azidität eines Bodens die Adsorptionskräfte des Bodens bestimmt unter Berücksichtigung sowohl der Wirkung des vorhandenen Kalkes wie auch der sonstigen Basen. Umfang:



reiche Versuche haben gezeigt, dass unsere Methode nicht einfach mit den Ergebnissen der hydrolytischen Azidität gleichzusetzen ist.

Es ergibt sich nun die Frage, wie weit diese Untersuchungsmethode Bedeutung besitzt für andere Bodenarten. Wir möchten zunächst zu der Besprechung von schweren Böden übergehen, welche sehr arm an Kalk sind und in gewissem Umfang Austauschazidität aufweisen. Diese Bodenproben verdanken wir dem lebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Geheimrat Tacke; sie sind Versuchsflächen entnommen, auf denen Kalkversuche durchgeführt worden sind. Es wird zweckmässig sein, zunächst die Ernteergebnisse dieser Versuche anzuführen:

Köhler, Strom, Marschboden { Sättigungszustand: 1,93.
Austauschazidität f. 100 g.
Boden: 13,0 ccm n/10 NaOH.

Jahr und Versuchsfrucht	ohne Kalk		mit Kalk		Mehrertrag in % d. Gesamtertrages der Parzellen ohne Kalk
	Korn	Stroh	Korn	Stroh	
	in Dz. je ha.				
1922 Winterroggen	44,73	68,75	46,56	71,89	+ 4,38
1923 Hafer	27,75	44,69	24,47	49,21	+ 1,71
1924 W. Weizen	19,54	48,54	21,35	61,52	+ 21,72

Haake, Mittelburen, Marschboden { Sättigungszustand: 2,47.
Austauschazidität f. 100 g.
Boden: 1,75 ccm n/10 NaOH.

1922 Winterroggen	40,60	66,09	40,86	66,14	+ 0,29
1923 Hafer	29,20	48,18	27,62	47,59	— 2,81
1924 W. Weizen	27,21	73,29	27,51	71,11	— 1,87

Es ist zu erkennen, dass die Wirkung des Kalkes nur überaus gering ist bis auf den Versuch Köhler-Strom des Jahres 1924. Hätten hier Verhältnisse vorgelegen, in denen die Aziditätserscheinungen eine ausschlaggebende Bedeutung gehabt hätten, dann hätte man doch sicherlich andere Mehrerträge ernten müssen. Wir haben daher versucht, auch die Wirkung des Kalkes auf diesem kalkarmen Boden vom physikalischen Standpunkte aus zu untersuchen.

Wenn diese Untersuchungen auch noch zu keinem endgültigen Abschluss geführt haben, so sei erwähnt, dass wir von der Vorstellung ausgehen, dass durch die Zufuhr von Kalk das gut ausflockende dreiwertige Aluminium von dem weniger gut flockenden zweiwertigen Kalk verdrängt wird. Das veranlasst zunächst eine Verminderung der Kalkwirkung, welche erst nach Erreichung der Sättigungszustände, wie sie auf braunschweigischen Böden angetroffen wurden, in die endgültige günstige Wirkung des Kalkes übergeht.

Zu dieser Umsetzung sind natürlich entsprechende Kalkmengen nötig. Je nach der gegebenen Menge des Kalkes wird der Boden in irgend einem Kalkzustand stehen bleiben, der günstig oder ungünstig sein kann.

Der erste Versuch auf Marschboden von Köhler-Strom zeigt nun im ersten Jahre eine geringe Kalkwirkung, die im zweiten Frühjahr noch geringer wird. Während im ersten Jahre Korn und Stroh verhältnismässig gleichmässig beeinflusst worden sind, ist im zweiten Frühjahr eine deutliche Verminderung des Korn-ertrages, dagegen eine etwas grössere Steigerung des Strohertrages zu erkennen, während auf den braunschweigischen Böden die Förderung des Korn-ertrages im Durchschnitt etwas höher ist, als die des Strohertrages. Erst im dritten Jahre tritt eine deutlich günstige Wirkung des Kalkes auf. Ähnlich liegt es bei dem zweiten Versuch auf Marschboden, wo jedoch 1924 keine Ertragssteigerung zu verzeichnen ist. Damit wird die Erklärung möglich, dass es nicht der Anbau des Weizens ist, welcher bei dem Versuch von Köhler-Strom den höheren Ertrag bewirkt hat. Es wäre erwünscht, wenn die endgültige Klärung dieser Beobachtungen durch exakt angelegte umfangreiche Feldversuche, die mit Laboratoriumsversuchen Hand in Hand gehen, durchgeführt werden könnte.

Es sei noch darauf verwiesen, dass auch *Nolte* *) schon Versuche publizierte, wo auf sauren Böden durch Kalk Mindererträge erzielt werden. Die Tatsache, dass also auf aus-tauschsauren Böden durch Kalk statt nach den Aziditätsmessungen zu erwartenden Mehrerträgen Mindererträge erzielt werden können, scheint also keine zufällige zu sein.

Weiterhin möchten wir nun noch der Frage nachgehen, wie weit auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials diese Untersuchungsmethode Bedeutung besitzt für Sandböden und humose Böden. Wir möchten bemerken, dass diese Gebiete ebenfalls noch in voller Bearbeitung sind, und irgendwie abschliessendes noch nicht gesagt werden kann. Wenn wir aber trotzdem auf diese Gegenstände wenigstens ganz kurz eingehen, so geschieht es aus dem Grunde, um die Schwierigkeiten dieser Gebiete zu kennzeichnen. Besprochen seien zunächst die Sandböden.

Wir möchten bemerken, dass die Bodentypen sandiger bis sandig lehmiger Natur unserer Gegend sich ganz gut unseren Anschauungen einfügen. Ganz anders liegen aber die Verhältnisse, wenn man kalkarme Sandböden anderer Gebiete mit den

*) Mitt. d. D. L. G. 1924, no. 34 u. 35.

bislang üblichen Kalkmengen behandelt. Man findet dann vielfach sehr geringfügige Wirkungen des Kalkes oder Erntedepressionen, namentlich im Kornertrag, während der Strohertrag vielfach noch Erhöhungen des Ernteertrages aufweist.

Unseren Ausführungen möchte ich wiederum die Ergebnisse von Bodenuntersuchungen zu Grunde legen, wozu uns liebenswürdigst die Proben von einer Reihe von Herren zur Verfügung gestellt wurden.

Vorweg möchten wir bemerken, dass wir nicht bezweifeln möchten, dass in dem Haferversuch von Opladen, den der Schüler von *Kappen, Kirsten*⁷⁾, vor einiger Zeit beschrieb, sicherlich Austauschaziditätserscheinungen eine Rolle spielen. Das erhellt schon daraus, dass durch die Kalkanwendung fast 100 %ige Erntesteigerungen erzielt wurden, eine Zahl, die von den sonst beobachteten Erntesteigerungen ganz ausserordentlich abweicht. Auch ein Versuch, der von *Rössler* angegeben wurde, wird in gleicher Weise zu erklären sein. Dass auch in extremen Verhältnissen auf schweren Böden eine solche Erscheinung zutreffen kann, sei durchaus nicht bestritten, wenn wir auch einen derartigen Boden noch nicht in der Hand gehabt haben. Der Widerstand der einzelnen Böden gegen Reaktionsänderung wird sicherlich eine sehr bedeutungsvolle Rolle spielen. Wie verhalten sich jedoch Sandböden, die nur sehr geringe Austauschazidität zeigen oder die höhere Sättigungszustände an Kalk aufweisen?

Zunächst folgende Versuchsergebnisse:

Jahr und Versuchsfrucht	ohne Kalk		mit Kalk		Mehr- oder Min- dererträge d. Kalk in $\frac{0}{10}$ d. Gesamter- trages d. Parzellen ohne Kalk
	Korn	Stroh	Korn	Stroh	
	in Dz. je ha.				
1) V. R. 140 (Oldenburg). Sättigungszustand: 1,01. Aus- tauschazidität f. 100 g. Boden: 4,0 ccm n/10 NaOH.					
1923 Hafer	27,38	75,54	27,22	76,91	+ 1,2
1924 Winterroggen	19,46	56,54	23,61	60,78	+ 11,0
2) Behrens, Wörpedorf (Bremen). Sättigungszustand: 2,86. Austauschazidität: 7,5 ccm n/10 NaOH.					
1923 Winterroggen	21,74	69,56	19,86	75,07	+ 4,0
1924 Hafer	35,00	62,12	36,87	59,84	— 0,4

⁷⁾ Zeitschr. f. Pflanzenern. u. Düngung 1925, 5 A, 129.

Jahr und Versuchsfrucht	ohne Kalk		mit Kalk		Mehr- oder Min- dererträge d. Kalk in $\frac{0}{100}$ d. Gesamter- trages d. Parzellen ohne Kalk
	Korn	Stroh	Korn	Stroh	
	in Dz. je ha.				

3) V. R. 153 (Oldenburg). Sättigungszustand: 2,80. Austauschazidität f. 100 g. Boden: 1,5 ccm n/10 NaOH.

1924 Kartoffeln	277,20	294,35	+ 6,2
-----------------	--------	--------	-------

4) Mierendorf, Zeitlow (Landsberg). Sättigungszustand: 11,11. Austauschazidität: 0,75 ccm n/10 NaOH.

1922 Kartoffeln	249	250	+ 0,4
-----------------	-----	-----	-------

1923 Hafer	35,7	43,8	34,9	43,5	- 1,4
------------	------	------	------	------	-------

5) Frahne, Neu Stüdnitz (Landsberg). Sättigungszustand: 11,90. Austauschazidität: 0,75 ccm n/10 NaOH.

1922 Hafer	26,0	29,1	25,1	28,9	- 2,0
------------	------	------	------	------	-------

1923 Roggen	22,1	42,6	23,2	44,4	+ 4,5
-------------	------	------	------	------	-------

6) v. Pechmann, Adolfsruhe (Landsberg). Sättigungszustand: 28,56. Austauschazidität: keine.

1922 Hafer	32,1	37,0	32,6	33,1	- 4,9
------------	------	------	------	------	-------

1923 Roggen	27,8	56,7	25,7	63,8	+ 5,9
-------------	------	------	------	------	-------

7) C 1 West (Berlin). Sättigungszustand: 31,24. Austauschazidität: keine.

1924 Gerste	7,55	7,72	+ 2,3
-------------	------	------	-------

8) B Ost (Berlin). Sättigungszustand: 33,33. Austauschazidität: keine.

1924 Kartoffeln	47,60	41,67	- 12,5
-----------------	-------	-------	--------

9) Versuchsfeld Plan N (Landsberg). Sättigungszustand: 62,00. Austauschazidität: keine.

1923 Hafer	38,8	77,9	44,8	71,9	+ 0
------------	------	------	------	------	-----

1924 Erbsen	23,0	27,7	24,4	30,9	+ 9,1
-------------	------	------	------	------	-------

1924 Lupinen	38,7	37,0	- 4,4
--------------	------	------	-------

10) Stibbe (Landsberg). Sättigungszustand: 62,79. Austauschazidität: keine.

1924 Gerste	29,1	27,8	28,4	26,25	- 4,0
-------------	------	------	------	-------	-------

11) Behme-Wedtlenstedt (Braunschweig). Sättigungszustand: 26,09. Austauschazidität: 2,0 ccm n/10 NaOH.

1921 Winterroggen	27,1	47,3	34,1	56,0	+ 21,1
-------------------	------	------	------	------	--------

Es ist zu erkennen, dass von einer Kalkwirkung auf diesen vielfach schon austauschsauren Sandböden in den meisten Fällen kaum gesprochen werden kann. Lediglich der erste Boden zeigt eine 10 % übersteigende Erntevermehrung im 2. Jahre. Eine Verbindung zwischen Austauschazidität und Kalkbedürftigkeit ist daher in diesen Fällen nicht zu erkennen. Da einerseits die untersuchten Böden recht kalkarm erschienen, und da andererseits auf braunschweigischen Sandböden mehrfach gute Kalkwirkungen beobachtet wurden, neigten wir zunächst der Anschauung zu, dass hier ähnliche Verhältnisse vorliegen würden wie bei den schweren Böden, und dass aus diesem Grunde die Höhe der gegebenen Kalkmengen nicht ausreichend gewesen wäre, um den Punkt 70 zu erreichen. Liebenswürdiger Weise wurde von Herrn Prof. *Densch* ein derartiger Versuch mit Hafer in der Nähe von Landsberg mit Mergelmengen durchgeführt, die bis zu 120 Dz. je ha. gestaffelt waren. Das Feld zeigte weder eine Verbesserung noch eine Schädigung durch den gegebenen Kalk. Auch von uns wurde in der Nähe von Calvörde ein derartiger Versuch durchgeführt. Dieser Versuch zeigte eine etwa 10 %ige Steigerung des Ernteertrages und zeigt wieder, dass auf den hiesigen sandigen Böden ohne Ausnahme mehr oder weniger Ertragssteigerungen erzielt werden. Wie weit dieses letzte Resultat durch die Trockenheit des Jahres 1925 beeinflusst wurde, sei dahingestellt. So weit wie möglich werden die Versuche fortgeführt.

Aus einigen Versuchsergebnissen könnte man entnehmen, dass die Versuchsergebnisse von *Hudig*^{a)} eine gewisse Bedeutung haben könnten. (Vgl. C 1 West und B Ost (Berlin), sowie Versuchsfeld Plan N, Erbsen und Lupinen).

Ferner wurde noch die Frage untersucht, ob der Gehalt an Kolloidteilchen vielleicht zur Erklärung der verschiedenartigen Wirkung des Kalkes herangezogen werden könnte. Schlammanalysen hinsichtlich der Teilchengrösse bis 0,02 mm ergaben das Resultat, dass zwischen dem Landsberger und dem hiesigen Boden kaum Unterschiede bestanden. Ferner wurde zur Charakterisierung der Böden die Höchstadsorption an CaO herangezogen. Aber auch diese ergab, dass die Böden Braunschweigs z. T. in demselben Bereich lagen wie die der übrigen

^{a)} Deutsche Landw. Presse 1924, 218.

Gebiete. Ein prinzipieller Unterschied konnte auch hieraus nicht gefolgert werden.

Somit muss nun die Frage, warum auf den einzelnen Sandböden einmal eine Kalkwirkung auftritt, das andere Mal eine Kalkwirkung auf keinen Fall zu erkennen ist, vorläufig noch als ungeklärt bezeichnet werden. Nur das kann gesagt werden, dass es nicht angängig ist, aus dem Auftreten von Austauschacidität ohne weiteres auf ein Kalkbedürfnis zu schliessen.

Zur weiteren Klärung der Frage, wie weit die hiesige Methode Bedeutung hat hinsichtlich der Feststellung des Kalkbedürfnisses verschiedenartiger Böden, wurde im Jahre 1925 eine grössere Zahl von Kalkversuchen in der Richtung angesetzt, dass einmal die Menge Kalk gegeben wurde, welche dem Punkt 70 entspricht. Von dieser Menge, welche als die richtige angenommen wurde, wurde ferner 50 % und des weiteren 150 % als Kalkung gegeben, und die Ernte verglichen. Von den angesetzten 16 Versuchen zeigten 11 befriedigende Uebereinstimmung in der Gleichmässigkeit des Bodens, wie durch zahlreiche Analysen geprüft wurde. Sämtliche Versuche wurden mit 4-facher Kontrolle durchgeführt. Von jeder Parzelle wurden ausserdem 2—3 Kontrollproben entnommen.

Nachstehende Tabelle gibt in aller Kürze eine Uebersicht über die erhaltenen Zahlenwerte:

TABELLE II.

1) Voss-Uthmöden, Kartoffeln, leichter Sandboden, Sättigungszustand: 40,1.

+ 50 % Kalkmergel	reine Kartoffeln	6 % Mehrertrag
+ 100 „ „	„ „	10 „ „
+ 150 „ „	„ „	8 „ „

2) Zeddies-Daspe, Zuckerrüben, milder Lehm Boden, Sättigungszustand: 40,4.

+ 50 % Kalksteinmehl	reine Rüben + Blatt	15 % Mehrertrag
+ 100 „ „	„ „ „	17 „ „
+ 150 „ „	„ „ „	10 „ „

3) von Grone-Kirchbrak, Zuckerrüben, schwerer Tonboden, Sättigungszustand: 40,7.

+ 50 % Kalksteinmehl	reine Rüben	23 % Mehrertrag
+ 100 „ „	„ „	36 „ „
+ 150 „ „	„ „	10 „ „

4) Speitling=Altendorf, Hafer, Lehm Boden, Sättigungszustand: 45,9.

+ 50 % Aetzkalk	Versuch durch Fehlstellen beschädigt	
+ 100 „ „	Korn + Stroh	12 % Mehrertrag
+ 150 „ „	„ „	3 „ „

5) Niehus=Schlewecke, Zuckerrüben, Lehm Boden, Sättigungszustand: 47,3.

+ 50 % Kalksteinmehl	reine Rüben	0 % Mehrertrag
+ 100 „ „	„ „	16 „ „
+ 150 „ „	„ „	1 „ „

6) Kreipe=Twülpstedt, Kartoffeln, schwach sandiger Lehm Boden, Sättigungszustand: 51,6.

+ 100 % Mergel, fein vermahlen, reine Kartoffeln	12 % Mehrertrag
+ 100 „ „ , grob vermahlen, „ „	6 „ „

7) van Aalst=Schachtenbeck, Zuckerrüben, Ton Boden, Sättigungszustand: 61,9.

+ 100 % Mergel, fein vermahlen, reine Rüben + Blatt	34 % Mehrertrag
+ 100 „ „ , grob vermahlen, „ „	22 „ „

8) Wolters=Gilzum, Zuckerrüben, humoser Lehm Boden, Sättigungszustand: 64,5.

+ 50 % Mergel	reine Rüben	4 % Mehrertrag
+ 100 „ „	„ „	16 „ „
+ 150 „ „	„ „	13 „ „

9) Oppermann=Ölper, Zuckerrüben, milder Lehm Boden, Sättigungszustand: 69,8.

+ 40 Dz. Mergel, fein vermahlen je ha.	5 % Mehrertrag
+ 40 „ „ , grob „ „ „	1 „ „

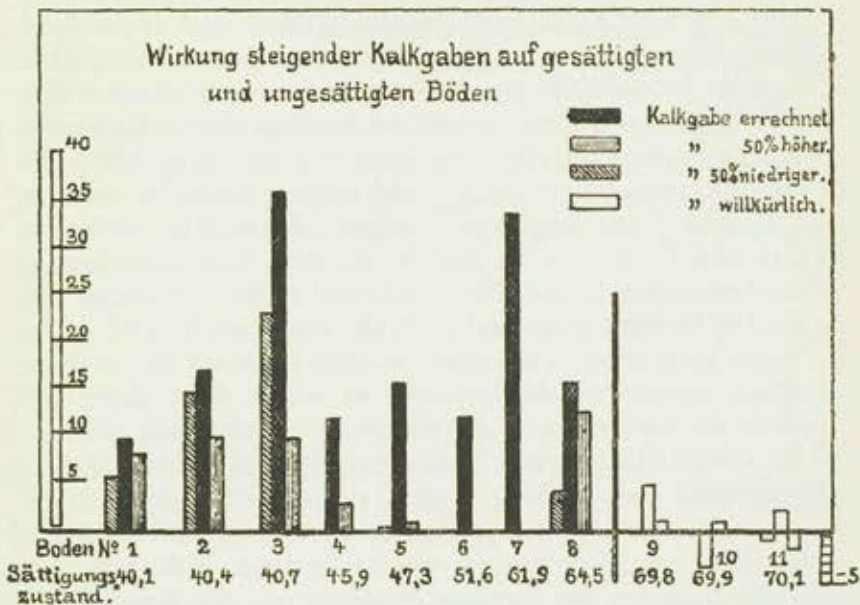
10) Meyer=Börnecke, Zuckerrüben, humoser Ton Boden, Sättigungszustand: 69,9.

+ 20 Dz. Aetzkalk je ha., reine Rüben + Blatt	4 % Minderertrag
+ 40 „ „ „ „ „ „ „	1 „ Mehrertrag

11) Rittergut=Wendhausen, Zuckerrüben, Ton Boden, Sättigungszustand: 70,1.

+ 17,5 Dz. Mergel je ha., reine Rüben + Blatt	1 % Minderertrag
+ 35,1 „ „ „ „ „ „ „	2 „ Mehrertrag
+ 52,6 „ „ „ „ „ „ „	2 „ Minderertrag

Nachstehende graphische Übersicht lässt die Ergebnisse noch deutlicher erkennen:



Aus den Versuchen ist zu erkennen, dass die Einstellung der gegebenen Kalkmenge auf den schon früher gefundenen Punkt 70 stets den höchsten Mehrertrag gebracht hat. Die Kalkmenge, welche 50 % kleiner ist, hat diesen Wert niemals erreicht; die Kalkmenge, welche 50 % höher gewählt wurde, hat stets den Ertrag schon wieder herabgedrückt, ganz gleich, ob als Düngemittel Ätzkalk oder feingemahlener Mergel verwendet wurde. Die Versuche Voss, Zeddies und v. Grone haben alle fast den gleichen Sättigungsgrad. Der Boden Voss ist ein leichter Sandboden, Zeddies lehmiger Sand, v. Grone schwerer Tonboden. Es ist zu erkennen, dass entsprechend den vorher mitgeteilten Versuchsergebnissen auf Böden, welche hinsichtlich ihrer physikalischen Veränderung nur geringfügig beeinflusst werden können, auch nur geringfügige Mehrerträge erzielt werden konnten, während dort, wo die physikalische Verbesserung bedeutungsvoll ist, auch bedeutungsvolle Mehrerträge zu finden sind.

