

PRO 2

34.03

ТРУДЫ ВТОРОЙ КОМИССИИ  
МЕЖДУНАРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ  
ПОЧВОВЕДОВ

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

TRANSACTIONS OF THE SECOND COM-  
MISSION OF THE INTERNATIONAL  
SOCIETY OF SOIL SCIENCE

VERHANDLUNGEN DER ZWEITEN KOMMIS-  
SION DER INTERNATIONALEN BODENKUND-  
LICHEN GESELLSCHAFT

RENDICONTI DELLA SECONDA COMMISSIONE  
DELLA SOCIETA' INTERNAZIONALE DELLA  
SCIENZA DEL SUOLO

COMUNICACIONES DE LA SEGUNDA COMI-  
SION DE LA SOCIEDAD INTERNATIONAL  
DE LA CIENCIA DEL SUELO

# BODENCHEMIE in der UdSSR

Redigiert von  
Prof. I. N. Antipov-Karataev und Prof. A. A. Yarilov

SOWJET SEKTION  
MOSKAU, UDSSR  
1934

|            |     |
|------------|-----|
| TOM . . .  | A,1 |
| VOLUME .   | A,1 |
| BAND . . . | A,1 |

1SN 1072

БОДНЯЧЕНІ  
С. С. ІІІ

1881

1881

1881

1881

## IN H A L T

|  | Seite |
|--|-------|
| <i>Vorwort . . . . .</i>   | 5     |
| <i>K. K. Gedroiz.—Der adsorbierende Bodenkomplex als Kolloidteil des Bodens und sein Verhältnis zu Pflanzen . . . . .</i>  | 7     |
| <i>A. Th. Tjulin.—Einige Bemerkungen zu den Thesen von Prof. K. K. Gedroiz</i>   | 13    |
| <i>B. P. Nikolsky.—Die Austauschadsorption von Kationen in Böden . .</i>   | 23    |
| <i>E. N. Gapon.—Austauschfraktion des Bodens . . . . .</i>   | 35    |
| <i>S. S. Jarussov und O. I. Dmitrienko.—Zur Frage der Beweglichkeit der adsorptiv gebundenen Kationen im Boden . . . . .</i>   | 49    |
| <i>J. N. Antipov-Karataev, A. P. Wischnjakow und W. G. Sotschewanov.—Die Bindung der Anionen und des Kalziums durch Böden und ihre Komponenten bei verschiedenen pH-Werten . . . . .</i> | 73    |
| <i>M. M. Goldin.—Zur Frage der Methodik der Bestimmung der Adsorptionskapazität der Böden . . . . .</i>  | 112   |

111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
999  
1000

## VORWORT

Die Aufgaben, welche der Bodenkunde in der UdSSR gestellt werden, werden immer komplizierter und nehmen ein gigantisches Ausmass an. Die Chemisierung vieler Millionen Hektar der Sowjetfelder, die Irrigierung vieler Millionen Hektar im Transwolgagebiet, in Mittelasien, im Kaukasus und in den anderen weiten Gebieten unserer Union zur Bekämpfung der Hauptplage der Landwirtschaft dieser Rayons—der Dürre; die Meliorierung der Areale des Nordens in Verbindung mit der „Vernördlichung“ der Landwirtschaft; der in kolossalem Ausmass ausgeführte Bau von Verkehrsstrassen im Zusammenhang mit der Automobilisierung des Landes usw.,—alles erfordert von der Sowjetbodenkunde eine schnelle Umstellung mit neuen Untersuchungsverfahren und Methoden, welche die jüngsten theoretischen und praktischen Errungenschaften der Physik und Chemie unserer Tage in der Praxis der Landwirtschaft auszunützen vermögen.

Wenn man noch vor ein Paar Jahren im Auslande von der russischen Bodenkunde als von einer reinen „Profilbodenkunde“, einer naturgeschichtlichen, geographischen Disziplin sprechen konnte, so wurde es nach den glänzenden Arbeiten des verstorbenen Mitglieds der Akademie der Wissenschaften Prof. Dr. K. K. Gedroiz, die in den letzten Jahren in einem weiten Kreise ausländischer Bodenkundler und Agrikulturchemiker eine Anerkennung und weite Verbreitung gefunden haben, jederman klar, dass unsere Bodenkunde ausser ihrer „weiten“ Errungenschaften auch noch ihre bedeutende „Tiefen“ besitzt.