Es möchte erscheinen, als ob nach diesen Ausführungen die hier benutzte Methode zur Feststellung des Kalksättigungszustandes des Bodens für die leichteren Böden gar keine oder nur

eine geringfügige Bedeutung hätte. Dass dieses nicht der Fall ist, haben zahlreiche Untersuchungen in einer Wirtschaft Mecklenburgs gezeigt. In dieser Wirtschaft wurde beobachtet, dass im Frühjahr die Saat z. T. vollkommen einging, und wenn man Bodenuntersuchungen einmal hinsichtlich der Austauschazidität, andererseits hinsichtlich des Kalkzustandes nach unserer Methode durchführte, konnte beobachtet werden, dass lediglich die von uns festgestellten Werte vollkommen mit dem Auftreten der Krankheitserscheinungen parallel gingen. Scheinbar werden diese Krankheitserscheinungen bedingt durch das Auftreten von Ortstein. Es konnte festgestellt werden, dass diese Krankheitserscheinungen überall dort bestimmt nicht vorhanden waren, wo ein Sättigungszustand an Kalk von etwa 40 vorhanden war. Wenn auch diese Ergebnisse zunächst noch auf eine weitere Grundlage gestellt werden müssen, so würde doch damit ein Vorgehen für die Praxis in der Richtung zweckmässig erscheinen, für solche Pflanzen wie Kartoffeln, Roggen, Hafer den Sättigungszustand auf leichten Böden auf etwa 40 einzustellen, während er für kalkliebende Pflanzen wie Rüben, Klee, Erbsen und ähnliche auf 70 eingestellt werden müsste. Jedenfalls war dieses Parallelgehen der hiesigen Methode mit den Krankheitserscheinungen in Mecklenburg derart deutlich, dass es wertvoll erscheint, diese Frage weiter zu verfolgen.

Hinsichtlich der Bedeutung dieser Methode auf humusreichen Böden liegen bis jetzt noch keine systematischen Untersuchungen vor, da das hiesige Gebiet derartige Böden nur im geringen Umfange aufweist. Über die Bedeutung dieser Methode für diese Böden kann daher nichts Bestimmtes gesagt werden.

Die Aufarbeitung der am Jahre 1925 angesetzten Felddüngungsversuche, welche ja glücklicher Weise durch die gewählte Höhe der Kalkdüngemittel den Punkt erkennen lassen, der im ersten Jahre den höchsten Ertrag durch Kalkung hervorbrachte, soll in der Richtung erfolgen, dass weitere Methoden, welche zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses des Bodens bekannt gegeben sind, daran nachgeprüft werden sollen. Leider konnten diese Untersuchungen noch nicht zu Ende geführt werden. *)

Wenn auf Grund dieser Zusammenstellung auch mit allem

*) Es konnte inzwischen festgestellt werden, dass eine befriedigende Übereinstimmung besteht zwischen der Azotobacter-Methode von Christensen, der Feststellung der pH in wässrigen Bodensuspensionen und der hier benutzten Methode.

Nachdruck die Anschauung vertreten werden muss, dass eine vollständige Klärung des Problems der Bestimmung der Kalkbedürftigkeit von Böden mit Hilfe analytischer Untersuchungen noch nicht zu voller Klarheit gebracht worden ist, so dürfte doch aus den mitgeteilten Untersuchungen zwischen hier durchgeführten Feldversuchen einerseits und der hier benutzten Untersuchungsmethode andererseits hervorgehen, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen ihnen besteht. Und Methoden zu finden, welche in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in der Praxis sind, sollte die Hauptaufgabe dieser Untersuchungen sein.

THE CHARACTERIZATION OF THE SOIL ON THE BASIS OF ITS ABSORBING COMPLEX

by

G. W. Robinson, M. A.

University College of North Wales, Bangor.

In a recent paper, *Gedroiz* (1) has discussed the classification of soils on the basis of their absorbing complex and associated kations. His treatment of the subject is largely in reference to the climatological classification of soils, and the principal climatic types, podsols, laterites, tshernosems, etc. are described in terms of their absorbing complexes and associated kations.

This classification relates to mature or ektodynamomorphie soils, i.e. soils in which the pedogenic processes have proceeded to such an extent as to give a profile characteristic for the particular climatic region. It must, however, be realised that a large proportion of the earth's surface is occupied by immature or endodynamomorphie soils. Among these immature soils must be included all recent alluvial soils, and soils of regions where the surface is in sufficiently strong relief for erosion to outweigh the processes of leaching, so that there is no opportunity for a mature profile to be developed.

The considerations advanced by *Gedroiz* remain, nevertheless, equally valuable even if immature soils are included. Whether a soil is mature or immature, its most important properties are conditioned by the character of its absorbing complex, including the associated kations.

The nature and amount of the kations present can be regarded as a soil factor which may be modified by treatment cultivation, and manuring. For example, a deficiency of calcium ions, in other words, soil acidity, may be remedied by the addition of lime or calcium carbonate. On the other hand, an unfavourable kation status such as is encountered in alkali or saline soils, may be remedied by appropriate treatment with calcium

sulphate or aluminium sulphate together with efficient drainage.

The absorbing complex itself is an intrinsic feature of the soil and cannot be altered except by secular processes. Thus, although the nature and magnitude of the kation-free absorbing complex has probably been conditioned to an extent by the nature of the associated kations, yet, since it is scarcely alterable except over long periods of time, it forms a more fundamental basis for the characterization of soils than does the nature and amount of the associated kations.

The genesis and character of the absorbing complex is as yet comparatively little understood. It consists, however, partly of inorganic material which has originated from the hydrolytic decomposition of silicate minerals (clay complex) and partly of material formed from the humic decomposition of organic matter (humus complex). We may speak of it roughly as colloidal clay and humus. It is of great importance that some method should be available for determining the amount of absorbing complex present in different soils. Such a method has already been outlined by *Hissink* (2). The essential feature of the soil absorbing complex is that it has the character of a weak acid or mixture of acids. The baryta method of *Hissink* enables us to determine the amount of unsaturated acids present ($T-S$), expressed in terms of milligram equivalents. This amount, added to the milligram equivalents of exchangeable kations already present (S) in the soil, gives the total acid value (T) of the absorbing complex.

If the colloidal matter of the soil and the absorbing complex can be assumed to be synonymous, then the *Hissink* method gives us a measure of the colloidity or degree of dispersion of the soil. Future work should show whether the single value thus found for the magnitude of the absorbing complex is directly proportional to the other single values such as hygroscopic coefficient, moisture equivalent and heat of wetting which depend on the colloid content of soils.

It is, of course, unlikely that there is any sharp differentiation between colloidal and non-colloidal material in soils, or in other words between the absorbing complex and the non-reactive soil skeleton, for the finer particles of the unweathered soil minerals show to a small degree the phenomena of base exchange characteristic of colloidal clay. Yet the distinction implied by the conception of the 'acid value' of the soil promises

to be of considerable service in characterising and classifying soils. The most fruitful development of these ideas has been in relation to the problem of soil acidity, for it would seem that soil acidity is entirely a function of the nature and magnitude of the absorbing complex and the nature and amount of associated kations present.

Of equal importance with the value which gives a quantitative expression for the absorption complex of soils is the nature of this complex. Here we can distinguish all possibilities between a humus-free soil in which the complex is entirely inorganic and a peat in which it is entirely organic. It would be of interest to be able to determine for a given soil, the relative amounts of the inorganic and organic portions of the absorbing complex in terms of their reaction values. An attempt is being made at Bangor to devise such a method, by removing the organic complex by oxidation with hydrogen peroxide and estimating the diminution in acid value.

Beyond the crude differentiation of the absorbing complex into its inorganic and organic portion, there remains the characterization of each portion. It is known that, so far as the inorganic portion is concerned, important qualitative differences exist. Thus, we have as extremes the siliceous complex of the eluviated horizon in podsol profiles and the lateritic complex of the humid tropics, which consists predominantly of the hydrated oxides of iron and aluminium. More commonly the inorganic complex is of the aluminosilicic clay type which is found both in cool, temperate, and tropical climates in immature soils. The podsol and lateritic extremes are probably differentiated from this type, but the process is as yet incompletely investigated.

Climatic types in the organic complex of soils have not as yet been clearly distinguished, but there must obviously be important differences between the products formed from the humification of organic matter under different climatic conditions.

Among the important problems awaiting investigation in connexion with the absorbing complex of soils is the effect of different degrees of kationic saturation on the properties of different types of absorbing complex. For example it appears that for Welsh soils, in which the acid value of the absorbing complex is largely due to humic material, a considerable degree

of u
mea
ava
the
har
inte
bet
of
diff
typ
F
imp
Soil
soil
the
of
and
to
nex
wil
soil
app

1)
tura
(192
2)
3)

586-

of unsaturation is not inconsistent with fertility (3). This may mean that the calcium compounds of humic acids are more available for plant nutrition than the calcium compounds of the clay acids, or it may mean that free humic acids are less harmful than free clay acids. It would be of considerable interest to prepare a series of curves showing the relationship between degree of saturation (S/T), and the principal properties of the soil, notably pH. If this were done, it is probable that different types of curves would be obtained for the different types of organic and inorganic absorbing complexes.

Hissink's recent work on base exchange has given a fresh impetus and a new orientation to the study of soil chemistry. Soil analysis, as a means of characterising the properties of soil, takes on a new meaning when its methods are based on the foundation provided by these new developments. Many of the older methods used in soil analysis are purely empirical and without any justification except their apparent applicability to particular areas. It is earnestly to be hoped that, during the next few years, methods of analysis will be developed which will give quantitative values for the fundamental characters of soils. Such methods alone can survive the test of practical applicability.

REFERENCES.

- 1) K. K. Gedroiz, Peoples Commissariat of Agriculture, Nossov Agricultural Experiment Station, Agrochemical Division, Paper No. 38, Leningrad (1925).
 - 2) D. J. Hissink, Transactions of the Faraday Society, 1926, XV, 551—572.
 - 3) G. W. Robinson and R. Williams, Trans. Faraday Soc., 1926, XV, 586—593.
-

WHAT HAPPENS TO THE LIME WHEN SOIL IS LIMED?¹⁾

by

Dr. D. J. Hissink, Groningen, Holland.

1) Introduction. 2) Short description of the experiment fields. 3) Composition of the soils (Table A). 4) Differences in CaO -content between limed and unlimed soils (Table B). 5) The K (clay)- and K (humus)-values and the V -value (Table C). 6) How much clayhumus- CaO did the limed soil contain before liming; how much CaO has the soil taken up in consequence of the liming, both as clayhumus- CaO (actual adsorption) and as CaCO_3 ? (Table D). 7) How much CaO can the soil take up as clayhumus- CaO (potential adsorption)? Coefficient of utilization. Liming-ratio. (Table D). 8) Summary of results (Table E). 9) Discussion of results and conclusions. 10) Further research work. 11) Resumé (English, German, French). Postscriptum. Remarks.

1. Introduction.

The object of this paper is to trace what happens to the lime when soil is limed. The lime applied to the soil, is

- a) taken up by the crop;
- b) washed out by rainwater;
- c) adsorbed by the clayhumus-substance;
- d) left behind in the soil in the form of CaCO_3 .

In order to obtain accurate results it would be necessary to make an analysis not only of the soil, but also of the drainage-water and of the crop. I have no data at my disposal of the two latter analyses. I have simply, in the case of 7 experiment

¹⁾ This paper presents the substance of three other papers which appeared in the „Landbouwkundig Tijdschrift, 1925 and 1926”. Owing to a different method of calculating and to the repetition of some of the tests, several figures differ somewhat from those, previously given.

fields, compared the composition of the limed plot (L) with that of the immediately adjacent unlimed plot (U). Six of these 7 fields had been limed shortly before the soil samples were taken. In this short period only very small quantities of CaO were taken up by the crop or washed out by rainwater, so that the differences in this respect between limed and unlimed were practically negligible. The soil of experiment field No. III where the lime was applied some years prior to the taking of soil samples, is a very heavy, impermeable clay soil and is moreover grassland. In this case too the differences (a) and (b) between L and U are negligible. I can therefore confine myself to determining the influence of liming on the soil, i. e. on the content of CaCO_3 and of clayhumus-lime (exchangeable CaO). But even this cannot be done exactly, since the composition of the soil of the limed plot was not determined before liming. I must therefore rest content with a comparison of the limed and unlimed plots at the moment of soil sampling. That I have ventured to publish the results, in spite of the resultant inaccuracy, is due to the fact that they throw a clear light on the great and indeed predominant influence of the degree of saturation of the clayhumus-substance with CaO on what happens to the lime, i. e., whether the lime is adsorbed by the clayhumus or whether it remains in the soil in the form of CaCO_3 .

2. Short description of the experiment fields.

I. Experiment field — *Staal*. Heavy clay soil with little humus and practically free from CaCO_3 in the surface-soil; the subsoil (25—50 cm) contains 0,7 % CaCO_3 . At a depth of about 70 cm the soil effervesces very distinctly with HCl. Arable land. The limed plot was manured in July 1924 with lime cake¹⁾ in a well dried condition to the amount of 50.000 KG per HA, containing about 12.000 KG CaO. The land was then ploughed four times to a depth of 20 cm. The soil sampling took place in April 1925. The lime cake was then scarcely visible.

II. Experiment field — *Dijkema*. Heavy clay soil with little humus and some CaCO_3 in the surface-soil. The subsoil (25—50 cm) contains already 2,5 % CaCO_3 . Arable land. The

¹⁾ Lime cake, i.e., filter-press cake from beet sugar manufacture (Kreideschlamm).

limed plot was manured in February 1923 with 10.000 KG slaked lime per HA, containing 7900 KG CaO. The lime was very wet and caked. The land was frozen so that the lime lay on the ground two or three weeks before it could be harrowed in lightly. In April the plots were still white with lime, which on investigation was found to consist largely of coarse-grained CaCO_3 (1).

III. Experiment field — *van der Grift*. Very heavy clay soil, relatively rich in humus; free from CaCO_3 in both surface and subsoil. It is a very sticky soil, nearly impermeable to water. The limed plot was manured in 1915, 1920 and 1923, each time with 10.000 KG slaked lime per HA. Since it is grassland, the lime was not mixed with the soil. The soil sampling took place in March 1925. On the soil and in the upper 10 cm were found the remainder of the lime, which had been transformed into CaCO_3 .

IV. Experiment field — *Atzema*. Heavy clay soil, relatively rich in humus; free from CaCO_3 in both surface and subsoil. Under the subsoil is found peat at a depth of about 30 cm. Arable land. The limed part of the field was manured in autumn 1922 with 20.000 KG lime cake per HA. Two years later the soil sampling took place. No further trace of the lime cake was then to be seen.

V. Experiment field — *Wit*. Peat soil, very rich in humus, with no CaCO_3 (2). The limed plot was manured in March 1924 with lime cake, in a good dry condition, to the amount of 2300 KG CaO per HA. Immediately after the liming the soil was mixed with the lime. The soil sampling took place in January 1925. No trace of the lime cake was then to be found.

VI. Experiment field — *Wit*. Another part of the same field as V.

VII. Experiment field — *Weyer*. Peat soil, very rich in humus, with no CaCO_3 (2). Arable land. The limed plot was manured in October 1923 with lime cake, in a good dry condition, to the amount of 6000 KG CaO per HA. Immediately after liming the lime was worked into the upper layer of the surface soil. The soil sampling took place in September 1924. No trace of the lime cake was then to be found.

The fields *Weyer* and *Wit* were laid out, sampled and limed under the supervision of Dr. Jac. van der Spek.

As can be seen from the above, the lime was put on 5 fields

I, IV—VII in the form of CaCO_3 (lime cake) and on field II and III in the form of slaked lime. As already stated the CaO on these two latter fields was speedily changed into CaCO_3 , so that all the fields may be said to have been manured with lime in the form of CaCO_3 .

3. Composition of the soils (Table A).

TABLE A.

Experiment field n ^o .	Soil sample n ^o . B	U = unlimed; L = limed	Percentages on dried soil (105° C)					pH (Biilmann) in watery suspension
			Humus	Clay	Sand	CaCO_3	Exchan- geable CaO	
I	1946	U	1.8	56.8	40.8	0.57	0.608	7.6
	1944	L	2.2	54.3	42.2	1.29	0.665	7.8
II	1751/52	U	2.9	66.2	29.6	1.25	0.747	8.0
	1750/53	L	2.8	66.1	29.5	1.66	0.751	8.0
III	1939	U	8.8	73.2	17.8	0.19	0.849	6.3
	1937	L	8.5	70.0	20.0	1.49	1.139	7.2
IV	1697	U	12.6	63.7	23.7	0	0.366	4.8
	1698	L	9.7	59.2	31.1	0	0.791	6.8
V	1857/59	U	48.1	21.3	30.6	0.51	1.390	5.2
	1856/58	L	44.9	17.7	37.4	0.53	1.605	5.9
VI	1869/71	U	42.6	23.1	34.3	0.50	1.715	6.1
	1868/70	L	43.0	20.2	36.8	0.68	1.815	6.6
VII	1724	U	50.0	29.9	20.1	0.60	1.104	4.6
	1718	L	50.0	31.3	18.7	0.76	1.734	5.5

Table A shows the composition of the surface-soils (0—18 à 25 cm) of the limed plots and of the unlimed plots immediately adjacent thereto, per 100 parts of dried soil (105° C), and also the pH according to Biilmann (3). With the exception of plots IV and V there is very little difference in the humus- and

clay=contents between the soils of the limed and unlimed plots of the same fields.

4. *Differences in CaO-content between limed and unlimed soils (Table B).*

TABLE B.

Experiment field n ^o .	Differences in gms CaO between limed (L) and unlimed (U) on 100 gms dried soil (105° C) in the form of			= in percentages	
	CaCO ₃	exchangeable CaO	total	CaCO ₃	exchangeable lime
I	0.403	0.057	0.460	88	12
II	0.230	0.004	0.234	98	2
III	0.728	0.290	1.018	72	28
IV	0.0	0.425	0.425	0	100
V	0.011	0.215	0.226	5	95
V	0.101	0.100	0.201	50	50
VII	0.090	0.630	0.720	12	88

Table B shows the differences in the content of CaO between limed and unlimed soils of each field, in the form of CaCO₃, and clayhumus-CaO respectively, and also their sum, per 100 parts dried soil ($0.403 + 0.057 = 0.460$). In table B are also shown the quantities of CaO, remaining as CaCO₃ and taken up by the soil as clayhumus-CaO in percentages. Here great differences are apparent. The soil of fields IV, V and VII fixed all or practically all lime as clayhumus-CaO (100 %, 95 %, 88 %). In the soil of fields I and II practically all the lime remained as CaCO₃ and very little was fixed as clayhumus-CaO (12 %, 2 %). The fields III and IV come between these two extremes (28 %, 50 %).

The factors which have an influence on what happens to the lime, when soil is limed are:

- 1/ the amount of CaO that the soil can take up;
- 2/ the amount of lime used for manuring;
- 3/ the form and the fineness of the lime, the thoroughness of the mixing of the lime with the soil and the time during which the soil is subjected to the action of the lime.

5. *The $K(\text{clay})$ and $K(\text{humus})$ values and the V value (Table C).*

TABLE C.

Experiment field n ^o .	Soil sample n ^o . B	pH (table A)	CaO per 100 parts humus = K (humus)	gms on 100 gms dried soil (105° C)					CaO per 100 parts clay = K (clay)	Degree of saturation = V	
				Humus (table A)	CaO in humus	CaO in clay + humus (table A)	CaO in clay (difference)	Clay (table A)			
CLAY SOILS: K (humus) estimated from the pH; CaO in humus calculated from K (humus) and humus.											
I	1946	7.6	5.2	1.8	0.094	0.608	0.514	56.8	0.90	52	
	1944	7.8	5.2	2.2	0.114	0.665	0.551	54.3	1.01	53	
II	1751/52	8.0	5.2	2.9	0.151	0.747	0.596	66.2	0.90	49	
	1750/53	8.0	5.2	2.8	0.146	0.751	0.605	66.1	0.92	50	
III	1939	6.3	4.0	8.8	0.352	0.849	0.497	73.2	0.68	40	
	1937	7.2	5.2	8.5	0.442	1.139	0.697	70.0	1.00	50	
IV	1697	4.8	2.3	12.6	0.290	0.366	0.076	63.7	0.12	17	
	1698	6.8	4.8	9.7	0.466	0.791	0.325	59.2	0.55	38	
HUMUS SOILS: all the CaO assumed to be in the humus; K (humus) calculated from CaO in humus and humus.											
V	1857/59	5.2	2.89	48.1		1.390				23	
	1856/58	5.9	3.57	44.9		1.605				29	
VI	1869/71	6.1	4.03	42.6		1.715				34	
	1868/70	6.6	4.22	43.0		1.815				36	
VII	1724	4.6	2.21	50.0		1.104				17	
	1718	5.5	3.47	50.0		1.734				26	

The amount of lime which the soil can take up in the form of clayhumus-CaO depends on the content of clay and humus in the soil and on the richness of this clay and humus in bases. Owing to lack of time only the content of exchangeable CaO was determined. Now CaO predominates amongst the exchangeable bases (4), so that one can draw fairly far-reaching conclusions simply from the content of exchangeable CaO.

The exchangeable lime is present, partly in the clay substance, partly in the humus. So far, we have no method of separately determining these two forms of lime. There exists, however, some relationship between the lime-content of the humus per 100 parts of humus [K(humus)] and pH. I have plotted the pH of a great number of humus soils against the K(humus). It is true that fairly large differences occur in the pH's of soils with the same K-values and vice versa, but a mean pH-K-curve can none the less be drawn, which at least approximately shows the K(humus) when the pH is known. So, for instance, with a pH of about 7, K(humus) = about 5; with a pH of about 6, K(humus) = about 4. These figures are of course only approximately correct, but with clay soils poor in humus we can use them — without any great risk of error — in calculating the percentage of exchangeable lime in the humus, after which the lime-content in the clay and the K(clay) can be calculated. This calculation may be illustrated by the following example (Table C, soil sample No. B 1946).

K(humus) B 1946 with pH = 7,6 is supposed to be 5,2. The humus-content being 1,8 % (Table A), there is per 100 gms soil $0,018 \times 5,2 \text{ gms} = 0,094 \text{ gms CaO}$ in the humus, that is $0,608 - 0,094 = 0,514 \text{ gms CaO}$ in the clay. The clay-content is 56,8 % (Table A), so that $K(\text{clay}) = 100 \times 0,514 : 56,8 = 0,90$ (Table C).

In this manner the K(clay) is calculated for the clay soils of fields I and II poor in humus and also of those of fields III and IV with from 8,5 % — 12,6 % humus.

With the peat soils of fields V, VI and VII this method of calculation cannot be employed. With these soils the lime in the humus plays such a predominant part, that it is perhaps best to neglect the clay and simply to calculate the K(humus) from the content of exchangeable lime and humus. For instance in B 1718 with 1,734 % CaO and 50 % humus, both on dried soil, $K(\text{humus}) = 100 \times 1,734 : 50,0 = 3,468$ (see Table C).

The
stated
between

As
there
soils c
added
the soi
of the
fixed a
little l
unlime
these

6. H
bef

Experiment field n ^o .	
I	
II	15
III	
IV	
V	18
VI	18
VII	

The V_s values (5) are also included in table C. As already stated in my Faraday Society paper (6) there is a connection between the K_s and V_s values.

As will be seen on comparing the figures in tables B and C, there is a relationship between the K_s and V_s values of the soils on the one hand (Table C) and the percentage of the added lime that are adsorbed by the clayhumus-substance of the soils on the other hand (Table B). With low K_s and V_s values of the unlimed plots (IV, V, VII) practically all the lime is fixed as clayhumus-CaO; with high K_s and V_s values (I, II) very little lime is taken up by the clay and humus of the soil. The unlimed soils of fields III and VI are in both respects between these two extremes. I shall refer to this later.

6. *How much clayhumus-CaO did the limed soil contain before liming; how much CaO has the soil taken up in consequence of the liming, both as clayhumus-CaO (actual adsorption) and as CaCO_3 ? (Table D).*

TABLE D.

Experiment field n ^o .	Soil sample n ^o . B	On 100 gms dried soil (105° C)							Liming-ratio		
		gms clayhumus-CaO which the soil of the limed plot						Amount of lime taken u in percentages of what could be taken up = coeff. of utilization.		gms CaO that the soil of the limed plot has taken up	
		contained before liming	contains after liming (table A)	can contain	has taken up after liming (actual adsorption)	could take up (potential adsorption)	in the form of CaCO ₃ (table B)				total
I	1944	0.603	0.665	0.712	0.062	0.109	57	0.403	0.465	4.3	
II	1750/53	0.741	0.751	0.873	0.010	0.132	8	0.230	0.240	1.8	
III	1937	0.816	1.139	1.212	0.323	0.396	82	0.728	1.051	2.7	
IV	1698	0.294	0.791	1.156	0.497	0.862	58	0	0.497	0.6	
V	1856/58	1.297	1.605	2.335	0.308	1.038	30	0.011	0.319	0.3	
VI	1868/70	1.733	1.815	2.236	0.082	0.503	16	0.101	0.183	0.4	
VII	1718	1.105	1.734	2.600	0.629	1.495	42	0.090	0.719	0.5	

Table B shows amongst other things the difference in gms clayhumus-CaO between the limed and unlimed plots of the same field. Since these plots are not of the same composition, these figures do not represent exactly the amounts of CaO taken up as clayhumus-CaO by the limed plots.

Somewhat more accurate results may perhaps be obtained by determining, with the aid of the K -values of table C, how much clayhumus-CaO the soil of the limed plot contained prior to liming. Here I have assumed that the K -values of the limed and unlimed soils were the same before liming. The calculation is then as follows for field I.

The K -values of the unlimed soil B 1946 (see Table C) are 5,2 and 0,90. If B 1944 had these K -values before liming there was present per 100 gms dried soil: $(2,2 \times 5,2 + 54,3 \times 0,90) : 100 = 0,603$ gms clayhumus-CaO. Seeing that B 1944 now contains 0,665 gms clayhumus-CaO, the soil has taken up 0,062 gms CaO (Table D). This figure is introduced as the *actual adsorption*, i.e. gms. CaO adsorbed by the clayhumus-substance per 100 gms soil.

There is a slight discrepancy between the actual adsorption of table D and the equivalent figures of table B (0,057 gms, etc.). Great discrepancies are only found in the case of fields IV and V.

In table D are also included the CaCO_3 -figures from table B, for instance for field I 0,403 gms CaO. The lime-content of B 1944 has thus increased by $0,403 + 0,062 = 0,465$ gms CaO (Table D) as a result of liming. As we have already noted, we may neglect the differences between the limed and unlimed plots in respect of the amounts of CaO taken up by the crops and washed out by rainwater, so that — always supposing that the K -values of the soils of the two plots before liming were the same — this increase (0,465 gms) must be equal to the rate of application of lime, expressed in gms CaO per 100 gms dried soil. This was found by calculation to be practically the case with fields I, II and III and approximately with fields V, VI and VII. With field IV there was a fairly great difference; a considerable difference must therefore also have existed between the K -values of the soils of the limed and unlimed parts of this fields before liming.

7. *How much CaO can the soil take up as clayhumus-CaO (potential adsorption)? Coefficient of utilization. Liming-ratio. (Table D).*

It is also of great importance to know the total amount of CaO that can be fixed by the clayhumus-substance under natural conditions. This figure depends on the one hand on the clay- and humus-contents of the soil, and on the other hand on the degree of saturation (V) of the clayhumus-substance and on the maximum V that it can reach.

I have calculated this amount assuming that the highest K-values under Dutch climatic conditions are: $K(\text{clay}) = 1,1$ and $K(\text{humus}) = 5,2$. The first value, $K(\text{clay}) = 1,1$, I found to be the average of young Dutch polder soils, heavy clay soils, poor in humus and rich in CaCO_3 (see also table VII and VII of my Faraday Society paper). The second value, $K(\text{humus}) = 5,2$, is deduced from the $\text{pH}-K(\text{humus})$ -curve mentioned in § 5 above. I may add here that we also found this $K(\text{humus})$ -value of about 5,2 by our potentiometric titrations of humus soils with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ up to $\text{pH} = 7$. Further, some soils in a natural condition, rich in CaO, give with a $K(\text{clay}) = 1,1$ a $K(\text{humus})$ about 5, as shown in the following table.

Soil sample n ^o . B	gms on 100 gms dried soil (105° C)					K (humus) (calculated)
	clay	humus	clay- humus- CaO	CaO in clay, with $K(\text{clay})=1,1$	CaO remaining in humus	
885	53,0	12,7	1,22	0,58	0,64	5,0
1735	26,1	47,5	2,72	0,29	2,43	5,1

It should further be noted that it is especially the humus which adsorbs the CaO. In well-saturated soils in a natural condition 100 gms humus contain about 5,2 gms CaO and 100 gms clay about 1,1 gms CaO. Certain facts seem to show that the humus-CaO is more readily available for the crops.

The calculation of the amount of CaO that the soil can take up is now seen to be as follows (see Table D). With K_s -values respectively 5,2 and 1,1 100 gms dried soil B 1944 (with 2,2 % humus and 54,3 % clay) contain $(2,2 \times 5,2 + 54,3 \times 1,1) : 100 = 0,712$ gms CaO. Since B 1944 contained in the unlimed condition 0,603 % CaO, the clayhumus-substance of 100 gms soil can take up under the prevailing climatic conditions $0,712 - 0,603 = 0,109$ gms CaO. This figure is introduced as the *potential adsorption*.

As shown in § 6 the actual adsorption is $0,665 - 0,603 = 0,062$ gms CaO, so that the actual adsorption in percentages of the potential adsorption is $100 \times 0,062 : 0,109 = 57$ %. This figure is introduced as the *coefficient of utilization* of the lime applied to the soil.

Another factor, which finally plays a role in the fate of the lime is the ratio of the amount of lime applied to the amount of lime that the soil could have taken up, i.e., the potential adsorption, both quantities expressed in gms CaO per 100 gms soil. Thus for B 1944 this ratio $= 0,465 : 0,109 = 4,3$ (Table D). This figure is introduced as the *liming-ratio*. As table D shows, only in the case of the first three fields, is there a liming-ratio greater than 1; the other soils could have taken up more lime than was applied (ratio less than 1).

8. Summary of results (Table E).

We now have sufficient data to permit of a discussion of results. In order to facilitate this discussion the most important results are epitomized in table E. The last two columns of table E have been calculated from table D and differ, therefore, somewhat from the last 2 columns of table B.

It should be borne in mind that under Dutch climatic conditions the soils can reach K_s -values of about 5,2 and 1,1 at the most. For the V_s -values of well-saturated Dutch clay soils poor in humus we have found V_s -values of about 55 (Faraday Society paper, table VII); the V_s -value of well-saturated humus soils with little clay is about 40.

In table E we see the effect of liming on the four values: pH, K (humus), K (clay) and V; they increase on liming. The higher, however, the degree of saturation of the clayhumus-substance of the unlimed soil is, the smaller is the increase.

TABLE E.

Experiment field n°.	Soil sample n°. B	Values of the soil before and after liming (table C)				actual adsorption and potential adsorption	gms CaO applied per 100 gms soil. Liming-ratio	Results of the liming		
		pH	K (humus)	K (clay)	V			Coefficient of utilization	Per 100 parts CaO of the lime-manure *)	
I	1946	7.6	5.2	0.90	52	0.062	0.465	57	13	87
	1944	7.8	5.2	1.01	53	0.109	4.3			
II	1751/52	8.0	5.2	0.90	49	0.010	0.240	8	4	96
	1750/53	8.0	5.2	0.92	50	0.132	1.8			
III	1939	6.3	4.0	0.68	40	0.323	1.051	82	30	70
	1937	7.2	5.2	1.00	50	0.396	2.7			
IV	1697	4.8	2.3	0.12	17	0.497	0.497	58	100	0
	1698	6.8	4.8	0.55	38	0.862	0.6			
V	1857/59	5.2	2.89		23	0.308	0.319	30	97	3
	1856/58	5.9	3.57		29	1.038	0.3			
VI	1869/71	6.1	4.03		34	0.082	0.183	16	45	55
	1868/70	6.6	4.22		36	0.503	0.4			
VII	1724	4.6	2.21		17	0.629	0.719	42	87	13
	1718	5.5	3.47		26	1.495	0.5			

*) Calculated from the figures of table D.

Differences in the V-values, such as for field I (52—53), II (49—50) and VI (34—36) are within the limits of error inherent in the method of determining V.

Experiment fields I and II. Heavy clay soils, poor in humus, with little or very little CaCO_3 , with however high values (7.6 — 5.2 — 0.90 — 52; 8.0 — 5.2 — 0.90 — 49). They are clay soils of medium age (7). Notwithstanding their high clay content these soils, owing to their high degree of saturation, cannot adsorb much CaO (potential adsorption: 0.109 and 0.132).

Both soils received an excess of lime (liming-ratio 4,3—1,8) which largely remained in the soil as CaCO_3 (87—96), only a small part (13—4) being fixed as clayhumus= CaO . In spite of their general agreement there is however some difference between I and II. The soil of field I took up 0,062 gms CaO , i.e., 57 % of the potential adsorption; the soil of field II 0,010 gms CaO , i.e., only 8 % of the potential adsorption.

Experiment field III. Very heavy clay soil, relatively rich in humus, free from CaCO_3 , with rather low values (6,3—4,0—0,68—40). In view of these facts the soil can adsorb a good deal of lime (potential adsorption 0,396) and of this amount 82 % is adsorbed by the clayhumus= substance (actual adsorption 0,323 gms CaO). The soil received an excess of lime (2,7), 30 % of which was adsorbed and 70 % remained as CaCO_3 .

Experiment field IV. Heavy clay soil, relatively rich in humus, free from CaCO_3 , with low values (4,8—2,3—0,12—17). As a result the soil can adsorb a great deal of lime (potential adsorption 0,862). Less lime was used than could have been adsorbed (liming-ratio = 0,6) and the whole of this was fixed (100 %), nothing remaining as CaCO_3 (0 %). The amount of CaO adsorbed (actual adsorption 0,497) was 58 % of the potential adsorption (0,862).

Experiment field V. Peat soil, rich in humus, free from CaCO_3 , with low values (5,2—2,89—23). The soil can accordingly adsorb a large amount of CaO (potential adsorption 1,038). Less lime was used than could have been adsorbed (liming-ratio = 0,3) and practically the whole of this was fixed (97 %), only 3 % remaining as CaCO_3 . The actual adsorption (0,308) is 30 % of the potential adsorption (1,038).

Experiment field VI. Peat soil, rich in humus, free from CaCO_3 , with fairly high values (6,1—4,03—34). Notwithstanding its high humus-content this soil, owing to its high degree of saturation, can adsorb comparatively little CaO (potential adsorption 0,503). Less lime was used than could have been adsorbed (liming-ratio 0,7). Of the amount of lime applied (0,183) only 0,082 gms (actual adsorption) was adsorbed, that is 45 %, whilst 55 % remained as CaCO_3 . The actual adsorption (0,082) is 16 % of the potential adsorption (0,503).

Experiment field VII. Peat soil, very rich in humus, free from CaCO_3 , with very low values (4,6—2,21—17). The soil

was therefore able to adsorb a great amount of CaO (possible adsorption 1,495). Less lime was used than could have been adsorbed (liming-ratio = 0,5), most of this (87 %) being fixed, whilst 13 % remained as CaCO_3 . The actual adsorption (0,629) is 42 % of the potential adsorption (1,495).

9. *Discussion of results and conclusions.*

As already stated on page 179, the factors which have an influence on what happens to the lime, when soil is limed, are — apart from the crops and the rainwater:

- 1) the potential adsorption of the lime by the soil;
- 2) the liming-ratio;
- 3) the form and the fineness of the lime, the thoroughness of the mixing of the lime with the soil and the time during which the soil is subjected to the action of the lime.

It is of course only possible to draw conclusions regarding the influence of one of these factors when the others are equal. Now my chief aim is to study the influence of factor 1, for which reason factors 2 and 3 must be equal. With the four fields IV—VII this may be assumed to have been approximately the case. The liming-ratio values are 0,6—0,3—0,4—0,5, average about 0,45. The lime was thoroughly mixed with the surface-soil and applied in the form of lime cake in good dry condition on fields V—VII and in fairly dry condition on field IV. But on the latter the time during which the soil was subjected to the action of the lime was two years and on the other three about one year.

As regards factor 1, the potential adsorption, great differences are apparent (0,862—1,038—0,503—1,495, Table E). Now, if the potential adsorption was the principal factor determining the amount of lime adsorbed by the clayhumus-substance (the actual adsorption), then the figures of the last three columns of table E — and especially of the last 2 columns — would be in proportion of the potential adsorption. This, however, is by no means the case. The figures for field IV, V and VII (100—0; 97—3; 87—13) are pretty well equal, but there is a great difference between the figures for these three fields on the one hand and the figures for field VI (45—55) on the other.

Now two factors affect the potential adsorption, viz. the

humus and clay contents of the soil and the degree of saturation of the clayhumus substance.

With regard to the clayhumus substance the boundary line lies between IV on the one hand and V, VI, VII on the other; but with regard to the degree of saturation the boundary line runs precisely as above. Fields IV, V, VII have low values (pH, K, V) as against field VI with fairly high values. It seems a not unreasonable conclusion that it is this degree of saturation — and the other values related thereto (K, pH) — which primarily determine what will happen to the lime applied. With soils such as IV, V, VII, with low values (V, K, pH) most of the lime applied is adsorbed (100—97—87) within about 12 month's time, whilst little or nothing remains as CaCO_3 in the soil (0—3—13), always in the case that the liming ratio is about 0.3—0.6. With the fairly well-saturated soil of field VI, only about half the lime applied (45 %) was adsorbed in about the same period, whilst the other half (55 %) remained as CaCO_3 in the soil.

What this means, that the $V:K$ values are the predominant factors, may be illustrated by an imaginary example. Imagine two humus sandy soils with equal potential adsorption, for instance 0.503 as in field VI, but with respectively 43 % (a) and 11 % (b) humus and let us assume that the $K(\text{humus})$ values of both soils can be calculated in the same manner, then the $K(\text{humus})$ is:

$$a) \quad 5.2 - 100 \times 0.503 : 43 = 4.03 \text{ and}$$

$$b) \quad 5.2 - 100 \times 0.503 : 11 = 0.63.$$

Soil *a* is thus seen to be fairly well-saturated, whilst soil *b* is very much undersaturated. Suppose further that both soils are limed with 0.251 gms CaO per 100 gms soil (liming ratio = 0.5), all other conditions being the same and that a year after liming the amount of CaO adsorbed by the humus (actual adsorption) is determined. If now the potential adsorption was the principal factor, determining the actual adsorption, then this latter would be approximately equal for both soils. This will be seen to be by no means the case. Soil *a* with the high K -value will adsorb less CaO than soil *b* with the low K -value.

The 3 clay soils (I, II, III) vary pretty considerably with respect to the factors 2 and 3 (see page 185). Number I received a great excess of lime (liming ratio = 4.3) in the form of

lime cake; II a smaller excess (1.8) in the form of slaked lime which however at the moment of mixing with the soil had already changed to a great extent into fairly coarse-grained CaCO_3 . Soil sampling took place in the case of I and II shortly after liming (9 and 19 months respectively); in the case of soil III, on the other hand, 10 years, 5 years and 2 years respectively (see page 175/176) after liming. The liming-ratio was here 2.7, while the lime was applied as slaked lime, which was not mixed with the soil (grassland).

As follows from this summary, factors 2 and 3 are far from equal. It will therefore scarcely be possible accurately to determine the influence of the potential adsorption on the actual. The coefficient of utilization of the fairly well-saturated soils I and II is lower (57 %—8 %) than that of the rather undersaturated soil III, which even reaches the very high value of 82 %. The long period during which soil III was exposed to the action of the lime doubtless had its effect, but it seems to me that it was above all the rather low value of soil III which contributed to this result.

With the well-saturated soils I and II the actual adsorption is resp. 57 % and 8 % of the potential adsorption. These are very instructive figures. Field I shows us that even this type of clay soil — with high $K_s V$ -values — can still adsorb a great deal of lime in a short time (9 months), when rationally limed (very fine grained lime immediately and thoroughly mixed with the soil). On field II the lime was not properly applied and here only 0,010 gms CaO were adsorbed of the 0,132 gms CaO which could have been adsorbed, whilst 0,240 gms CaO were applied. And this notwithstanding that the lime had in this case been acting on the soil for 19 months. This instance demonstrates the great importance of a good mixing with fine grained lime immediately after liming, especially on fairly well-saturated soils.

10. *Further research work.*

It further remains to determine what subsequently happens to the CaCO_3 left behind in soils I, II, III and VI. I imagine that this will only be adsorbed by the clayhumus-substance to a slight extent or within a long period.

The research will have further to be extended to sandy

humus soils and to clay or loam soils with low values.

And finally the experiments will have to be repeated in a more accurate fashion. I hope to have the co-operation of my colleagues in this work.

Summary.

The object of liming is primarily to bring CaO into the clayhumus-substances of the soil (lime adsorption) and thereby to increase the K_s and V_s -values of this substance. A change in the structure and the acidity (pH) of the soil goes hand in hand with this, which of course again may affect the yield of the crops. The lime which is not adsorbed is left behind as CaCO_3 or is very soon transformed into it. I have tried to obtain an answer to the question what factors influence this process of lime adsorption within a short time (from about one to two years).

The soils of the limed and unlimed plots of 7 experiment fields were examined some time (about one or two years) after liming. The values: pH, $K(\text{humus}) = \text{gms humus-CaO per 100 gms humus}$, $K(\text{clay}) = \text{gms clay-CaO per 100 gms clay}$, $V = \text{degree of saturation and lime remaining as } \text{CaCO}_3 \text{ in the soil were determined.}$

The four following new figures have been introduced:

1) the actual adsorption, i.e., gms CaO adsorbed by the clayhumus-substance per 100 gms soil;

2) the potential adsorption, i.e., gms CaO that the clay-humus-substance per 100 gms soil can take up under the prevailing climatic conditions. This figure is calculated from the clay- and humus-contents and the K_s -values, assuming that the highest K_s -values under Dutch climatic conditions are 5,2 (for humus) and 1,1 (for clay);

3) the coefficient of utilization of the lime applied, i.e., the actual adsorption in percentages of the potential adsorption;

4) the liming-ratio, i.e. the ratio of gms CaO applied per 100 gms soil to the potential adsorption.

The above mentioned object of liming is therefore to obtain as large an actual adsorption as possible in the shortest possible time and with the smallest possible liming-ratio.

In spite of the fact that the experiments were not conducted with the highest accuracy, the following conclusions may be regarded as fairly near the mark:

1) The actual adsorption will be the greater, the finer grained is the lime that is applied and the more thoroughly it is mixed with the soil immediately after liming. This result was already known but, so far as I am aware, has never before been expressed in figures relative to the composition of the soil.

2) The potential adsorption, in other words the clay- and humus-contents and the degree of saturation of the clayhumus-substance (V) — or their K_s -values — also have an influence on the actual adsorption.

The influence of the clay- and humus-contents had already been pointed out by others, but these experiments have shown that the degree of saturation is the predominant factor determining the actual adsorption. Thus, when two soils with the same potential adsorption — all other conditions being the same — are limed, the soil with the lowest degree of saturation will adsorb the greatest amount of CaO in the shortest time.

In investigating, therefore, the question which part of the lime is adsorbed and which is left behind as CaCO_3 , it is not sufficient to state merely the clay- and humus-contents; it is above all essential to give the degree of saturation (V) and the other values related thereto (K_s , pH).

3) Soils IV, V and VII with very low K_s and V-values practically adsorb all the lime as clayhumus-CaO (100—97—87) within about a year, whilst little or nothing is left behind as CaCO_3 (0—3—13). Soils I and II with high K_s and V-values take up very little lime as clayhumus-CaO (13—4) nearly all the lime remaining as CaCO_3 (87—96). Soils III and VI with medium K_s -V-values are between these two extremes (30 and 45 adsorbed and 70 and 55 left behind as CaCO_3).

From this it may be concluded that the K_s -V-values are the predominant factors determining the actual adsorption. It should of course be borne in mind that the other factors (liming-ratio, etc.) also play a role.

4) It has been found, that even with a fairly great liming-ratio (1,8) and after 19 months, hardly any CaO (0,010 gms) was adsorbed by an irrationally limed (coarse grained CaCO_3 inadequately mixed with the soil) heavy clay soil (field II), which was practically free from CaCO_3 and had fairly high

K-values and on which lime had had to be used to improve the structure. On this field 0,240 gms CaO was applied and 0,010 gms adsorbed, nearly all the lime remaining in the soil as CaCO_3 (0,230), notwithstanding that the potential adsorption was 0,132.

Especially soils of the type of field II with fairly high K-V-values must be limed as rationally as possible.

WAS FINDET BEI EINER BEKALKUNG DES BODENS MIT DER KALKDÜNGUNG STATT?

Zusammenfassung.

Die Kalkdüngung hat in erster Linie den Zweck, CaO in die Ton-Humus-Substanz des Bodens zu bringen (Kalkadsorption) und dadurch die K- und V-Werte dieser Substanz zu erhöhen. Hiermit geht eine Aenderung der Struktur und der Azidität (pH) des Bodens Hand in Hand. Dadurch können natürlich wieder die Ernteerträge beeinflusst werden. Derjenige Teil der Kalkdüngung, welcher nicht adsorbiert worden ist, bleibt als CaCO_3 zurück, oder wird sehr bald in diese Form umgewandelt. Ich habe nun versucht, die Frage zu klären, welche Faktoren auf diesen Kalk-Adsorptionsvorgang in kurzer Zeit (von 1 bis 2 Jahre) einen Einfluss ausüben.