Die Praxis des sozialistischen Aufbaus hat auch die tiefgreifende Theorie zu ihrem Dienste herangezogen.

Allerorts auf den weitausgedehnten Flächen der Union sind im System der Akademie der Wissenschaften, der Universitäten und der Lenin-Akademie der Landwirtschaft neue wissenschaftliche experimentelle Forschungszentren in der Form bodenkundlich-physikalischer, physikalisch-chemischer, kolloidchemischer Institute und Laboratorien entstanden.

Auf der gegenwärtigen Entwicklungsstufe ihrer Arbeit beschäftigt sich die experimentelle Sowjetbodenkunde, natürlich, mit der Entwicklung, Vertiefung und der Anwendungsmöglichkeit der fundamentalen Lehre Gedroiz's von dem adsorbierenden Bodenkomplex in der Praxis des Aufbaus der Landwirtschaft. In vorliegendem Bande stehen an erster Stelle die von K. K. Gedroiz für die Sechste Mendelejewsche

Chemiker-Konferenz zusammengefassten Thesen mit einigen Bemerkungen von Prof. Dr. A. Tjulin.

In den letzten zwei Jahren wurden bei uns in intensivster Weise die Fragen nach den quantitativen Gesetzmäßigkeiten bei der Austauschadsorption der Kationen des Bodens durchgearbeitet, die diesbezüglichen umfangreichen experimentellen Materialien revidiert und die vorhandenen empirischen Formeln und Gleichungen kritisch gesichtet. Die neuesten Resultate dieser Arbeit sind in den in diesem Bande veröffentlichten Vorträgen der Konferenz der II. Kommission der Sowjetsektion der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft in Moskau, 1933, von B. P. Nikolsky (Austauschadsorption der Kationen im Boden), E. N. Gapon (Austauschkationen des Bodens) und S. S. Jarussow und O. I. Dmitrienko (Zur Frage der Beweglichkeit der adsorbierten Kationen im Boden) wiedergegeben.

Das zweite Moment auf welches das Augenmerk unserer Forscher gerichtet ist, ist die Art der Abhängigkeit der Adsorption der Anionen und Kationen durch die Böden von den Bedingungen des Mediums. Dieser Frage ist in unserem Bande der Vortrag von I. N. Antipov-Karataev, A. P. Wischnjakov und W. G. Sotschewanov gewidmet.

Grosses Interesse erregten in der Sowjetunion in der letzter Zeit die Fragen nach der Untersuchungsmethodik der aktuellsten Eigenschaften des Bodens, insbesondere die Einbürgerung der neuesten physikalisch-chemischen Methoden in die Praxis. Wir können hier selbstverständlich nicht den Leser mit der Aufzählung der auf dem Gebiete der bodenkundlich-methodischen Untersuchungen in der Union ausgeführten Arbeiten belästigen. Nur einer aus der Reihe solcher methodischer Vorträge — der von Prof. M. M. Godlin erscheint daher in unserem Bande.

Folgende Aufgaben des Gebietes der bodenkundlichen Forschungsarbeit stehen für die nächste Zeit auf unserem Programm:

- 1) theoretische und experimentelle Arbeiten auf dem Gebiete der Adsorption sowohl der Kationen als auch der Anionen in Verbindung mit der Chemisierung unserer Felder;
- 2) Erforschung der quantitativen und qualitativen Eigentümlichkeiten des adsorbierenden Komplexes in verschiedenen Bodenarten und die Methoden zu ihrer Veränderung;
- 3) Studium der Dynamik der Bodenlösung in Verbindung mit der Ernährung der Pflanze;
- 4) Ausarbeitung neuer Methoden zur Verbesserung und Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Böden zwecks Hebung ihrer Ertragsergiebigkeit;
- 5) Ausarbeitung der Methodik der Bodenuntersuchung.