Die Böden der mit Kalk gedüngten und der ungedüngten Parzellen von 7 Versuchsfeldern wurden einige Zeit (ungefähr 1 bis 2 Jahre) nach der Kalkung untersucht. Bestimmt wurden die Werte: pH, $K(\text{Humus}) = \text{Humus-CaO in \% auf Humus}$; $K(\text{Ton}) = \text{Ton-CaO in \% auf Ton}$; V = Sättigungsgrad und die Menge Kalk, die als CaCO_3 im Boden zurückbleibt.

Die vier folgenden neuen Grössen wurden eingeführt:

1) die *aktuelle Adsorption*, d. h. die Menge CaO in g., die von der Ton-Humus-Substanz in 100 g. Boden adsorbiert werden;

2) die *potentielle Adsorption*, d. h. die Menge CaO in g., welche die Ton-Humus-Substanz in 100 g. Boden unter den herrschenden klimatologischen Verhältnissen aufnehmen kann. Diese Grösse wird errechnet aus dem Gehalt an Ton und Humus und aus den K-Werten, unter der Voraussetzung, dass die höchsten K-Werte unter den in Holland herrschenden

klimatologischen Bedingungen für Humus = 5,2 und für Ton = 1,1 sind;

3) der *Ausnutzungskoeffizient* der angewandten Kalkmenge, d. h. die aktuelle Adsorption in Prozent von der potentiellen Adsorption;

4) das *Kalk-Verhältnis*, d. h. der Quotient aus der auf 100 g. Boden angewandten CaO -Menge in g. und der potentiellen Adsorption.

Der oben erwähnte Zweck der Kalkung ist also der, in kürzester Zeit und bei möglichst geringem Kalküberschusse eine aktuelle Adsorption zu erzielen, die so gross als irgend möglich ist.

Obgleich die Versuche nicht mit einer wünschenswerten Genauigkeit durchgeführt worden sind, kann man die folgenden Schlüsse mit ziemlicher Sicherheit daraus entnehmen:

1) die aktuelle Adsorption wird umso grösser sein, in je feinerer Verteilung die angewandte Kalkdüngung gegeben worden ist, und je inniger sie unmittelbar nach der Düngung mit dem Boden vermischt worden ist. Dies Ergebnis war schon bekannt, aber es ist, soweit ich orientiert bin, noch niemals in einem Zahlenverhältnis, bezogen auf die Zusammensetzung des Bodens, ausgedrückt worden.

2) die potentielle Adsorption, mit anderen Worten der Gehalt an Ton und Humus und der Sättigungszustand der Ton-Humus-Substanz (V) — oder ihre K -Werte —, haben ebenfalls einen Einfluss auf die aktuelle Adsorption.

Der Einfluss des Ton- und Humusgehaltes wurde auch schon von anderen Wissenschaftlern nachgewiesen; aber meine Versuche haben gezeigt, dass der Sättigungsgrad der wesentlichste Faktor ist, der auf die aktuelle Adsorption bestimmend einwirkt. Werden also z.B. zwei Böden mit der gleichen potentiellen Adsorption — unter sonst ganz gleichen Bedingungen — mit Kalk gedüngt, so wird der Boden mit dem niedrigsten Sättigungsgrad die grösste Menge CaO in kürzester Zeit adsorbieren.

Bei der Beleuchtung der Frage, welcher Teil des Kalkes adsorbiert wird, und welcher Teil als CaCO_3 zurückbleibt, genügt es also nicht, nur den Ton-Humus-Gehalt des Bodens anzugeben; sondern es ist sehr wesentlich, darüber hinaus noch den Sättigungszustand (V) und die damit zusammenhängenden Werte (K , pH) zu bestimmen.

3) Die Böden IV, V und VII mit sehr niedrigen K_z und V_z Werten adsorbieren praktisch nahezu allen Kalk als Ton-Humus-CaO (100—97—87) im Laufe eines Jahres, während wenig oder nichts als $CaCO_3$ zurückbleibt (0—3—13). Die Böden I und II mit hohen K_z und V_z Werten nehmen nur sehr wenig Kalk als Ton-Humus-CaO auf (13—4), während fast aller Kalk als $CaCO_3$ zurückbleibt (87—96). Die Böden III und VI mit mittleren K_z und V_z Werten stehen zwischen diesen beiden Extremen (Ton-Humus-CaO : 30—45; $CaCO_3$: 70—55) (Table E).

Hieraus ist die Schlussfolgerung zu ziehen, dass die K_z - V_z Werte die wesentlichen Faktoren sind, welche auf die aktuelle Adsorption bestimmend einwirken. Allerdings muss man immer bedenken, dass auch die anderen Faktoren (Kalk-Verhältnis, Einwirkungsdauer der Kalkdüngung, etc.) eine Rolle spielen.

4) Ein schwerer Tonboden (Versuchsfeld II), welcher praktisch frei von $CaCO_3$ war und ziemlich hohe K_z Werte hatte, und welcher zur Verbesserung seiner Struktur des Kalkes bedürfte, wurde in unangebrachter Weise mit Kalk gedüngt (grobkörniger Kalk, unzulänglich mit dem Boden vermischt). Es hat sich gezeigt, dass trotz eines ziemlich grossen Kalküberschusses (Kalk-Verhältnis = 1,8) nach 19 Monaten kaum etwas CaO (0,010 g.) aufgenommen worden war. Diesem Versuchsfelde wurde eine Düngung von 0,240 g. CaO gegeben; davon wurden 0,010 g. adsorbiert, während fast aller Kalk als $CaCO_3$ im Boden zurückblieb (0,230 g.), obgleich die potentielle Adsorption 0,132 war.

Besonders Böden vom Typus des Versuchsfeldes II mit ziemlich hohen K_z - V_z Werten müssen also so rationell als irgend möglich gedüngt werden.

QUE DEVIENT LA CHAUX APPORTÉE AU SOL COMME FUMURE?

Résumé.

Le but d'une fumure de chaux est en premier lieu de fournir CaO à l'argile et à l'humus du sol (adsorption du CaO) et d'augmenter par cela les valeurs K et V de ces substances. Un changement dans la structure et l'acidité (pH) du sol en est la

suite, lequel peut aussi influencer le rendement de la récolte. La chaux qui n'est pas adsorbée, reste comme CaCO_3 dans le sol ou elle est transformée rapidement en CaCO_3 . J'ai essayé d'obtenir une réponse à la question: quels sont les facteurs qui influencent le procès de l'adsorption de la chaux dans un temps court (1 à 2 années).

Les sols des parcelles avec et sans chaux de 7 champs d'expérimentation sont examinés quelque temps (1 à 2 années environ) après avoir reçu de la chaux. Les valeurs pH, $K(\text{humus}) = \text{gr. CaO dans l'humus par 100 gr. humus}$, $K(\text{argile}) = \text{gr. CaO dans l'argile par 100 gr. argile}$, $V = \text{degré de saturation}$ ($V = 100 \text{ S} : \text{T}$) et CaO resté comme CaCO_3 dans le sol sont déterminées.

Les quatre nouvelles quantités suivantes ont été introduites:

1) *l'adsorption actuelle*, c'est gr. CaO adsorbés par l'argile-humus par 100 gr. sol;

2) *l'adsorption potentielle*, c'est gr. CaO que l'argile et l'humus peuvent adsorber par 100 gr. sol sous les conditions climatologiques dominantes. Cette quantité est calculée d'après la teneur en argile et humus et d'après les valeurs K, en supposant que les valeurs K maximales sont sous les conditions climatologiques néerlandaises $K(\text{humus}) = 5,2$ et $K(\text{argile}) = 1,1$;

3) *le coefficient d'utilisation de la chaux donnée*, c'est l'adsorption actuelle en pourcentages de l'adsorption potentielle;

4) *la proportion en chaux*, c'est la proportion entre la chaux donnée (gr. CaO par 100 gr. sol) et l'adsorption potentielle.

Le but mentionné ci-dessus est donc d'obtenir une adsorption actuelle aussi grande que possible dans le temps le plus court et avec l'excès en chaux le plus petit.

Malgré que les expérimentations ne sont pas conduites avec toute la précision nécessaire, il est pourtant permis d'en tirer les conclusions suivantes.

1) L'adsorption actuelle sera d'autant plus grande que la chaux donnée sera plus fine et mélangée intimement avec le sol, immédiatement après la fumure. Ce résultat était déjà connu, mais, à ma connaissance, n'a jamais été exprimé numériquement par rapport à la composition du sol.

2) L'adsorption potentielle, autrement dit la teneur en argile et en humus et le degré de saturation de l'argile et de l'humus (V) — ou leurs valeurs K — a aussi une influence sur l'adsorption actuelle.

L'influence de la teneur en argile et en humus sur l'adsorption actuelle a été déjà indiquée par d'autres, mais mes expérimentations ont prouvé que le degré de saturation est le facteur principal qui domine l'adsorption actuelle. Par conséquent, quand deux sols avec la même adsorption potentielle — toutes les autres conditions étant les mêmes — reçoivent de la chaux, le sol avec le degré de saturation le plus petit adsorbera la quantité de CaO la plus grande dans le temps le plus court.

En recherchant quelle partie de la chaux donnée est adsorbée et quelle partie reste sous la forme de CaCO_3 dans le sol, il ne suffit pas de mentionner seulement la teneur en argile et en humus, mais il est surtout essentiel d'indiquer le degré de saturation de cette argile-humus (V) et les autres valeurs qui s'y rapportent (K, pH).

3) Les sols IV, V et VII avec des valeurs K et V très petites adsorbent presque toute la chaux comme argile-humus-CaO (100—97—87) dans une année environ, tandis que presque rien (0—3—13) reste sous la forme de CaCO_3 dans le sol. Les sols I et II avec des valeurs K et V grandes adsorbent peu de CaO dans l'argile et l'humus (13—4), tandis que presque toute la chaux (87—96) reste sous la forme de CaCO_3 dans le sol. Dans les sols III et VI avec des valeurs K et V moyennes resp. 30 % et 45 % de la chaux sont adsorbés par l'argile-humus, resp. 70 % et 55 % restant sous la forme de CaCO_3 dans le sol (Table E).

Nous en tirons la conclusion que les valeurs K et V sont les facteurs principaux qui régissent l'adsorption actuelle. Il ne faut cependant pas oublier que les autres facteurs (l'excès en chaux, etc.) jouent aussi un rôle.

4) Le sol très argileux du champ no. II, sans CaCO_3 et avec des valeurs K et V assez grandes, a reçu une fumure de chaux pour améliorer sa structure. Même avec un excès en chaux assez grand (1,8) et après que la chaux eut agi dans le sol pendant 19 mois, il n'y eut qu'une très petite quantité de CaO d'adsorbée par l'argile-humus. Bien qu'on eût donné 0,240 gr. de CaO et que le sol pût en adsorber 0,132 gr. (adsorption potentielle), seulement 0,010 gr. CaO fut adsorbé (adsorption actuelle) en 19 mois, tandis que le reste (0,230 gr. CaO) restait dans le sol sous la forme de CaCO_3 . La cause de ce résultat doit être recherchée dans la fumure de chaux irrationnelle; la chaux étant donnée sous forme de gros grains et mal mélangée avec le sol.

Spécialement les sols du type du champs no. II avec des

val
ma

7
H.
der

V
Tra
giv
aff
oth

1)

2)

3)

4)

5)

6)

7)

valeurs K et V assez grandes doivent recevoir la chaux d'une manière aussi rationnelle que possible.

The analyses were carried out by A. Dekker, M. Dekker and H. Oosterveld, partly under the supervision of Dr. Jac. van der Spek.

POSTSCRIPTUM.

With reference to the "Nachschrift" on page 39 of these Transactions (Volume A) it should be mentioned that the pH's given in this paper are about 0,1—0,2 too low. This, however, affects neither the given potential adsorption or one of the other values, nor the general results.

REMARKS.

- 1) There was a great difference between the fineness of the CaCO_3 -particles from the slaked lime and those from the lime cake. Of the former 55 % was smaller than 20 microns, of the latter 88 %.
 - 2) Table A shows the CaCO_3 -content of the unlimed soils B 1857/59, 1869/71 and 1724 to be about 0,5 %. This cannot be the case. I am inclined to think that by the determination of CaCO_3 (boiling of the soil with HCl) in soils such as these which are very rich in humus, a small quantity of CO_2 must be formed by the oxidation of carbon, although Süchting states that such oxidation does not take place in an acid medium.
 - 3) By „clay" is to be understood particles smaller than 20 microns diameter, i.e., fraction I + II. For the method of mechanical analysis, especially the preliminary treatment, see: Proceedings of the International Society of Soil Science, Vol. I, (1925). The degree of acidity (pH) is determined by the *Billmanns-elektrode* in watery suspensions.
 - 4) Internationale Mitteilungen für Bodenkunde XII, 81—172 (1922); see table 9 on page 108. See also: Base Exchange in Soils, General Discussion held by the Faraday Society, December 1924, page 555.
 - 5) Der Sättigungszustand des Bodens. A. Mineralböden (Tonböden), Zeitschr. für Pflanzenernährung und Düngung, Teil A, 4. Jahrg., Heft 3. See also my Faraday Society paper, Transactions of the Faraday Society, no. 60, Vol. XX, Part. 3, page 556.
 - 6) Faraday Society paper, page 556.
 - 7) Faraday Society paper, page 564 (table VIII).
-

THE RELATION BETWEEN THE VALUES pH, V AND
S (HUMUS) OF SOME HUMUS SOILS. S (HUMUS) AND
V OF THESE SOILS WITH pH = 7. THE EQUIVALENT
WEIGHT OF THE HUMUSSUBSTANCE

by

Dr. D. J. Hissink, Groningen, Holland.

This paper refers to 15 humus soils with widely varying humus-content (50,0 %—6,7 %), already more fully described in two other papers in this volume (1). They are soils in which the clay-content (mineral particles smaller than 20 microns diameter) is of little or no importance in comparison with the humus-content. The values pH, V and S (humus) of the soils were determined.

The pH was determined with the aid of the Biilmann-electrode (2) in suspensions containing 5 gms humus per 200 cc water after three days.

The degree of saturation of the soil, the value V, is defined as the ratio of the quantity of adsorbed bases (Ca, Mg, K, Na) actually present in the soil (S) to the total quantity which the soil can adsorb (T); V being $100 S : T$ (3). Only the content of exchangeable Ca and not that of exchangeable Mg, K and Na was, however, determined. S was therefore calculated from the content of exchangeable Ca by assuming that 80 % of the exchangeable bases consisted of Ca (4). Thus for instance B 1718 contains 1,734 % exchangeable CaO, i. e. per 100 gms soil 1734 mgms CaO or $1734 : 28 = 61,93$ milligram equivalents Ca; S is then found to be $61,93 : 0,8 = 77,4$. T — S has further been determined by the method given in other papers (5) by A. Dekker. For B 1718 T — S has been found = 220,8; this gives $T = 77,4 + 220,8 = 298,2$ and $V = 100 \times 77,4 : 298,2 = 26,0$ (Table I).

S(humus) is defined as milligram equivalents exchangeable bases (Ca, Mg, K, Na) per 100 gms humus and is arrived at by dividing $S(\times 100)$ by the content of humus; thus for B 1718 $S(\text{humus}) = 100 \times 77.4 : 50.0 = 154.8 = 155$ (see Table I). This figure is not, however, quite exact, partly because (as already stated) Mg, K and Na were not determined, but also because a part of the exchangeable bases is fixed in the clay substance.

In table I is also given the K(humus)-value, i. e., gms exchangeable CaO per 100 gms humus. Thus for instance for B 1718 $K(\text{humus}) = 100 \times 1.734 : 50.0 = 3.47$. The S(humus)-value can also be calculated by dividing the K(humus)-value ($\times 1000$) by $28 \times 0.8 = 22.4$; thus for B 1718 $S(\text{humus}) = 1000 \times 3.47 : 22.4 = 155$.

In view of the method of calculating S from the content of exchangeable CaO and of the fact that the soils examined

Table I. *Values for the original soils.*

Soil sample Nº. B	pH (5 gms humus + 200 cc H ₂ O)	gms per 100 gms dried soil		milligram equivalents per 100 gms dried soil			V = $\frac{100 S}{T}$	per 100 gms humus	
		Humus	Exchan- geable CaO	S	T-S	T		mgm equiv. bases = S(humus)	gms exch. CaO = K(humus)
1609	7.0	35.3	1.689	75.4	133.8	209.2	36.0	214	4.78
1868/70	6.9	43.0	1.815	81.0	145.1	226.1	35.8	188	4.22
1869/71	6.4	42.6	1.715	76.1	143.9	220.0	35.0	179	4.03
1856/58	6.2	44.9	1.605	71.7	178.8	250.5	28.6	160	3.57
1718	5.7	50.0	1.734	77.4	220.8	298.2	26.0	155	3.47
1857/59	5.4	48.1	1.390	62.1	202.8	264.9	23.4	129	2.89
1690	5.4	23.6	0.657	29.3	108.4	137.7	21.3	124	2.78
1610	5.0	41.9	1.089	48.6	209.8	258.4	18.8	116	2.60
1724	5.0	50.0	1.104	49.3	242.0	291.3	16.9	99	2.21
1691	4.4	23.4	0.395	17.6	124.4	142.0	12.4	75	1.69
2061	5.2	7.7	0.111	5.0	38.7	43.7	11.4	65	1.44
2059	4.9	8.1	0.115	5.1	40.8	45.9	11.1	63	1.42
2063	4.5	8.8	0.075	3.3	43.4	46.7	7.1	38	0.85
2057	4.3	9.6	0.074	3.3	47.0	50.3	6.6	34	0.77
1396	3.3	6.7	0.009	0.4	42.9	43.3	0.9	6	0.13

contained clay even if only in relatively small quantities, the figures given for V and S(humus) are not exact and are to be regarded as merely a first approximation. As soon as time allows the exchangeable Mg, K and Na will be determined. If possible the various values S and V will then also be given separately for the humus and the clay-substance. The figures given here are therefore not to be regarded as final.

The figures for pH, humus, exchangeable CaO, S, T—S, T, V, S(humus) and K(humus) are shown in table I. The pH, V, S(humus) and K(humus)-values vary widely; pH from 7,0 to 3,3; V from 36,0 to 0,9; S(humus) from 214 to 6 and K(humus) from 4,78 to 0,13.

Values of the original soils (Table I).

Table I shows a relation between the three values pH, V and S(humus) (and K(humus) of course), which is still more clearly seen in the three curves of the graph. For all the 15 soils the S(humus)- and V-curve remain at fairly equal distances from each other. This is also the case with the pH-curve for the first 10 soils. A deviation then occurs, however, for the 4 sandy soils relatively poor in humus (B 2061—2057); this part of the pH-curve, however, runs practically parallel with the first part. Soil no. 15 (B 1396), with the lowest V- and S(humus)-value, also has the lowest pH-value (pH = 3,3). This last point lies fairly well in the line of the first part of the pH-curve. The cause of the deviation of the four sandy humus soils is unknown to me.

S and V and S(humus) with pH = 7 (Table II).

In a publication included in this volume (6) is stated how much CaO the 15 humus soils require to reach a pH = 7. With the aid of this figure we can calculate the S-value of the soil with a pH = 7. Thus, for instance, 100 gms humus of B 1718 require 1,95 gms CaO to reach a pH = 7 (see table II). The humus-content of B 1718 being 50,0 %, 100 gms soil must take up $0,5 \times 1,95 = 0,975$ gms CaO, i.e., $975 : 28 = 34,8$ mgm equivalents Ca. The S-value of the original soil B 1718 being 77,4 (see table I), the S-value with a pH = 7 will be $77,4 + 34,8$

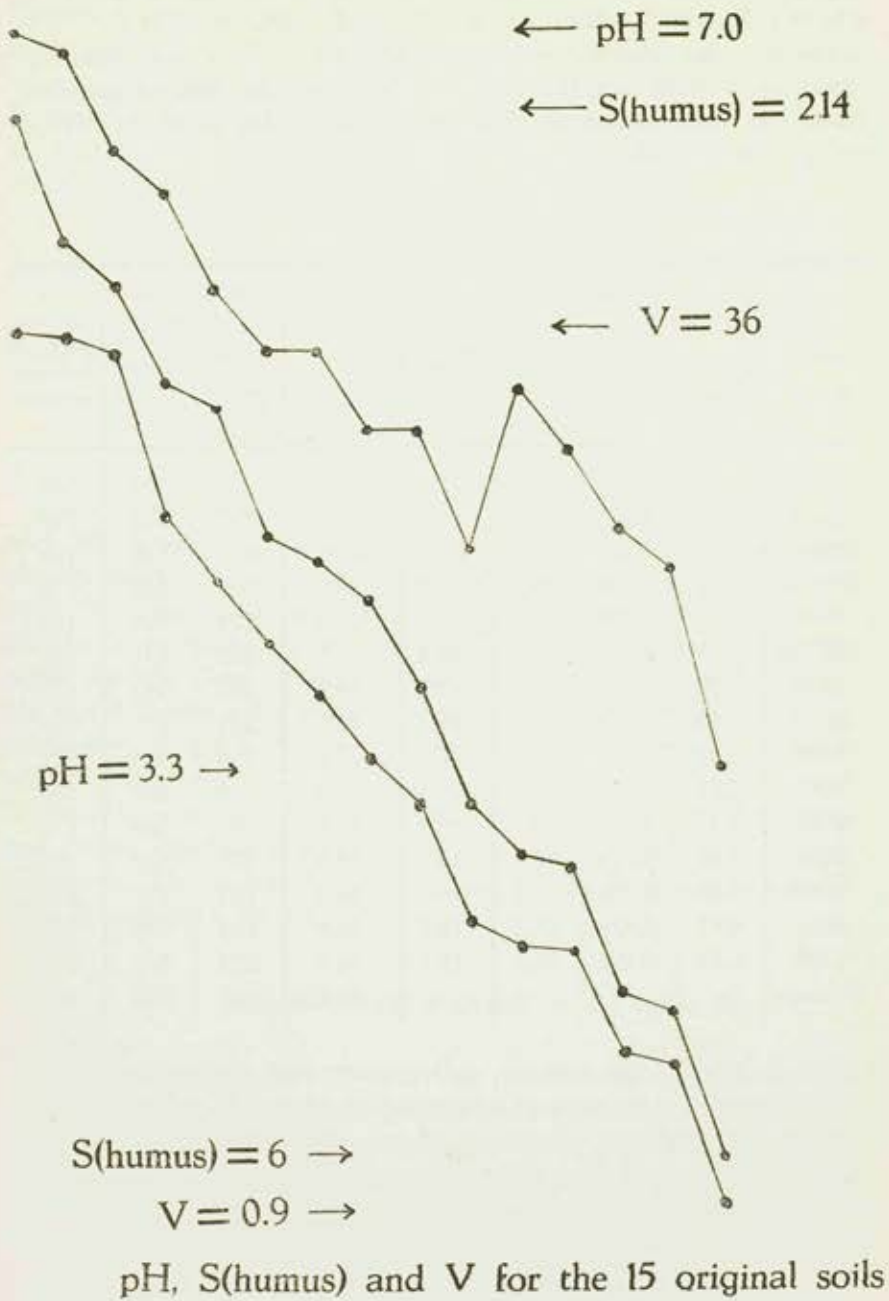
= 112.2. And since $T = 298.2$, the degree of saturation V of soil B 1718 with a $pH = 7$ is $100 \times 112.2 : 298.2 = 37.6$.

Further the $S(\text{humus})$ -value with a $pH = 7$ is calculated by dividing S with a $pH = 7$ ($\times 100$) by the humus-content; thus, for instance for B 1718, this value is found to be $100 \times 112.2 : 50.0 = 224$.

Table II.

Soil sample No. B	CaO required to reach $pH = 7$			S with $pH = 7$, i. e., mill- ligm. equi- valents bases per 100 gms dried soil	V with $pH = 7$, i. e., $\frac{100 S(pH=7)}{T}$	Per 100 gms humus		Equivalent weight of the humus- substance
	gms per 100 gms humus	gms per 100 gms dried soil	milligms. equivalents per 100 gms dried soil			S with $pH = 7$ and an average $V = 35.8$	S with $V = 100$ and pH about 11	
1609	0	0	0	75.4	36.0	214	593	169
1868/70	0.38	0.163	5.8	86.8	38.4	202	526	190
1869/71	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	516	194
1856/58	1.22	0.548	19.6	91.3	36.4	203	558	179
1718	1.95	0.975	34.8	112.2	37.6	224	596	168
1857/59	2.17	1.044	37.3	99.4	37.5	207	551	181
1690	2.22	0.524	18.7	48.0	34.9	203	583	172
1610	2.99	1.253	44.7	93.3	36.1	223	617	162
1724	3.30	1.650	58.9	108.2	37.1	216	583	172
1691	3.91	0.915	32.7	50.3	35.4	215	607	165
2061	3.32	0.256	9.1	14.1	32.3	183	568	176
2059	3.63	0.294	10.5	15.6	34.0	193	567	176
2063	4.08	0.359	12.8	16.1	34.5	183	531	188
2057	4.42	0.424	15.2	18.5	36.8	193	524	191
1396	6.15	0.412	14.7	15.1	34.8	225	646	155
Average					35.8	206	568	176

These figures are shown in table II. Whilst the V -values of the original soils vary very widely (table I), we see in table II that there is not a great divergence in the V -values with a $pH = 7$ (from 32.3 to 38.4), the average being 35.8. This is likewise the case with the $S(\text{humus})$ -values with a $pH = 7$ and an average $V = 35.8$, which vary from 183 to 225, the average being 206. This means that with a $pH = 7$ 100 gms humus of all the 15 soils examined contain an average of 206 mgm equivalents bases. Assuming that these bases are only Ca,



this gives $206 \times 28 = 5768$ mgms CaO = 5,77 gms CaO per 100 gms humus. This is our $K(\text{humus})$ -value with a pH = 7. In several publications (7) we have given this value as 5,2, but this latter figure does not take into account the content of exchangeable Mg, K and Na. It is of course better to work with the $S(\text{humus})$ -value than with the $K(\text{humus})$ -value.

The equivalent weight of the humus-substance.

With the aid of the T -value and the humus-content of the soil we can calculate how many milligram equivalents of base are required for the complete saturation of 100 gms humus-substance; this is $S(\text{humus})$ with $V = 100$. For B 1718 this is $100 \times 298,2 : 50,0 = 596$. In this completely saturated condition ($V = 100$) the pH of all soils examined is found to be about 11 (8).

The equivalent weight of the humus-substance has been calculated in the following manner. 100 gms soil B 1718 contain 50,0 gms = 50000 milligrams humus-substance, whilst the humus acids in this 100 gms soil are completely saturated by 298,2 milligram equivalents of bases (T). One milligram equivalent of base therefore binds $50000 : 298,2 = 168$ milligrams humus-substance. This figure is shown in table II as the equivalent weight of the humus-substance. It can of course also be arrived at by dividing 100000 by $S(\text{humus})$ with $V = 100$; for instance for B 1718 the equivalent weight of the humus-substance = $100000 : 596 = 168$.

As we see in table II, the equivalent weights vary from 155 to 194, the average being 176. It is hardly necessary to point out that the same errors which are inherent in the S - and V -values, also inhere in the equivalent weights.

In my Faraday Society paper I calculated the equivalent weights of the clay-substance in some clay soils; the average is about 1225 (9). I should be the last person to deny that the two figures 176 and 1225 are open to criticism. But, although they are only provisional, they do show very clearly that the humus-substance has a far greater power of base adsorption than the clay-substance. This follows also from the K -values of the humus-substance and the clay-substance. As already stated in another paper in this volume (10), in well-saturated soils (pH = 7) in a natural condition 100 gms humus contain

about 5,2 gms CaO and 100 gms clay about 1,1 gms CaO. It should be borne in mind that 5,2 and 1,1 are the $K(\text{humus})$ -values which refer only to exchangeable CaO. The $S(\text{humus})$ -values include also the content of exchangeable Mg, K and Na and are therefore greater than the $K(\text{humus})$ -values.

Summary.

1. The pH, the degree of saturation (V) and the $S(\text{humus})$, i. e., mgm equivalents of exchangeable bases per 100 gms humus, of 15 humus soils with widely varying humus-content (50,0 % — 6,7 %) have been determined. The pH varies from 7,0 to 3,3; the V from 36,0 to 0,9 and the $S(\text{humus})$ from 214—6 (Table I).

2. There is a relation between the three values pH, V and $S(\text{humus})$, which is still more clearly seen in the three curves of the graph. Only in the case of the 4 humus sandy soils does a deviation in the pH-curve occur.

3. By means of the values of the amount of CaO required to reach $\text{pH} = 7$ (6) the V - and $S(\text{humus})$ -values of the soils with a $\text{pH} = 7$ have been determined (Table II). Both these values are found to vary but slightly, the averages for the 15 soils examined being $V = 35,8$ and $S(\text{humus}) = 206$. If this latter figure is expressed in CaO, 100 gms humus (with $\text{pH} = 7$) are seen to contain an average of $206 \times 28 : 1000 = 5,77$ gms CaO.

4. The equivalent weight of the humus-substance has been found by dividing the humus-content (in mgms) by T and represents therefore mgms humus-substance per mgm equivalent of base in the completely saturated condition ($V = 100$). The values obtained vary from 155 to 194, the average being 176 (Table II). In an earlier publication (9) the average of the equivalent weight of the clay-substance in clay soils was stated to be 1225. This means that the humus-substance has a far greater power of base adsorption than the clay-substance.

In view of the method of calculating S from the content of exchangeable CaO and of the fact that the humus soils examined contained clay even if only in relatively small quantities, the figures given in this paper are to be regarded as merely a first approximation.

DIE BEZIEHUNG ZWISCHEN DEN GRÖSSEN pH, V UND S(HUMUS) BEI EINIGEN HUMUSBÖDEN. S UND V DIESER BÖDEN BEI EINER REAKTIONZAHLE $pH = 7$. DAS ÄQUIVALENTGEWICHT DER HUMUSSUBSTANZ.

Zusammenfassung.

1) Es wurden pH, Sättigungszustand (V) und S(Humus) (d.h. die Menge Milligrammaequivalenten austauschfähiger Basen auf 100 g. Humus) von 15 humosen Böden mit sehr verschiedenem Humusgehalt (50,0 %—6,7 %) bestimmt. Die pH-Werte schwanken zwischen 7,0 und 3,3; die V-Werte zwischen 36,0 und 0,9; und die S(Humus)-Werte zwischen 214 und 6 (Tabelle I).

2) Es besteht eine Beziehung zwischen den drei Werten pH, V und S(Humus), welche in der graphischen Darstellung noch klarer hervortritt. Nur bei den vier Humussandböden tritt eine Abweichung in der pH-Kurve auf.

3) Mittels der Kalkmenge, die erforderlich ist, um $pH = 7$ zu erreichen, sind die V- und S(Humus)-Werte der Böden bei $pH = 7$ bestimmt worden (Tabelle II). Es zeigt sich, dass diese beiden Werte nur sehr wenig variieren. Die Mittelwerte bei den 15 untersuchten Böden waren für $V = 35,8$ und für $S(\text{Humus}) = 206$. Wenn der letztere Wert in CaO ausgedrückt wird, dann erweist es sich, dass 100 g. Humus ($pH = 7$) im Mittel $206 \times 28 : 1000 = 5,77$ g. CaO enthalten.

4) Das Äquivalentgewicht der Humussubstanz wurde gefunden aus dem Quotienten Humusgehalt in mg. durch T und bedeutet also Humussubstanz — in völlig gesättigtem Zustand ($V = 100$) — in mg. auf ein Milligrammaequivalent Base. Diese Äquivalentgewichte der Humussubstanz schwanken zwischen 155 und 194; der Mittelwert ist 176 (Tabelle II). In einer früheren Arbeit (9) ist das mittlere Äquivalentgewicht der Tonsubstanz in Tonböden zu 1225 gefunden worden. Das heisst, dass die Humussubstanz ein weitaus grösseres Basenbindungsvermögen besitzt als die Tonsubstanz.

Im Hinblick auf die Methode, nach der S aus dem Gehalt an austauschfähigem CaO errechnet wurde, und mit Rücksicht darauf, dass die untersuchten Humusböden Ton, wenn auch nur in relativ geringen Mengen enthielten, sind die in dieser Arbeit gegebenen Daten nur als eine erste Annäherung zu betrachten.

LA RELATION ENTRE LES VALEURS pH, V (DEGRE DE SATURATION) ET S(HUMUS) DANS QUELQUES SOLS HUMIQUES. S ET V DE CES SOLS AVEC pH = 7. LE POIDS EQUIVALENT DE L'HUMUS.

R é s u m é.

1) Les valeurs pH, degré de saturation (V) et S(humus), c'est à dire la quantité de milligrammes équivalents de bases échangeables par 100 gr d'humus, ont été déterminées dans 15 sols humiques d'une teneur en humus très différente (50,0 %—6,7 %). Les valeurs pH varient entre 7,0 et 3,3; les valeurs V entre 36,0 et 0,9 et les valeurs S(humus) entre 214 et 6 (table I).

2) Il existe une relation entre les trois valeurs pH, V et S(humus) qui est encore plus évidente si l'on examine le graphique. Il y a seulement une différence dans la ligne pH des 4 sols sablonneux pauvres en humus.

3) Au moyen de la quantité de chaux, nécessaire pour atteindre le pH = 7, les valeurs V et S(humus) des sols avec un pH = 7 sont déterminées (table II). Ces deux valeurs paraissent ne varier que peu. La moyenne dans les 15 sols examinés est $V = 35,8$ et $S(\text{humus}) = 206$. Quand cette dernière valeur est exprimée en CaO, alors il paraît que 100 gr humus (avec pH = 7) contiennent en moyenne $206 \times 28 : 1000 = 5,77$ gr CaO.

4) Le poids équivalent de l'humus a été calculé du quotient humus (en mgr) par T et signifie donc la quantité d'humus en mgr — dans une condition de saturation complète ($V = 100$) — par un milligramme équivalent de base. Ces poids équivalents de l'humus varient de 155 à 194; la valeur moyenne est 176 (table II). Dans une autre publication (9) j'ai trouvé que le poids équivalent moyen de l'argile était de 1225. Cela signifie que la capacité de l'humus d'adsorber les bases est plus grande que celle de l'argile.

A cause du calcul de S du contenu de CaO échangeable et parce que les sols humiques examinés contenaient de l'argile, quoiqu'en petite quantité, les conclusions données dans ce travail doivent être considérées comme approximatives.

R E M A R K S.

1) This Volume, page 76 and page 175.

2) This Volume, page 29.

3) Base Exchange in Soils. A general discussion held by the Faraday Society.

- December 1924. Transactions of the Faraday Society, volume XX, page 556.
- 4) Faraday Society paper, page 555.
 - 5) Faraday Society paper, page 560; also Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, Teil A, 4. Jahrg., Heft 3.
 - 6) This Volume, page 72—93.
 - 7) This Volume, page 183.
 - 8) Zeitschrift f. Pflanzenernährung und Düngung, Teil A, 4. Jahrg., Heft 3, page 143.
 - 9) As can be seen in table VII on page 563, Base Exchange in soils (Faraday Society Transactions 1924), there is a great difference between the equivalent weight 1755 of B 1458 and those of the other clay soils. As stated above, S was calculated from the content of exchangeable Ca by assuming that 80 % of the exchangeable bases consisted of Ca, and found to be 12.2. Now Prof. von Sigmond has determined the content of exchangeable Mg, K and Na in my soil sample B 1458 and found very high values, so that S becomes 29.3 in place of 12.2 This gives $T = 64.4$ and $V = 100 \times 29.3 : 64.4 = 45.5$ and the equivalent weight of the clay substance $83000 : 64.4 = 1290$. This figure comes fairly close to the average 1225. Table VII also gives the equivalent weight of the loam substance of two loamy soils, 2061 and 2017 respectively. The difference between the equivalent weights of the clay-substance and the loam-substance must be due to a difference in the composition of these two substances (see Verslagen Proefstations, no. XXX (1925), page 198—202, On the Nomenclature and Classification of the mineral soils in Holland. I Definition of the terms Clay, Loam and Sand).
 - 10) This Volume, pag. 183.

POSTSCRIPTUM.

With reference to the „Nachschrift” on page 39 of these Transactions (Volume A) it should be mentioned that the pH's given in this paper are about 0.1—0.2 too low. As already stated in the „Nachschrift” on page 93 the amounts of CaO given in table II are those required to reach $\text{pH} = 7.17$ (and not $\text{pH} = 7.0$). The S_s and V_s -values of table II are accordingly also those for $\text{pH} = 7.17$ (and not for $\text{pH} = 7.0$). The general results are not affected hereby.

THE INVESTIGATIONS OF K. K. GEDROIZ ON BASE EXCHANGE AND ABSORPTION.

A R e s u m é

by

*H. J. Page, Rothamsted Experimental Station,
Harpenden, England.*

Dr. K. K. *Gedroiz* has published in Russia a series of most important papers on the subject of base exchange and absorption in soils. The first of these appeared in 1912, and the other papers have appeared at intervals up to the present time. Owing to the fact that few soil investigators outside Russia are able to read the Russian language, the outstanding importance of *Gedroiz's* work, much of which was of a pioneering character, has not received the recognition it deserved. During the past few years, translations of these papers into English have been made by Dr. *S. A. Waksman*, of the New Jersey Experiment Station; a limited number of copies of these translations were prepared at the United States Department of Agriculture at Washington, and privately circulated by Dr. *C. S. Scofield*, to whom the writer is greatly indebted for the supply of a set.

In this resumé, an attempt has been made to present as concisely as possible the results and views put forward by *Gedroiz* in these papers without any discussion by the writer except in one or two instances where it appeared desirable to point out special points of similarity or difference as compared with the views held by other prominent workers in this field.

The papers are dealt with in chronological order; a complete list of references appears at the end of the resumé.

In the first paper of the series (1), published in 1912, the author first shows that there is usually very little colloidal material in the sol condition in the soil solution, and that normally this small part of the soil colloids is of little importance in the colloidal phenomena shown by soils. He then proceeds

to demonstrate that when a typical alkali soil, almost free from dissolved sulphates and chlorides, is extracted repeatedly with water, the falling off in the amount of sodium carbonate extracted is slower than would be expected if the whole of it were originally present in solution. Moreover, in the case of saline soils comparatively rich in dissolved sodium sulphate, the amount of sodium carbonate actually increases in successive water extracts, as the sulphate is removed. The same is true for soils rich in sodium chloride, but in this case, no alkalinity whatever develops in the extracts until a part of the chloride has been removed, and then it increases progressively as in the former case.

From these results it is concluded either that the sodium carbonate in an alkali soil is held absorbed as such, the absorption being favoured by the presence of sodium chloride or sulphate, or that it is actually formed during the water treatment.

In an investigation of these alternatives the author found that sodium carbonate appeared in the water extract of a soil if it were treated with sodium chloride, washed free from excess, and *then* treated with calcium carbonate. The view held by *Hilgard*, according to which sodium carbonate originated in alkali soils by the interaction of dissolved neutral sodium salts and calcium carbonate, was thus shown to be untenable. The sodium must enter into the absorbing complex of the soil, the resulting sodium complex being capable of acting as a source of sodium carbonate by hydrolysis and absorption of carbon dioxide, or still more, by interaction with calcium carbonate. It is pointed out that humates as well as silicates may participate in this reaction.

It is considered that in the exchange between the sodium held by the soil silicates and the calcium of calcium carbonate, the primary role belongs to that part of the soil silicates that possesses a sharply defined absorbing capacity, namely, the so-called "zeolitic" part of the soil ("Silicate A" of *van Bemmelen*). Sodium chloride and sulphate play only an indirect part in sodium carbonate formation, by acting as sources of sodium for the sodium compounds of the organic and zeolitic parts of the soil. The presence of these neutral salts in the soil prevents sodium carbonate formation not only by the common ion effect, but also indirectly, since they prevent the sodium

ion from diffusing out and thus giving rise to hydroxyl ions which favour sol formation. The mode of union of the sodium and the absorbing complex is supposed to be absorption, in the sense used by *van Bemmelen*, and thus not truly chemical. The replacement of calcium by sodium in the soil causes the formation of semi-reversible colloids, which do not form sols easily, but which swell up greatly in water to give a plastic viscous mass.

Thus alkali soils are soils the zeolitic and organic parts of which are saturated with sodium. An alkali soil originates from a saline soil. Sodium chloride is superior to sodium sulphate in preventing the development of alkalinity, therefore more of the former than of the latter salt must be washed out, before a saline soil is converted into an alkali soil.

The bearing of these views and results on the treatment of saline and alkali soils is pointed out. It is clear that the leaching out of soluble salts from a saline soil by irrigation must lead to the formation of alkali soils. The richer a soil is in clay and humus, the more alkaline will the resulting soil become, and in soils in which the content of clay and humus passes a certain limit irrigation will do more harm than good. The proper method of treatment is with calcium sulphate, combined with irrigation, as proposed by *Hilgard*, thus not only removing soluble sodium salts, but also replacing the absorbed sodium by calcium. For this purpose much larger amounts of calcium sulphate are needed than those recommended by *Hilgard*.

The next paper (2), published in 1914, deals first with the velocity of the exchange reaction between soils and neutral salts. Experiments are described which showed that the replacement of calcium from the soil by sodium from 1 N sodium chloride solution reached equilibrium in less than 5 seconds, whilst in the case of the similar reaction with ammonium chloride the exchange was almost completed in 3 minutes. In view of the contrast between this and the slow rate of attainment of equilibrium in the reaction between calcium carbonate and sodium phosphate, it is concluded that calcium is held in the soil in some form of union other than a chemical one.

The remainder of this paper deals with the influence of the nature of the exchangeable bases in a soil on its "colloidal", and with the determination of the colloidal content of the soil.

So
able
or
repe
base
phy
the
diti
collo
com
and
the
zeol
simi
meta
loids
of th
It
the
is n
diffe
deco
the
in w
whe
with
copi
whil
swel
absco

In
auth
of c
culat
a su

*)
the m
prop
bases

Soils were prepared which were either depleted of exchangeable bases, by protracted extraction with carbonated water, or in which all the exchangeable base was of one kind, by repeated leaching of the soil with a solution of a salt of the base in question (e.g. NaCl, KCl, etc.). From a study of the physical condition of the resulting soils, it is concluded that the zeolitic *) and humic substances of the soil, when in a condition of unsaturation with bases, represent gels of hydrophilous colloids.... "gallerts". The same is true of the products of combination with sodium (and in less degree with potassium and ammonium). Iron and aluminium, on the other hand, have the reverse effect; their products of combination with the soil zeolitic and humic substances are of a more amorphous nature, similar to the gels of hydrophobous colloids. The alkaline earth metals are intermediate in their effect. The degree of colloidalness of any soil thus depends on the state of saturation of the soil, and on the nature of its exchangeable bases.

It is then demonstrated that the dye absorption method for the determination of the amount of colloidal matter in the soil is not satisfactory. The same original soil, if saturated with different bases, gives very different results by this method. Indeed, the absorption of dye is found to vary inversely with the degree of colloidalness of the soil, as measured by swelling in water and by the amount of hygroscopic moisture in the soil when kept in a saturated atmosphere. Thus a soil saturated with iron, which swelled least in water and held least hygroscopic moisture, absorbed most methyl violet or crystal violet, whilst the same original soil saturated with sodium, which swelled most in water and held most hygroscopic moisture, absorbed the least amount of these dyes.

In the third paper of the series (3), published in 1915, the author turned his attention to another aspect of the relation of electrolytes to the colloidal matter of soils, namely flocculation of clay suspensions. The material used consisted of a suspension made from a red clay, which did not settle in

*) Gedroiz uses this term not in its mineralogical sense but as connoting the mineral compounds of the soil which possess a sharply defined absorbing property, and to which, with the humic matter, the exchangeable or "zeolitic" bases are united.

three days. The results obtained were as follows. The strong acids (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) showed complete flocculation at concentrations above .005 N. Phosphoric, formic, citric, oxalic and acetic acids flocculated at progressively higher concentrations. Sodium hydroxide flocculated completely at concentrations over .05 N; Calcium hydroxide flocculated completely at concentrations over .001 N. In the series LiCl , NH_4Cl , NaCl , KCl , RbCl , the flocculating power increased slightly with the atomic weight of the cation. Silver nitrate flocculated at a lower concentration than any of the above salts. In the series MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 the flocculating power was approximately the same with the exception of cupric and mercuric chlorides. The former was more potent than the other halides, but the latter did not cause coagulation in any concentration. Among the metals of the 2nd group there was slight correlation between the flocculating power and the atomic weight.

In the case of ferric chloride two zones of precipitation were found — from .0005 — .0010 N and from .025 — 1.0 N. With aluminium chloride only one precipitation was found, at concentrations above .00025 N.

The influence of sulphuric acid on the precipitating power of sodium and calcium chlorides was then studied. The flocculating power of the mixtures was found to be greater than the sum of the flocculating powers of the constituents.

The influence of alkalis on the precipitating power of salts was also studied. A low concentration of sodium hydroxide in presence of sodium chloride hastened sedimentation at a high concentration of salt, but at lower concentrations of salt it weakened its precipitating power. Sodium carbonate prevents precipitation even more strongly than does sodium hydroxide. With calcium chloride a similar phenomenon is observed, but at lower concentrations. The precipitating power of calcium hydroxide was not altered by addition of sodium hydroxide in low concentrations.

Sodium carbonate caused complete precipitation at a concentration of .125 N and sodium bicarbonate at .25 N. Calcium salts precipitated completely at the following concentrations: sulphate .0025 N, nitrate .0025 N, bicarbonate .005 N, chloride .0015 N, hydroxide .001 N. The dependence of the precipitating action of electrolytes on the degree of dispersion was found

to be in the sense that the greater the dispersion, the larger the amount of electrolyte needed to precipitate.

The rapidity of flocculation of a clay suspension diminishes with a diminution in concentration.

The fourth paper (4), published in 1916, deals first with the unsuitability of data derived from the analysis of the strong hydrochloric acid extract of soils, as an indication of the amount of "zeolitic" material and of "zeolitic bases" in the soil. It is shown that in different soils the amounts of exchangeable calcium comprise widely varying proportions of the total hydrochloric acid-soluble calcium. Further, most soils contain little exchangeable magnesium and very little exchangeable potassium; for these exchangeable bases, especially the latter, the composition of the hydrochloric acid extract is particularly misleading.

It is pointed out that although normal soils contain very little acid-soluble, and no exchangeable sodium, they contain much acid-soluble potassium. However, they do not give rise to alkali soils containing potassium carbonate because most of this potassium is not exchangeable. In the author's opinion there is no need to regard exchangeable potassium as of importance in plant nutrition. In normal soils iron and aluminium are not exchangeable.

The paper then deals with the replacing power of, and the energy of replacement by, the salts of different metals. For equivalent concentrations of the chlorides, trivalent metals have a greater replacing power and show a greater energy of absorption than divalent, and the latter are similarly superior in this respect to monovalent metals. Extensive data are quoted to show that the exchange is usually in equivalent amounts, that is to say, the amount of bases replaced from the soil is chemically equivalent to that of the base absorbed from the salts by the soil. Some soils, however, absorb slightly more base than they give up, as shown by *Daikuhara* and by earlier work of the author. The whole of the "zeolitic" bases in a soil can be replaced by other bases; a soil thus saturated with any base contains that base in an amount chemically equivalent to that held when it is saturated with any other base.

The view commonly held in some quarters, that sodium is not absorbed by the soil to the same extent as other bases, is

incorrect. It is true that its replacing power and energy of absorption are less, but, in the absence of salts of other bases, and provided the treatment is repeated sufficiently often, the soil is capable of taking up as many equivalents of sodium as of any other base.

Thus the quantity of bases which can be present in the "zeolitic" part of the soil at its full saturation does not depend on the kind of base. But although the *extent* to which exchange of bases can go is thus constant for a given soil, the *energy*, with which the absorption of bases occurs, (and therefore also, of their replacement from the soil) depends on the nature of the base.

In dealing with the quantitative and qualitative composition of the exchangeable bases of the soil, it is pointed out that in general exchangeable calcium greatly predominates over the other exchangeable bases, and that there is comparatively little exchangeable magnesium. The special case of saline and alkaline soils is of course an exception. The prevalent idea that the process of podsolising of a soil involves a great increase in the amount of "zeolitic" magnesium is shown to be erroneous, having its origin in the already mentioned unreliability of the hydrochloric acid extraction method for the determination of the "zeolitic" bases of the soil.

This is well brought out by the following table, in which are shown the amounts of exchangeable (I) and hydrochloric acid-soluble (II) bases in a tsernosem and a podsol, both in gm per 100 gm of soil and as a percentage of each base in the total sum of bases.

Content of zeolitic bases in the soil.

	CaO		MgO		K ₂ O		Na ₂ O		Total bases	
	gm.	%	gm.	%	gm.	%	gm.	%	gm.	equiv. *)
Tsernosem.										
I	1.26	84.0	0.17	11.4	0.07	4.6	0.00	0.0	1.50	2.74
II	1.36	48.6	0.87	31.1	0.52	18.6	0.05	1.7	2.80	5.18
Podsol.										
I	0.140	79.5	0.017	9.7	0.019	10.8	0.00	0.0	0.176	0.31
II	0.290	36.5	0.268	33.4	0.179	22.5	0.06	7.4	0.795	1.37

*) The quantity in gm. of each oxide was divided by the molecular weight and multiplied by 100.

Finally, attention is called to the important influence that a change in the relative proportions of exchangeable bases in a soil may have on its physical properties. This is especially evident in alkali soils, in which the increased compactness of the soil can be correlated with the increased proportion of exchangeable sodium, and the consequent increased colloidal nature of the soil in the absence of dissolved salts.

The next paper in the series (5), published in 1917, consists of a recapitulation of *Gedroiz's* views on the origin of alkali soils from saline soils, to which detailed reference was made in the first paper here summarised. He points out that the three distinguishing characteristics of alkali soils are, *a*) the presence of "zeolitic" sodium in the soil, and therefore (subject to *b* following), of sodium carbonate in the soil solution, *b*) the absence of dissolved neutral salts, *c*) special physical properties — high colloidal nature, compactness, and impermeability to water.

Saline soils are classified into sodium salines, containing either sodium chloride or sodium sulphate, and sodic-calcium or calcic-sodium salines, containing mixtures of calcium and sodium salts.

The amelioration of saline and alkali soils is dealt with in some detail, special emphasis being laid on the fundamental necessity of restoring exchangeable calcium to the soil in place of sodium, combined with removal of sodium salts by irrigation, before any permanent improvement can be attained.

The next paper in the series (6), published in 1918, describes in detail the methods used for the determination of the exchangeable bases in the soil. The principles underlying the methods have been already enunciated in earlier papers, namely: *a*) Any exchangeable base in the soil can be completely replaced by another. *b*) Complete replacement is not possible by one treatment with any salt. *c*) Complete replacement is possible by repeated treatments with any salt.

Ammonium chloride is selected as the most convenient salt for use in releasing the exchangeable bases of the soil. The determination is simpler in this case than when other salts are used; there is no interference with the determination of calcium and magnesium, whilst ammonium chloride is readily removed prior to the determination of potash and soda.

Two methods are described, a general method for detailed investigations, and a simplified method for less comprehensive studies.

A. General Method. This method is intended for use when it is desired to study, *a*) the total quantity of exchangeable bases (Ca, Mg, K, Na), *b*) the course of the replacement, *c*) the residual soil saturated with ammonium.

A weight of soil corresponding to 100 gm of air dry soil is placed in a tall stoppered cylinder, and 125 cc of 1 N ammonium chloride solution are poured in. The whole is shaken, the level of the liquid marked with a grease pencil, a further 375 cc of ammonium chloride solution is poured in, and the level (= 500 cc) again marked. The whole is shaken for 3 minutes and then allowed to stand until the liquid is clear (e.g. overnight). 375 cc of the clear liquid are then siphoned off (i.e., to the lower mark) and replaced with fresh ammonium chloride solution. The shaking, standing, and siphoning off of the clear liquid is repeated, and so on until there are only traces of calcium in the liquid. From each successive portion of 375 cc of liquid drawn off, a 100 cc portion is taken, and these are all mixed so as to give a composite sample in which can be determined the total quantity of bases liberated. Separate determinations of calcium and magnesium, and of potassium and sodium, are made on duplicate 50 cc portions taken from the remainder of each of the successive lots of liquid drawn off, for the purpose of following the course of the replacement of the bases by the successive treatments.

The calcium is determined as oxalate, the magnesium as pyrophosphate, the sodium and potassium together as mixed chlorides, the potassium in the latter by the chloroplatinate method and the sodium by difference. To avoid loss of magnesium, the calcium oxalate is precipitated twice. The ammonium chloride is removed prior to the determination of alkali metals by repeated evaporations with concentrated nitric acid. Allowance is made for the presence in the ammonium chloride of traces of alkali metals, by a separate determination of the latter.

In calculating the total amount of bases released, it must be borne in mind that, if *n* treatments with ammonium chloride have been used, the total volume of liquid is $500 + (n - 1) 375$ cc.

whilst the volume of liquid making up the composite sample is 100 n cc *). Further, in following the course of the replacement, allowance must be made for the fact that after any one treatment one quarter (i.e. $\frac{125}{500}$) of the bases present in the liquid are carried forward to the next treatment.

B. Simplified Method. This method is intended for use when it is not required to examine the residual soil after treatment with ammonium chloride, and when the course of the replacement need not be followed in its entirety.

It is shown that there is not much advantage in using an increased strength of ammonium chloride (e.g. a 4 N solution extracts each time only about 12 % more bases than a 1 N solution). Also, sodium chloride is not superior to ammonium chloride in its replacing power.

Soil equivalent to 25 gm of air-dry soil and 250 cc of 1 N ammonium chloride solution are shaken together for a few minutes, and then the supernatant liquid is poured as completely as possible on to a No. 602 Sch. and Sch. filter paper of 22 cm diameter. The filtrate is collected in a 500 cc cylinder. Exactly half of the filtrate is taken for the composite sample of all the filtrates, and two 50 cc portions of the remainder are taken for the determination of calcium and magnesium and of sodium and potassium respectively. The rest of the liquid is discarded. The whole of the soil is then transferred to the filter with 200 cc of ammonium chloride solution. Of the further 200 cc filtrate collected, 100 cc are used for the composite sample, and the rest discarded. A further 200 cc of ammonium chloride solution are poured on the soil in the filter, 100 cc of the filtrate taken as before for the composite sample, and so on until the filtrate is free from calcium. Usually from five to ten treatments

*) Since ultimately the *whole* of the exchangeable bases in the soil are poured off in the *n* successive 375 cc portions, of which 100 cc are taken each time for the composite sample, it would appear more accurate to multiply the amounts of bases found in the composite sample (from an analysis of a known aliquot thereof) by 3.75 (i.e. $\frac{375 \text{ cc}}{100 \text{ cc}}$) in order to calculate the total amounts of bases replaced from the 100 gm of dry soil.

are needed. The amount of bases in the final composite sample, multiplied by 2, gives the amounts replaced from 25 gm of soil. When it is not intended to determine the bases in the filtrate from the first treatment separately, the quantity of soil may be reduced to 10 gm, and the whole of the filtrates can be collected together directly in one vessel.

*Method for soils containing alkaline earth carbonates
or soluble salts.*

In the case of soils containing carbonate of calcium or magnesium, the methods available are not so satisfactory. The solubility of calcium carbonate in ammonium chloride gives rise to two sources of error. a) A part of the calcium found in the extracts is derived from the calcium carbonate of the soil. This can be allowed for by determining carbonates in the soil before and after treatment, and subtracting from the total calcium in the extracts an amount equivalent to the loss of calcium carbonate from the soil. b) So long as there is a certain concentration of calcium in the ammonium chloride solution in contact with the soil, complete replacement of the exchangeable calcium in the soil by ammonium cannot occur. The magnitude of this error is not definitely known. The above sources of error apply still more to a soil containing magnesium carbonate, since this salt is even more soluble than calcium carbonate in ammonium chloride solution. When a soil contains both calcium and magnesium carbonates, the above methods are inapplicable.

When a soil contains soluble salts, it is first washed with water until there is no reaction for Cl^- or SO_4^{2-} . In the subsequent treatment of the wet soil with ammonium chloride, allowance is made for the volume of water already in the soil, sufficient solid ammonium chloride being added to give a 1 N solution in this volume of water. This preliminary washing does not affect the content of exchangeable bases in the soil, except in the case of a soil containing both calcium sulphate and much soluble salts together. In this case the removal of the soluble salts before all the less soluble gypsum has been washed out, results in a replacement of some of the exchangeable sodium by calcium from the saturated calcium sulphate solution during the washing out of the latter. The method is thus unsuitable for soils of this type.

Dr. *Gedroiz* devotes the next paper (7), published in 1918 and 1919, to a critical discussion of the absorptive capacity of soil. It is not possible in the space of a short summary to do justice to a paper of this nature. The work of *Way*, *Heiden*, *Liebig*, *van Bemmelen*, *Schumacher*, *Eichhorn* and *Fleischer*, *Gans*, *Stremme*, *A. Voelcker*, *Cushman*, *Knop*, *Weinhold*, *Th. Schloesing*, *Rautenberg*, *Küllenbergl*, *Boedeker*, *Wiegner*, *Peters*, *Henneberg* and *Stohmann*, *Brüstlein*, *Miyake* and others is discussed, and the following general conclusions are reached. The soil owes its absorptive capacity to its humic bodies, and, to a greater extent, to its complex alumino-silicate substances, of the constitution of which nothing really definite is known. The question of the possibility of absorption of anions or of the whole molecules of salts by the soil cannot be considered as decided, though at present the balance of evidence is against it. It is however certain that all cations can be absorbed by the soil. This may in special cases occur without base exchange, but usually the latter occurs. The exchange is usually in chemically equivalent amounts, although it cannot yet be accepted as definitely established that there is always exact equivalence. The relation between the amount of absorption and the concentration of the reactants can be satisfactorily expressed by *Freundlich's* absorption equation, but it is pointed out that the latter is of an empirical nature. With regard to the influence of the kind of anion on the absorption of cations, it is concluded that when the possibility of formation of insoluble salts of the anion is excluded, there appears to be no definite evidence that the nature of the anion has any influence; here again, however, the question cannot be taken as settled definitely. The rapidity of absorption and of replacement of cations is very great. His own experiments go to show that equilibrium is usually attained within one or two minutes. Hence it is concluded that the soil reactions of absorption and replacement are surface reactions, and that the exchangeable cations are concentrated at the surface of the zeolitic particles.

By the "volume of absorption" is understood the maximum quantity of cations that a soil is capable of taking up. It is independent of the nature of the cation, and may be conveniently expressed either as the equivalent amount of $\text{CaO}\%$, or as milligramme equivalents. It represents a definite quantity, of value in soil characterisation. It must be determined by the

method of direct replacement, and not by treatment with strong hydrochloric acid. The "volume of absorption" is not absolutely constant; it may gradually change in the course of time with the influence of weathering processes and the like on the nature and amount of the absorbing material.

The "energy of absorption" refers to the difference in the amounts of cations that are taken up from solutions of different salts of equivalent concentration. Different cations are absorbed with widely differing energy. However, when the soil is already more or less saturated with any cation, it is obviously not able to absorb further amounts of that cation to such an extent as it would if less saturated therewith. In studying the absorbing power of soils, many workers have drawn false conclusions through failing to recognise this fact. Thus it is commonly stated that calcium should be classed with sodium as a cation that is but slightly absorbed by soils. In reality, the energy of absorption of calcium by soils is much higher than that of sodium, but since most soils already contain calcium as the major part of their exchangeable cations, they cannot take up very much more.

In order to obtain reliable data on the energy of absorption of different cations, the author carried out experiments with untreated soils, and with soils saturated wholly with one cation such as magnesium, calcium, or barium. The results showed that among cations of about the same atomic weight, the energy of absorption and replacement increased markedly with the valency, while among cations of any one valency it increased with the atomic weight. Ammonium occupies an exceptional position, resembling potassium in its energy of absorption. It is pointed out that these results are closely correlated with those found by the author (3) for the relative flocculating power of different cations.

The results have an important bearing on the relative resistance offered by various absorbed cations to loss by leaching. The greater the energy of absorption of a cation, the less readily will it be washed out of the soil. It is thus significant that the order Ca, Mg, K, Na, which represents decreasing energy of absorption is also the order of relative magnitude of the proportions in which these cations occur in most soils, calcium occurring in the greatest quantity, and sodium least or not at all.

In discussing the nature of the actual force responsible for

the retention of absorbed cations by the soil the author admits the possibility of their being chemical forces acting at the surface of the "zeolitic" particles.

The next paper (8), published in 1922, discusses the various types of absorptive power of the soil. These are classified thus (I) Mechanical. (II) Physical. (III) Physico-Chemical. (IV) Chemical. (V) Biological. In dealing with physical absorption, after a theoretical discussion based on *Gibbs's* theorem, the author's earlier results on flocculation, (3), are discussed.

The most important section is that dealing with physico-chemical absorption, by which term the author denotes absorption of cations that occurs with base exchange. In this section he summarises and restates his results and views on this subject, as contained in the earlier papers dealt with above. It is sufficient here to quote his main conclusions.

The zeolitic (and humic) part of every soil contains a well defined quantity of zeolitic cations. These cations can be replaced by any cation or mixture of cations. The replacement takes place as a result of the reaction of mutual exchange of the cations between the zeolitic (and humic) part of the soil, and the solution of the salt or acid taken. As a reaction of double exchange, the replacement takes place in equivalent amounts. With an increase of the atomic weight of monovalent cations the energy of absorption increases. The same regularity is found for bivalent cations and, finally, for trivalent cations. At the same time the energy of absorption increases with an increase in the valency of the cations.

The author's views on the formation of sodium carbonate in alkali, soils, already discussed in earlier papers summarised above, are restated.

In discussing the nature of the reaction of mutual exchange between the cations of the solution and the zeolitic cations the author sets forth clearly the manner in which a chemical reaction between a solid and a liquid phase, at the interface, may be used to explain both the cationic exchange phenomena of soils themselves, and the reaction of weathering of rock particles, with due regard to the influence of the state of subdivision on the effective surface and therefore on the extent of the reaction. In view of this localisation of the reaction at a surface, the author appears to prefer to call it a physical process.

although it is not clear that he really means by this anything differing essentially from a chemical reaction at a surface.

This "physico-chemical absorption" differs from "physical absorption", in several important respects. *a)* In the latter the absorbed substance remains in the dissolved condition, but is more concentrated (or in the case of negative absorption less concentrated) near the surface of the absorbent than in the rest of the liquid; in physico-chemical absorption the absorbed cation passes actually into the solid phase. Substances absorbed physically by the soil can be washed out with water, but this is not so with physico-chemically absorbed cations. *b)* In physico-chemical absorption it is not the whole molecule that is absorbed but only the cation. *c)* Since in physico-chemical absorption an equivalent quantity of another cation always goes into solution to replace the cation absorbed by the acid, this type of absorption does not change the total concentration of the soil solution (in equivalents) although the relative proportion of cations, that is, its qualitative composition, is changed. Physical absorption however changes the distribution of concentration in the system.

In dealing with the size of the particles in the soil which possess this property of physico-chemical absorption, the author quotes data from the work of *Zholinski*, and of *König* and *Hasenbäumer*, which show that although much of this absorptive power resides in the particles of colloidal dimensions (particles less than 0.0001 mm), an appreciable amount of absorptive power is also possessed by larger particles, at any rate up to 0.01 mm. For this reason it is preferred to speak of the "zeolitic" rather than the "colloidal" part of the soil as comprising the aluminosilicic (and humic) complex which possesses a definitely expressed exchange power. It is however pointed out that possibly the comparatively large absorbing power of the non-colloidal part of the soil may be due to the existence therein of aggregates of colloidal particles, possessing an internal surface admissible for cations.

The most important development of the author's views is however contained in that part of the paper dealing with soils "unsaturated with bases". Such soils, when treated with an neutral salt, absorb the cation of that salt to a greater extent than they give up other metallic cations to the solution: the exchange is not in exactly equivalent quantities. At the same

time, however, the solution becomes acid. Now it was found that the whole of the exchangeable bases of a soil could be displaced by several treatments with 0.05 % hydrochloric acid, without destroying the "zeolitic" complex. Hence it is concluded that soils unsaturated with bases contain hydrogen ions as well as metallic ions, in an exchangeable condition; when such soils are treated with a neutral salt, metallic ions *and hydrogen ions* are replaced, and the solution thus becomes acid. Equivalence will thus not be found between the absorbed cations and those replaced unless the increased amount of hydrogen ions in the liquid (corresponding to the acidity developed) is taken into account.

In nature soils are often met with in which more than one third of the total possible content of exchangeable cations consists of hydrogen ions. The origin of such soils may be regarded as consisting of the replacement of exchangeable metallic cations by hydrogen ions, which in the presence of carbon dioxide and various organic acids in natural water, will attain a higher concentration than in pure water. The same process of surface exchange of hydrogen ions for metallic cations occurs in the weathering of the rock particles from which the soils are derived.

The energy of absorption of hydrogen ion is very much greater than that of metallic cations. By comparing the action of 0.01 N solutions of the chlorides of sodium, calcium and hydrogen on a tsernosem previously saturated with barium, it was found that the replacing power of the hydrogen ion was 17 times that of sodium and 4 times that of calcium. This high energy of absorption of and replacement by hydrogen ions explains how the relatively low concentrations of hydrogen ion met with in natural waters are yet able to displace appreciable amounts of metallic cations from rocks and saturated soils, due regard being paid to the immense volume of water involved.

The final part of this section of the paper deals with the methods for investigating the zeolitic part of the soil. Attention is again called to the inadequacy of the strong hydrochloric acid treatment for studying the composition of the alumino-silicic absorbing complex, and it is pointed out that there is at present no really satisfactory method for this purpose. Reliable methods do however exist for the determination of the zeolitic (or exchangeable) bases of the soil. For this purpose one may

use the method of replacement with the cation of a neutral salt (e.g., ammonium chloride). This method has been already described (6). An alternative method is that of replacing the zeolitic bases by hydrogen ion. The soil is treated on a filter with 0.05 % hydrochloric acid until all the zeolitic calcium has been washed out. The exchangeable bases are then determined in the filtrate.

Zeolitic hydrogen is similarly determined by leaching the soil on a filter with N barium chloride solution, and titrating the filtrate.

There are also short sections of the paper discussing mechanical, chemical and biological absorption by the soil, but as these have no direct bearing on the phenomena of base exchange, they need not be dealt with here.

In a paper (9) published in 1924 Dr. *Gedroiz* further develops the views mentioned in the previous paper, with reference to the part played by the hydrogen ion as an exchangeable cation of soil. He describes first the work underlying his method of treatment of soils with 0.05 N hydrochloric acid for the elimination of zeolitic bases. It is shown that with acid of this strength there is only an inconsiderable amount of decomposition of the aluminosilicic absorbing complex. From these investigations the following general conclusions are drawn:

The absorbed soil bases (zeolitic and humic bases) can be replaced by any other cation, i.e., not only metallic but also hydrogen ion, and this exchange takes place in equivalent proportions in all soils. Further, soils unsaturated with bases differ from soils saturated with bases by the fact that a larger or smaller part of their zeolitic or humic bases (metallic cations) are replaced by the hydrogen ion, which may be itself replaced from such a soil by treating it with a neutral solution of some salt, as a result of the reaction of mutual exchange. Thus soils unsaturated with bases are soils the absorbing complex of which contains hydrogen ions capable of exchange for other cations.

The relative importance of the mineral and organic constituents of the soil in these exchange phenomena is discussed in some detail. Both humic and aluminosilicic substances participate in the process, the relative importance varying according to the nature of the soil and the fineness of the division.

With regard to the generally recognized supremacy of water

as the chief factor in the weathering of rocks, it is pointed out that by taking account of the fact that water is an electrolyte and always contains a certain, if low, concentration of hydrogen ions, the process can be regarded as one of ionic exchange. The metallic cations present in the surface layers of rock are exchanged for hydrogen ions in the water. The process, although very slow, goes on to a dominating extent in the course of time under natural conditions, when the products of the reaction (basic hydroxides) are continually removed by leaching. This hypothesis is preferred as more rational and probable than the mechanism imagined by *Ramann*, in which the hydrolytic action of water is supposed to involve the passage of the reacting substances through the stage of solution. In other words, the author's view consists in regarding the weathering process as a hydrolysis at the interface of a heterogeneous system of solid rock and aqueous medium.

The surface hydrolytic weathering process will not result in an unsaturated soil if there is an excess of basic material such as calcium carbonate, present; in this case the hydrogen ion which replaces metallic cations from the absorbing complex is itself then replaced by other cations such as calcium. However when the reserve of these protecting substances is exhausted, the absorbing complex of the soil becomes progressively more and more unsaturated with metallic cations. Alumino-silicic and humic complexes containing increasing amounts of absorbed hydrogen ion are produced, and the process of podsolising begins.

The greater the nonsaturation of the soil absorbing complex the greater is its tendency itself to decompose. The exchange of absorbed calcium and magnesium in the soil by the hydrogen ion brings about not only an increased washing out of the alumino-silicic absorbing complex, as a result of the decomposing action of the hydrogen ion as such, but also increases the decomposition of its nucleus into its constituent oxides. There is a similar increased tendency for the humic complex to be washed out as it becomes less saturated with calcium and magnesium.

The podsolising process thus consists, first, in the elimination of the absorbed metallic cations of the soil, and then, the progressive loss of the alumino-silicic and humic absorbing complex.

The author's method for determining the degree of unsaturation of the soil (i.e., the content of absorbed hydrogen ions) has already been mentioned at the end of the previous paper. It consists in leaching the soil with N barium chloride solution until no further acidity to methyl orange appears in the filtrate. The whole extract is then treated with excess of potassium hydroxide and back-titrated to methyl orange with hydrochloric acid. The proportion between the amount of replaceable hydrogen ion so determined, and the total capacity of the soil for cations ("volume of absorption") is termed the "degree of unsaturation". It is not claimed that the results are of great accuracy, since the method involves the titration of a small amount of acid in a large volume. In the upper horizons of some podsoles it has been found that the absorbed hydrogen ion is present in an amount equivalent to about ten times the amount of absorbed metallic cation.

Methods for determining the "lime requirement" of the soil are then discussed. It is pointed out that the great variety of methods proposed, and the variations in the results obtained, are due to a lack of knowledge of the action of lime in the soil, that is, of what has to be neutralised. According to the views developed by the author in this paper, the need of a soil for lime, as a substance to neutralise the nonsaturation of the soil, corresponds to the content of hydrogen ion in the soil in an absorbed condition. Thus the method for the determination of this quantity is also a method for determining the theoretical lime requirement. It is however recognised that this is not by any means the same as the *practical* need of the soil for lime, in which a number of other physical, chemical and biological considerations are involved.

In a paper published in 1924 (10) Dr. Gedroiz deals with the relation between the nature of the exchangeable base in the soil and its physical and "ultramechanical composition. By the ultramechanical composition of the soil is meant the mechanical composition of the clay fraction, i. e., the particles less than 1μ diameter. In this paper the influence of various ions on the size of clay particles has been determined by successively treating the soil with salt solutions until the cation of that solution has replaced all the other replaceable cations in the soil. The sample, saturated with respect to this

cation
was
a di
an
long
disp
par
A
is n
sod
wat
mat
dro
the
par
con
In
take
con
of c
nes
repl
and
fou
frac
trar
alte
par
mer
elab
chlo
alur
soil
gav
imm
par
Am
mag
orig
littl
pers

cation was then washed as much as possible (complete washing was not practicable in the case of the alkali metals owing to a dispersion of the particles when a certain dilution was reached) and subjected to mechanical analysis, or allowed to stand for long periods and the composition of the supernatant colloidal dispersion determined. In the latter case an upper limit to the particle size was arrived at by applying *Stokes's law*.

As regards the humic matter of the soil it is stated that it is made much more soluble by treatment with salts of lithium, sodium, ammonium and potassium. Subsequent treatment with water gives dark coloured filtrates which in addition to organic matter contain large quantities of colloidal silicic acid and hydroxides of iron and aluminium. As regards the hydrogen ion the dispersion of the humic part of the soil is increased in comparison with divalent and trivalent cations, and decreased in comparison with monovalent cations.

In comparing the effects of the various cations a soil was taken (Kuban tsernosem) at a depth of 80—100 cm, which contained very little humus. The original soil contained 39.9 % of clay. It contained quantities of replaceable calcium and magnesium and a little replaceable sodium and potassium, but no replaceable hydrogen. After treatment with sodium chloride and washing as much as was practicable the clay fraction was found to amount to 59.8 %, also the proportions of the various fractions of the clay (determined by allowing to settle for arbitrary times and calculating the mean diameters by *Stokes's law*) altered. The clay fraction of the original soil contained mainly particles between 1 and 0.3μ in diameter (86 %). After treatment 80 % of them were less than 0.2μ . Similar but less elaborate experiments were carried out using treatments with chloride of potassium, ammonium, magnesium, calcium, barium, aluminium, iron and hydrogen in comparison with untreated soil and soil treated as before with sodium chloride. The latter gave so large a proportion of colloidal matter that an almost immobile viscous mass was obtained, in which almost all the particles of the soil appeared to belong to the clay fraction. Ammonium comes next in the action, then potassium and magnesium. The two latter caused an increase of half of the original clay fraction. Hydrogen increases the clay fraction a little. Calcium, iron, aluminium and barium diminished the dispersion of the clay fraction. Preliminary experiments appear

to show that lithium is even more active than sodium, so that the dispersion is decreased as the atomic weight of the alkali metal is increased. This behaviour is quite in parallel with the author's previous flocculation experiments (3), in which the heavier monovalent cations were more potent than the lighter ones. Thus the action of alkalis upon the soil depends on the cation. The cation exerts a flocculating action while the OH ion has a pronounced peptising action. Calcium and the heavier divalent metals and the trivalent ones possess a higher flocculating power than the dispersing power of OH ion.

Another important factor is that the aluminosilicates of the alkali metals are extremely unstable, and so the same influence which tends to reduce the size of the clay particles also promotes their decomposition into silica and alumina. The extent to which this can occur is unknown.

The author then discusses the bearing of these results on various types of soils, and shows what the effect of liming may be expected to be.

Finally, in a paper published last year (11) the question of the relation between exchangeable bases and soil classification is discussed. The author divides soils into two main types according to whether they do or do not contain absorbed hydrogen in their absorbing complex. Soils of the latter type, which he terms saturated soils, are further subdivided according to the nature of the exchangeable base. In the tsernosem type this is mainly calcium with some magnesium; such soils are relatively stable and are but little affected by the peptising or dissolving action of water. When sodium is present in addition to calcium there are three possibilities (a) saline soils ("solontshak") containing dissolved sodium salts in their water (b) alkaline soils ("solonetz") where owing to the absence of appreciable quantities of dissolved neutral salts the exchangeable sodium gives rise to alkali by hydrolysis. When the absorbing complex is saturated with sodium it breaks down readily under hydrolytic influences, so that in the absence of chalk in the soil it gives rise to the third type (c), ("soloti") in which there has occurred an actual loss of a part of the absorbing complex, to an extent comparable with the alkalinity of the alkaline soil from which it is derived. If, however, chalk is present, this loss does not occur, and as the sodium is removed

as carbonate, calcium reenters into the complex to give a soil not differing markedly from the original soil, from which the alkaline soil was derived by the action of sodium salts.

Soils of the other main group contain absorbed hydrogen in their absorbing complex. They owe their characteristics to the fact that the absorbing complex, when markedly unsaturated with bases, shows a pronounced tendency to decompose and give rise to a complex of a new type; this tendency is however not so great as in the case of alkali soils, where all the products of decomposition of the complex may be washed away. Two types are distinguished (a) laterite soils, in which there has been a sharply defined destruction of the absorbing complex throughout the whole depth, with abundant impoverishment in silicic acid; (b) podsoils, in which the decomposition of the absorbing complex is confined to the surface layers of the profile, and the impoverishment in silicic acid is less than in the case of laterites. Another factor that must be taken into account in any complete classification is the amount and character of the soil organic matter; here there are many problems awaiting investigation.

It will be seen from the above resumé of the work of Dr. *Gedroiz* in this field, that his investigations embrace a very wide range of soil phenomena. He has drawn a remarkably consistent picture in which the physical properties of the soil, its mode of origin and degradation, the formation of alkali soils and of acid soils, the classification of and relation between different soil types and the absorptive relations of soils to salts, are included and knit together in a convincing fashion. Many of the now generally accepted views with regard to the physico-chemical properties of the soil, derived from the work of investigators in other countries, are advanced independently and in many cases at an earlier date by *Gedroiz*. The present writer welcomes the opportunity of bringing this work to the notice of soil investigators in general and hopes that as a result it will receive the recognition which it merits, and which has been denied it hitherto owing to the language in which it is published.

It is obviously not possible to discuss adequately the many aspects of investigations with such a wide scope as these, in

the space here available. It may be pointed out that *Gedroiz's* views regarding the origin of alkali soils from saline soils are essentially the same as those developed independently by *Hissink* and by *Kelley*, although there are certain minor differences with regard to the importance of the role assigned to calcium carbonate in generating sodium carbonate from the sodium-saturated soil. Again, it is not quite clear whether there is any essential difference between (a) the conception of the aluminosilicic and humic substances of the soil as true acids, which give rise to the phenomena of cationic exchange in their various aspects, by virtue of true chemical reactions in a heterogeneous system, and (b) the "physico-chemical absorption" hypothesis of *Gedroiz*. The difference is probably little more than one of terminology.

In one respect the views of *Gedroiz* on the nature of soil acidity, and on the saturation capacity of the soil, although closely corresponding with those of *Hissink*, have not been developed so far as the latter, with the result that the conception of saturation differs somewhat as between the views of these two workers. This matter is discussed separately by the present writer in a separate paper (p. 232) presented to this conference, on the nature of soil acidity.

BIBLIOGRAPHY OF PAPERS BY Dr. K. K. GEDROIZ,
REFERRED TO IN THIS RESUME.

1. Colloidal chemistry as related to soil science. I. Colloidal substances in the soil solution. Formation of sodium carbonate in the soil. Alkali soils and saline soils. *Zhurnal Opitnoi Agronomii* (Journ. Expt. Agron.) 1912, 13, 363.
2. Colloidal chemistry as related to soil science II. Rapidity of reaction exchange in the soil. The colloidal condition of the soil saturated with various bases. The indicator method of determining the colloidal content of the soil. *Ibid.*, 1914, 15, 181.
3. The action of electrolytes on clay suspensions. Communication 24 from the Bureau of Agriculture and Soil Science of the Scientific Committee of the Main Department of Land Organisation and Agriculture, Petrograd, 1915.
4. The absorbing capacity of the soil and the zeolitic bases of the soil. *Zhur., Opit., Agron.*, 1916, 17, 472.
5. Saline soils and their improvement. *Ibid.*, 1917, 18, 122.
6. Contribution to the method of determining zeolitic bases in the soil. *Ibid.*, 1918, 19, 226.

7. Contributions to our knowledge of the absorptive capacity of soils. I. Rapidity of absorption, volume of absorption, and energy of absorption and replacement. *Ibid.*, 1918, **19**, 269; 1919, **20**, 31.
 8. On the absorptive power of soils. Editorial Committee of the People's Commissariat of Agriculture, Petrograd, 1922.
 9. Soils unsaturated with bases. A method of determining in soils the hydrogen present in an absorbed condition. Soil requirement of lime as a neutralising agent. *Zhur., Opit., Agron.*, 1924, **22**, 3.
 10. Ultra-mechanical composition of soils and its dependence on the nature of the cations present in the soil in an absorbed condition. Liming as a measure of improving the ultra-mechanical composition of the soil. *Ibid.*, 1924, **22**, 29.
 11. The absorbent soil complex and the absorbed soil cations as a basis for the genetic classification of soils. Nossov Agricultural Experiment Station, Agricultural Division, Paper No. 38, Leningrad, 1925.
-

THE NATURE OF SOIL ACIDITY

by

*H. J. Page, Rothamsted Experimental Station,
Harpenden, England.*

Most soil investigators are agreed that soil acidity is in some way a function of, or associated with, the absorbing properties of the soil. There are however somewhat divergent views regarding the nature of the connection between these two properties. It is the purpose of this paper to discuss some of the present day problems in this subject, in an attempt to compare the relative merits of the different points of view. The subject is here considered solely in its theoretical aspects, without regard to the equally important, but with regard to the present discussion, irrelevant, practical questions of the significance of soil sourness in agriculture and its relation to plant growth.

THE EXPERIMENTAL FACTS.

Let us first confine ourselves wholly to facts, so as to set out an agreed basis of experimentally determined premises on which must be founded any hypothesis for the interpretation of the relation between these facts.

In the first place, it is accepted that soils contain aluminosilicic and humic complexes which are the seat of absorption and ionic exchange phenomena. Further, there are present in soils metallic cations, or bases, which are apparently held by this absorptive material, and which are capable of exchange with the cations of soluble electrolytes. This "base exchange" is completely reversible, and, in the case of the interaction of neutral soils with neutral salts, it occurs in equivalent proportions, so that the amount of the cation of the neutral salt that is absorbed is chemically equivalent to that of the cations that are displaced from the absorptive material and appear in the solution. Moreover, the exchange reaction is almost in-

stantaneous, equilibrium being attained within a minute or so. The relation between the amount of absorption, and therefore of exchange, and the concentration of the liquid at equilibrium, can be expressed by *Freundlich's* absorption equation.

With regard to the total amount of exchangeable bases capable of being held in the soil, any given soil possesses a tolerably well defined "saturation capacity", but the actual amount of such bases present in the soil may be any fraction of that saturation capacity, that is to say, the "state of saturation" may vary between 0 and 100 %. The lower the state of saturation of any soil with any given cation, the more acid it is. This soil acidity is manifested in a variety of ways. An aqueous suspension of an acid soil gives rise to a definite difference in electric potential in contact with a hydrogen electrode, which can be expressed as a definite hydrogen ion concentration. Further, when an acid soil is treated with a salt solution, titratable acidity is developed in the liquid. If the salt of a strong base with a weak acid, such as sodium acetate, is used, the amount of titratable acidity produced is greater than if a neutral salt such as sodium chloride is employed. The acidity of a soil can be neutralised by the action of a base, a definite amount of which is needed to bring the soil to neutrality. In this process of neutralisation the cation of the base is taken up by the soil, thus increasing its state of saturation and the amount of exchangeable base it contains. Similarly, an increase in the state of saturation occurs in the interaction of a salt with an acid soil, although in this case the increase is smaller, especially with a neutral salt. In the interaction of salts with acid soils the equivalence of the absorbed cation to the replaced metallic cations does not hold: the former exceeds the latter. Moreover, when a neutral salt acts on an acid mineral soil, soluble aluminium compounds are found in the liquid.

These are the outstanding facts with which we are concerned. There is of course a vast body of further data that we cannot mention in detail here, but to which reference will be made in the following discussion as occasion requires.

THE INTERPRETATION OF THE EXPERIMENTAL FACTS.

We will now turn to the interpretation of the above facts.

(1) *The Chemical Nature of the Absorptive Material.*

Although it is perhaps not certain that the absorptive and exchange properties of the soil are vested wholly in the colloidal matter therein, it is more than probable that this colloidal matter is the chief seat of these properties. This colloidal matter occurs in the soil in the gel condition, and it consists of both mineral and organic parts. Although we have no conclusive evidence of the actual chemical constitution of these mineral and organic substances, recent work has afforded reasonably conclusive evidence that they are both truly acidic in nature. Thus for humic acid this point has been established by the work of *Odén*, whilst for the mineral, alumino-silicic complex we have the work of *Bradfield*. We are thus justified in regarding the absorptive colloidal matter of the soil as consisting of acids which are however insoluble. In the nomenclature of *Michaelis*, we are dealing with "*acidoids*", namely, chemical compounds that are heteropolar, and that would behave as electrolytes, *if they were soluble*. In view of their insolubility they can dissociate only at their surface; they produce no discrete, but only colloidal, anions.

(2) *The State of Combination of the Absorbed Cations.*

We can therefore regard the absorbed, exchangeable cations which are held by the absorptive material of the soil as being the cations of salts of this "*acidoid*" material. Since dissociation occurs at the surface, and since the anion, being insoluble, is immobilised as part of the disperse phase, the positively charged cations will thus be held at the surface of the colloidal particles by the negative charge of the "*acidoid*" anion. Moreover, if the metallic cations are not present in sufficient amount to neutralise the whole of the surface acidity of the acidoid, the unneutralised part will dissociate with the production of hydrogen ions, which will thus figure, along with the metallic cations, as surface-absorbed cations.

When the subject is considered from this point of view, it does not appear that there is any real conflict of ideas between the view of the soil absorptive material as of the nature of a true acid, and the electrical double layer hypothesis as applied to the soil by *Hissink*. As pointed out recently by *Michaelis*,

the surface dissociation of an acidoid gives rise to an electrical double layer, the outside layer of which is formed by the numerous cations (metallic or hydrogen), the inside layer consisting of a single acidoid anion of huge dimensions which contains numerous negative charges at the surface. There is no need to assume that the outer layer of cations represents a surface in the mathematical sense; the cations are dispersed in a certain volumetric dimension in such a way that their concentration in the immediate vicinity of the acidoid anion is much greater than it is in the body of the liquid.

Although we cannot speak of variations of solubility of acidoid "salts" according to the type of cation in the salt, the work of *Wiegner* enables us to picture the influence of different cations by taking account of the differences in their degree of hydration. A relatively slightly hydrated cation, such as calcium, will be able to approach much closer to the acidoid anion, than a highly hydrated cation such as sodium. In the first case the acidoid salt will be much more stable, and the colloid will be more hydrophobous in character, than in the second case. Thus calcium would be much more firmly held in the double layer, and less easily replaced by hydrogen ions (hydrolysis) or other metallic cations. If the acid were soluble, instead of insoluble, the calcium salt would be insoluble and the sodium salt soluble.

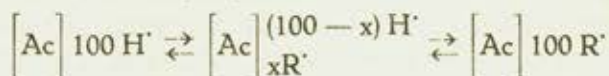
Gedroiz's views on the nature of the forces holding exchangeable hydrogen or metallic cations in association with the soil absorptive material are not incompatible with the above. He appears to regard the absorption as of a physical nature mainly because it seems to occur at a surface, but it will be clear from the above discussion that such a surface action may still be essentially chemical in its nature.

It must be remembered that although the applicability of *Freundlich's* empirical equation to equilibria between soils and electrolytes is certainly in favour of the view that the reaction is actually a surface one, it is in no way any indication of the nature of the forces operating at that surface.

(3) *The State of Saturation of the Soil Absorptive Material.*

In the light of the above "acidoid" conception of the absorbing material of the soil, we can look upon it as being capable of giving a whole range of acidoid "salts", according to the pro-

portion of the total acidity of the acidoid anion that is neutralised by metallic cations. The free acidoid will possess a fixed total dissociation capacity, of magnitude depending on its surface, this total dissociation capacity corresponding to the complete ionisation of all the ionisable surface molecules. If we represent this total capacity by 100, then we can have a range of "salts" in which anything from 0—100 % of the cations in the outer part of the "double layer" consists of metallic cations, and the remainder of hydrogen ions. If we represent the acidoid anion by the symbol $[Ac]$, we have:



The left term is the free acidoid, the right term is the "normal" salt of the acidoid, and the middle term is the wide range of "acid" salts. If we now consider the nature of the equilibrium between such a system and an aqueous phase, we must suppose that for any given value of x , there is a definite equilibrium concentration of hydrogen ion in the liquid; the higher the value of x , the lower will be the percentage of exchangeable hydrogen ions in the colloidal phase, and the lower we should expect the hydrogen ion concentration of the liquid to be. This is in accord with the fact that the more unsaturated a soil becomes, the higher is the hydrogen ion concentration of its aqueous suspension as measured electrometrically, i. e., the more acid does it become.

This however necessitates a closer definition of what we mean by a "saturated" soil. This term was first used by *Ramann*, and is still used by *Gedroiz*, to indicate a neutral soil, namely, one that gives a neutral suspension in water, and that does not possess a "lime requirement", nor give an acid extract when treated with a neutral salt. The conception of saturation inherent in the above discussion, however, is not necessarily the same as this. It is true that we cannot apply the terms "strong" and "weak", to an acidoid in the same way that we can to a soluble acid; at the same time, we must suppose that different acidoids possess varying "dissociation" or "activity" coefficients; in other words, that if soluble in water, some would be "strong" acids and some "weak" acids. If this is so, we can expect the acidoid to exist wholly as the salt of a strong

base, with no hydrogen ions in the double layer, in a neutral suspension with a pH of 7.07, only if the acidoid is "strong". If however it is only weakly acidic in its nature, then we should expect that as in the case of a weak soluble acid, complete neutralisation, (i.e. complete conversion of the acid to its normal salt) will occur only in alkaline suspensions, of a pH above 7.07. Just as in the titration of a weak acid we find that neutrality, in the strict sense of the attainment of a hydrogen ion concentration corresponding to pH 7.07, is attained by the addition of a smaller amount of sodium hydroxide than that which is chemically equivalent to the amount of acid taken, so we should expect that if the acidoid was "weak", its suspension would have a pH of 7.07 when only a part of its total acidic hydrogen was replaced by a "strong" metallic cation.

Now the work of *Bradfield* indicates that colloidal clay is only weakly acidic in its nature, and that when titrated with an alkali, it is not completely "neutralised" or "saturated" until a pH of between 10 and 11 is reached. The same general conclusion emerges from the work of *Hissink* on the titration of soils with baryta. We must therefore conclude that the absorptive, acidoid material in soils is of only a weakly acidic nature, and that the whole of its exchangeable hydrogen ions are replaced by the cations of a strong base only in alkaline solutions. A neutral soil of which the suspension has a pH of 7.07, would still contain hydrogen ions in an exchangeable condition: the value of x in the above formula would be less than 100. The work of *Hissink* and others indicates that in many soils a pH of 7.07 corresponds with a value of x of only about 55.

Thus the senses in which the term "saturation" is used by *Gedroiz* and by *Hissink* are different. It is certainly desirable that the use of the word should be restricted to one sense or the other. That *Gedroiz* did not contemplate the possibility of a neutral soil still containing exchangeable hydrogen is shown in his latest paper, in which he classifies neutral or only faintly alkaline soils, such as tsernosems, as saturated soils, not containing absorbed hydrogen in their absorbing complex.

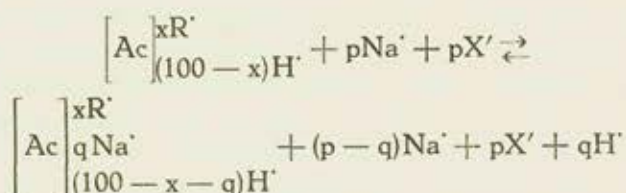
(4) *The Equilibrium between Soils and aqueous Solutions.*

It has already been pointed out that we should expect the hydrogen ion concentration of an aqueous acidoid suspension

to vary according to the state of saturation of the acidoid with metallic cations, thus accounting for the observed correlation between the pH value of soil suspensions and their state of saturation. Now acid soils are also characterised by the fact that they cause the development of acidity in the liquid when treated with the solution of a salt of a strong base. This development of acidity has been the subject of many investigations, prominent among which may be mentioned those of *Kappen*. This worker has put forward a classification of soil acidity into four types, which he terms "Hydrolytic Acidity", "Exchange Acidity", "Neutral Salt Decomposition" and "Active Acidity". The supposed distinction between these types of acidity is as follows. Soils which are only slightly acid liberate an appreciable amount of titratable acidity when treated with a salt of a strong base and a weak acid, such as sodium acetate, but not when a neutral salt such as sodium chloride is used. This acidity which is developed when a hydrolysed salt is used is called "hydrolytic acidity". More strongly acid soils will liberate an appreciable amount of titratable acidity even from a neutral salt, and at the same time, soluble aluminium compounds appear in the solution; in the case of mineral soils when sodium or potassium chloride is the neutral salt used the amount of this aluminium is equivalent to that which would give rise to the observed acidity if in the form of aluminium chloride. This is "exchange acidity". Still more acid soils give rise to a still higher titratable acidity with a neutral salt, and moreover, at least in the case of humic soils, the amount of aluminium liberated, if any, is no longer equivalent to the acidity developed. This is acidity due to "neutral salt decomposition". Finally, "active acidity" develops in a soil which may be entirely depleted of exchangeable bases. *Kappen* explains these different types of acidity as follows. In the case of "hydrolytic acidity" it is supposed that, owing to the hydrolysis of sodium acetate, involving alkalinity of the solution and a consequent excess of OH' ion over H' ion concentration in the liquid, the soil absorptive material absorbs OH' ions, which carry the Na' ions with them, leaving acetic acid in the solution. "Exchange acidity" however is supposed to be due to the presence of exchangeable aluminium ions in the absorptive material. These are replaced by the cation of the neutral salt, and since the aluminium chloride thus produced is strongly hydrolysed, an acid reaction is

produced. "Neutral salt decomposition" is explained as being essentially due, like "hydrolytic acidity" to the absorption of OH' ions; this absorption is increased by the neutral salt, sodium ions are held to the absorptive material by the OH' ions, and hydrochloric acid is produced in the liquid. "Active acidity" is apparently the result of the direct acidity of a highly unsaturated soil, and of the inability of such a soil to neutralise free soluble acids owing to its depletion of exchangeable cations.

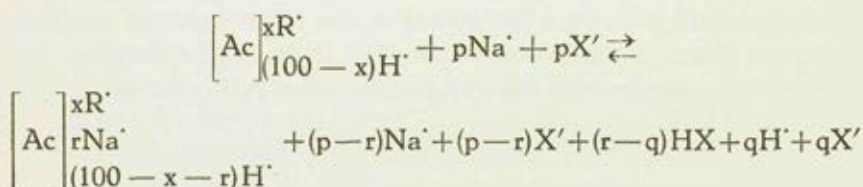
Before examining these views of *Kappen's* in greater detail, let us see how these supposedly different types of soil acidity can be accounted for on the basis of the conception of the "acidoid" nature of the absorptive material, as discussed above. Assuming that hydrogen ions occur together with metallic cations in the surface layers of the acidoid complex, or, on the electrical double layer hypothesis, in the outer layer of cations, we must grant to them, together with the metallic cations, the power of exchange with the cations of added salts. Representing the complex as before by the formula $\left[\text{Ac} \right]_{(100-x)}^{x\text{R}'\text{H}'}$ it is clear that, the greater the value of $100-x$, the greater will be the possibility of exchange between hydrogen ions and the cations of a salt. If the added salt is NaX , and supposing that of p molecules of this salt, q cations of sodium replace hydrogen ions from the acidoid complex, we have the equilibrium.



In the liquid phase we then have ions equivalent to $(p-q)$ molecules of NaX and q molecules of HX .

Owing to the fact that the hydrogen ion appears to be far more strongly absorbed by, and thus more difficult to displace from, the absorbing complex, than the metallic cations, the exchange of sodium for hydrogen ions will ordinarily be only slight; in other words, the concentration of hydrogen ions corresponding to the amount $q\text{H}'$ on the right hand side of the above equation will be small, especially in the case of an

only slightly acid soil, with a relatively high valuse of x . When the anion of the salt NaX is that of a strong acid such as hydrochloric acid, the whole of the q HX produced will be dissociated or "active", and therefore the total titratable acidity will, like the value of q be low. If however, the sodium salt of a weak acid such as acetic acid is used, then owing to the low degree of dissociation, or "activity", of this acid, a considerable proportion of the liberated acid will be (or will behave as if it were) undissociated. Hence in this case the production of a hydrogen ion concentration corresponding to $q\text{H}'$ will necessitate the replacement of more than this amount of H' from the complex, say $r\text{H}'$ where r is greater than q . We have to modify the above equation as follows.



Thus although we still have free hydrogen ions equivalent to only $q\text{H}'$ in the liquid phase, we have a total titratable acidity of $(r-q)\text{HX} + q\text{H}' + q\text{X}'$, or $r\text{HX}$.

Hence a soil that is not sufficiently unsaturated to give appreciable titratable acidity when treated with sodium chloride, may do so if treated with sodium acetate. If however, the soil is more unsaturated, with a higher value of $(100-x)$ the value of $q\text{H}'$ will be correspondingly higher, and the corresponding quantity of $q\text{HX}$ which is titratable will be appreciable even in the case of a neutral salt such as sodium chloride. (The question of the presence of aluminium in the solution, which must also be taken into account, is separately discussed below). Neutral salt decomposition becomes then merely a still further accentuation of the same exchange between sodium and hydrogen, due to the still higher value of $100-x$, whilst "active" acidity corresponds to the condition when x is vanishingly small and hence even in the presence of pure water, there is an appreciable equilibrium concentration of hydrogen ions corresponding to the practically complete absence of other cations in the exchangeable condition.

Thus by including hydrogen as an exchangeable cation in the soil absorptive complex, it is clear that the different types of soil acidity postulated by *Kappen*, which are admitted to merge gradually into one another, can all be regarded as manifestations of the same property of the complex, namely the tendency of metallic cations to exchange with hydrogen ion as well as with other cations. This tendency will increase with the degree of unsaturation of the soil. On this view the difference between *Kappen's* types of soil acidity is one of degree only and not of kind.

If instead of acting on the soil with a salt, we act on it with a basic hydroxide, then on the acidoid hypothesis we should expect the exchangeable hydrogen ions to be entirely replaced by basic cations, since the former will be entirely removed and combined with the hydroxyl ions of the base, and, the equilibrium being thus continually disturbed by the removal of the replaced ion, the process will go on to completion.

Similarly, in view of the great superiority in the replacing power of hydrogen ions compared with other cations, the treatment of the soil with an acid will always result in a considerable exchange, so long as any exchangeable metallic cations are left in the absorptive complex. Hydrogen ions of the acid will be absorbed, metallic cations will be liberated, and the system will thus be strongly buffered. When however the soil is depleted of exchangeable metallic cations, and is completely unsaturated, this process can no longer occur. This is probably a factor in the development of what *Kappen* calls "active" acidity. In such a desaturated soil there is no longer the same buffering, and any further soluble acids appearing in the soil will largely persist in the soil solution.

With regard to the lack of equivalence between the base absorbed and that replaced, when a salt acts on an acid soil, it is obvious from the above that this must be so unless the change in hydrogen ion concentration is also taken into account. Exact equivalence in the exchange of metallic cations can be expected only when the hydrogen ion concentration of the salt solution used is the same as that of the soil suspension. In all other cases there will also be an exchange of hydrogen ions. If the solution acting on the soil is more acid than the soil suspension, there will be more base released than is absorbed, while if the original solution is less acid, less base will be released than absorbed; the excess or deficit in either case

will correspond to the absorption of hydrogen ions by, or their replacement from, the absorptive material, i.e., to the decrease or increase in the titratable acidity of the liquid. This is well brought out by the recent work of *Bradfield*.

It remains to examine two special aspects of the views held by *Kappen*, namely (1) the presence of aluminium in the liquid on treatment of an acid mineral soil by a neutral salt, and (2) the supposed absorption of the hydroxyl ion by the soil absorptive material.

With regard to the aluminium question, *Kappen* rejects the view that the soluble aluminium appears as a result of a secondary reaction. According to this view, the increased acidity resulting from the displacement of hydrogen ions from the absorptive material then dissolves alumina from the alumino-silicic complex. *Kappen* describes experiments which show that there is no indication of an initial rise in the hydrogen ion concentration followed by a fall as the aluminium comes into solution. It may however be pointed out that, whether or not such a change in hydrogen ion concentration could be expected to be detectable, there is no real need to look upon the appearance of aluminium in solution as a secondary occurrence in the above sense, even on the acidoid, replaceable hydrogen hypothesis. *Gedroiz* has shown that the alumino-silicic complex of the soil shows an increasing tendency to decompose into its constituent oxides, as its state of saturation decreases. It is therefore reasonable to suppose that there is in the liquid phase in contact with the soil absorptive material, at any given degree of unsaturation of the latter, an equilibrium concentration not only of hydrogen ions but also of aluminium hydroxide, and that both these concentrations increase together. There would be, in fact, a definite relation between the hydrogen ion and the aluminium hydroxide concentration of the solution. If this relation is disturbed by the replacement of hydrogen ions from the complex, with a consequent increase in the hydrogen ion concentration of the liquid, it will be immediately readjusted by the further decomposition of the alumino-silicic complex and an increase in the aluminium hydroxide concentration of the solution. Hydrogen ion and aluminium hydroxide would in fact pass into the solution together. This really amounts to saying that the time lag in the above postulated secondary reaction would be non-existent or too small to be detected.

One must grant the possibility that aluminium may also exist in the alumino-silicic complex in the cationic, exchangeable condition in highly unsaturated soils, and that it may appear in the solution as the result of cationic exchange, but as shown above there is no real need to assume that this process is an essential factor in the development of acidity in the action of a neutral salt on the soil. Perhaps the most powerful argument against such an assumption is the fact that humic substances devoid of aluminium also give rise to acidity when treated with neutral salts. There are good grounds for looking upon the humic part of the absorptive material of the soil as possessing a similar acidoid character to the mineral part. Why should it therefore be necessary to regard aluminium as an essential factor in the one case when it cannot be concerned in the other?

The other point on which stress is laid by *Kappen* is the role of hydroxyl ion absorption. Hydroxyl ion absorption has been assumed by *Mattson* in order to explain some very striking results obtained in the flocculation of clay suspensions by neutral salts and by alkaline liquids. It must be admitted that so far this hypothesis appears to be the one most readily capable of explaining the data obtained by *Mattson*. It must however be questioned whether there is any direct evidence for such a type of absorption in the soil. The balance of evidence on the absorption of other anions by the soil is almost overwhelmingly against the occurrence of such absorption. As far as the action of neutral salts on acid soils is concerned, it is, in the writer's opinion, unnecessary to assume that hydroxyl ion plays any part. The explanation of *Kappen* in which such absorption is invoked is complicated, and as such less preferable than the far simpler one in which the presence of exchangeable hydrogen ions in an acidoid complex is postulated. In this connection it is worthy of note that *Michaelis*, who developed the idea of hydroxyl ion absorption in his book, "Die Wasserstoffionen-Konzentration", makes no reference whatever to the possibility of such absorption in his recent book "The Effects of Ions in Colloidal Systems". However, he lays considerable stress on the important part played by the hydrogen ion in such systems. Indeed, his views on the nature of acidoids necessitate the idea of the presence of exchangeable hydrogen ions in such materials. To quote his own words "If such a colloidal acid [acidoid] is dissolved not in pure water but in an aqueous solu-

tion of electrolytes, according to the conditions an exchange of hydrogen ions and of other metal ions may take place".

The views put forward by the writer in this paper are largely based on those held by *Gedroiz*, *Hissink*, *Ramann*, and *Bradfield*. The conception of the absorbing complex of the soil as consisting of an insoluble colloidal acid, or acidoid, which is associated with surface-active hydrogen and basic cations, is one that brings into line the great majority of known physico-chemical properties of the soil. Although much further work is needed in many directions, especially with regard to the two disputed subjects of exchangeable aluminum and hydroxyl ion absorption, this conception offers at present the simplest and most consistent explanation of the phenomena of soil acidity and is preferable to one involving complicated assumptions. In the writer's opinion all soil acidity is essentially of one kind.

ÜBER ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN DER BODEN- AZIDITÄT UND DER PHYSIOLOGISCH-SAUREN REAKTION DER DÜNGEMITTEL

von

Prof. Dr. H. Kappen, Bonn-Poppelsdorf, Deutschland.

Zwischen der Bodenazidität und der physiologisch-sauren Reaktion gewisser Düngemittel können nach zwei verschiedenen Richtungen hin Beziehungen bestehen. Einmal kann durch die einseitige Anwendung dieser Düngemittel auf unseren Ackerböden die Bodenazidität Entstehung nehmen, andererseits kann auf bereits versauerten Böden der Schaden, den die Bodenazidität als solche an den Kulturpflanzen hervorruft, durch die Verwendung von physiologisch-sauren Düngemitteln verstärkt werden. Experimentelle Untersuchungen zu diesen Fragen sind bisher kaum durchgeführt worden. Deshalb wurden die im folgende kurz geschilderten Versuche angestellt.

A. Entstehung der Bodenazidität durch die Anwendung physiologisch-saurer Düngemittel.

Um die Veränderungen des Bodens unter der Einwirkung wachsender Pflanzen bei der Düngung mit Düngemitteln verschiedener physiologischer Reaktion sicher erfassen zu können, wurde in ähnlicher Weise wie bei Neubauerversuchen eine kleine Bodenmenge und eine grosse Anzahl von Pflanzen benutzt, nämlich 500 g Boden und 100 Hafer- oder Roggenpflanzen. Nach dreiwöchentlicher Vegetation wurden die Pflanzen von den Gefässen entfernt; ein Teil des Bodens wurde zur Untersuchung abgezweigt, der Rest wieder neubepflanzt; im ganzen wurde das fünfmal wiederholt. Bei einer Versuchsreihe dieser Art wurde gar keine Düngung angewendet, bei einer zweiten

wurde mit einer physiologisch-sauren Düngerkombination (Ammonsulfat, Kalisalz und Superphosphat) gedüngt, in einer dritten mit einer alkalischen Düngerkombination (Thomasmehl, Natronsalpeter und Kalisalz). In den abgezweigten Bodenproben wurden nach der Chinhydronmethode in Aufschlämmungen in Wasser die Wasserstoffzahlen bestimmt und ausserdem die hydrolytische und die Austauschazidität.

Diese Versuche zeigten nun, dass das Pflanzenwachstum allein nicht imstande war, den Reaktionszustand des Bodens trotz fünfmaliger Bepflanzung zu verändern, die alkalische Düngerkombination brachte eine geringe Verschiebung nach der alkalischen Seite zuwege, die saure Düngerkombination änderte den Reaktionszustand des Bodens dagegen von Grund auf. Die hydrolytische Azidität stieg von 0,9 ccm 1/10 n-Natronlauge auf 4,6 beim Roggen und auf 5,4 ccm beim Hafer, die pH-Werte von 7,42 auf 5,91 beim Roggen und auf 5,40 beim Hafer.

Die Versuche beweisen somit zum ersten Mal deutlich und klar, dass die Verwendung physiologisch-saurer Düngerkombinationen die Versauerung der Kulturböden im Gefolge hat. Es kann daher auch nicht daran gezweifelt werden, dass die heute in steigendem Masse zur Beobachtung gelangende Bodenazidität auf landwirtschaftlich benutzten Böden der einseitigen Verwendung solcher physiologisch-sauren Düngemittel zur Last gelegt werden muss.

B. Verstärkung der schädlichen Wirkungen der Bodenazidität durch die physiologische Azidität der Düngersalze.

Dieser Zusammenhang zwischen Bodenazidität und physiologisch-sauren Düngern konnte nur geklärt werden durch eine eingehende Untersuchung des Neutralisationsvermögens der sauren Böden. Der Reihe nach wurde hier versucht zum Ziele zu gelangen mit Hilfe der elektrometrischen Titration des Bodens mit Säure, ferner durch Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der der Boden seine puffernde Wirkung ausübt. Auch die Methode von *Jensen* zur Bestimmung der Pufferfläche und der Pufferzahl wurde herangezogen. Keine dieser Methoden aber war imstande, einen wirklichen Einblick in das Neutralisationsvermögen zu liefern, das ein Boden der aus physiologisch-sauren Düngern freiwerdenden Säure entgegenzusetzen vermag.

Wohl gelingt es mit den angegebenen Untersuchungsmethoden einen allgemeinen Eindruck von der Verschiedenartigkeit der Neutralisationskraft verschiedener Böden zu erhalten, Unterlagen zu einer quantitativen Beurteilung liefern alle zur Bestimmung von Wasserstoffzahlen, also zur Bestimmung der aktuellen Azidität führenden Methoden aber nicht. Es liefern diese Methoden aber auch, worauf besonders hingewiesen sei, keine Werte von pflanzenphysiologischer Bedeutung. Denn wenn sich nach der Methode etwa von *Jensen* herausstellt, dass nach einem bestimmten Säurezusatz eine bestimmte Wasserstoffzahl in der Aufschlämmung vorhanden ist, so bedeutet diese Zahl nicht etwa die Wasserstoffzahl, die dem Boden nach dieser Säurebehandlung eigentümlich ist, sondern die Wasserstoffzahl, die die verwendete Säure nach Einwirkung des Bodens besitzt. Der Boden selbst hat nach dem Auswaschen der überschüssigen Säure und der bei der Säurebehandlung entstandenen Elektrolyte — ein Vorgang, der sich ja auch unter natürlichen Verhältnissen einstellt — eine Wasserstoffzahl, die von der bei der Methode gemessenen durchaus verschieden ist.

Als einzig brauchbar zur Erreichung des angestrebten Zieles erwies sich die Bestimmung der *absoluten Neutralisationskraft* des Bodens, worunter wir diejenige Säuremenge verstehen, die ein Boden noch durch Bildung von echten Neutralsalzen zum wirklichen Verschwinden bringen kann. Diese absolute Neutralisationskraft kann man in verschiedener Weise bestimmen, am einfachsten so, dass man zu 100 g Boden steigende Menge von Säure hinzufügt, nach einigem Stehen den Boden mit Wasser ausschüttelt und im erhaltenen Filtrat die noch vorhandenen Säure durch die Titration bestimmt.

Aus solchen Versuchen wurde nun erschlossen, dass auch stark austauschsaure Böden noch über eine Menge neutralisierender Erdalkalien und Alkalien verfügen, die dazu hinreicht, die aus selbst sehr grossen Düngemittelgaben freiwerdenden Säuren fast vollständig zu neutralisieren. Es ist daher auch unmöglich, dem Freiwerden der Säuren aus den physiologisch-sauren Salzen allein den Schaden zuzuschreiben, den unsere Kulturpflanzen bei der Benutzung dieser Düngemittel auf sauren Böden erfahren. Der Zusammenhang zwischen Bodenazidität und physiologische Reaktion der Düngemittel in dieser Richtung ist nur in der Möglichkeit zu erblicken, dass auf stark austauschsauren, also sehr weitgehend an Basen verarmten Böden, sich zum Scha-

den, den die Bodenazidität an sich schon im Gefolge hat, noch eine Steigerung durch die physiologische Reaktion der Düngemittel hinzustellen. Die Hauptursache der Pflanzenschädigung auf sauren Böden ist in ihrem Aziditätszustande selbst zu suchen und nicht in der Auswirkung der physiologischen Reaktion der verwendeten Düngemittel.

1111

1939

Internationale Bodenkundliche (Pedologische) Gesellschaft.

Ich habe die Ehre, den Empfang Ihrer Geldsendung von f 7.50 (holländische Gulden) als Beitrag für das Jahr 1939 zu bestätigen.

International Society of Soil Science (Pedology).

I have the honour to acknowledge the receipt of f 7.50 (Dutch guilders) being your subscription for 1939.

Association Internationale de la Science du Sol (Pédologie).

J'ai l'honneur de vous accuser réception de votre envoi de
f 7.50 (florins hollandais) pour la cotisation de 1939.

Der Generalsekretär:

General-Secretary:

Le secrétaire-général:

Springtime.

GRONINGEN (HOLLAND)
VERLENGDE OOSTERWEG 122