Die Übersetzungen der Vorträge sind von S. W. Moro.

emer-  
Weise-  
uschi-  
ezüg-  
l die  
chtet.  
Bande  
wjet-  
skau,  
n in  
S. S.  
hkeit

scher  
onen  
ums.  
ov-  
novo

Zeit  
chaf-  
sch-  
llich  
den-  
irten  
cher  
rem

ags-  
der  
ung

iten  
die

der

ang  
ing

## DER ADSORBIERENDE BODENKOMPLEX ALS KOLLOID TEIL DES BODENS UND SEIN VERHÄLTNIS ZU PFLANZEN

K. K. GEDROIZ

Die Lehre von dem adsorbierenden Bodenkomplex und die mit ihm verbundene Lehre von der Adsorptionsfähigkeit des Bodens begannen erst seit dem Jahre 1910 sich in der Form zu entwickeln, wie sie heute verstanden werden; sie bekamen die Form eines allgemeinen Systems erst ungefähr vor zehn Jahren (Erste Ausgabe der „Lehre von der Adsorptionsfähigkeit des Bodens“—1922, erste Ausgabe des „Adsorbierenden Bodenkomplexes“—1925). Alles was auf dem Gebiete der Erforschung der Beziehungen zwischen dem adsorbierenden Komplex des Bodens und den Pflanzen bis jetzt erreicht ist, wurde in den allerletzten Jahren geschaffen.

Die allgemeinen Hauptschlüsse, die aus dem gegenwärtigen Stande der Lehre von dem adsorbierenden Bodenkomplex und der Adsorptionsfähigkeit des Bodens entspringen, können folgenderweise kurz zusammengefasst werden<sup>1</sup>.

1. Der hohe Dispersitätsgrad der Kolloidfraktion des Bodens und die dadurch bedingte stark ausgeprägte Oberfläche dieser Fraktion und die eigenartige Textur des Kolloidteils—der Myzelle (G. Wiegner, S. Mattson) verleihen diesem Bodenteil die ihm eigentümlichen Eigenschaften, welche in der Benennung—„adsorbierender Bodenkomplex“ ausgedrückt werden, die ich diesem Bodenteil gegeben habe.

2. Dieser Teil des Bodens kann in zweierlei Weisen entstehen: durch Dispersion (Zerkleinerung der Bodenmineralien bis zu den Dimensionen von Kolloiden unter der Einwirkung von Verwitterungsagentien) und durch Kondensation (synthetische Bildung komplizierter Adsorptionskomplexe aus molekularen Verwitterungsprodukten). In verschiedenen Typen der Bodenbildung sind entweder die eine oder die andere dieser Kolloibildungstypen vorwiegend, oder aber sind beide Typen gleichzeitig vorhanden.

3. Die wesentliche Eigentümlichkeit der Kolloidfraktion des Bodens, durch die sie sich von den anderen Fraktionen unterscheidet und die

---

<sup>1</sup> Diese Thesen wurden von K. Gedroiz kurz vor seinem Tode zusammengefasst; sie waren für die VI Mendelejewsche Konferenz bestimmt.

ihr den Namen „adsorbierender Bodenkomplex“ verschafft hat, ist die Tatsache, dass in ihr fast ausschliesslich alle Arten der Adsorptionsfähigkeit konzentriert sind, darunter auch die am meisten erforschte und praktisch wichtigste—die Austauschadsorptionsfähigkeit. Es ist experimentell bewiesen worden, dass in den anderen gröberen mechanischen Bodenfraktionen die Austauschfähigkeit fast gar nicht zu bemerken ist.

4. Der Anionenteil des adsorbierenden Bodenkomplexes und die Reaktionen zwischen diesem und den Salzen der Anionen sind nur wenig untersucht. Im Gegensatz hierzu sind sowohl der Kationenteil des Adsorptionskomplexes und zwar jene Kationen, die auf der Oberfläche seiner Teilchen sich befinden und daher austauschfähig sind („austauschfähige Kationen“), als auch die Reaktionen zwischen dem adsorbierendem Bodenkomplex und den Kationen der Salze voll und systematisch erforscht worden: über die Grundgesetze des Austausches zwischen den Kationen des Bodens und der Salzlösungen ist bereits Klarheit vorhanden.

5. Infolge der chemischen Zusammensetzung der bodeinbildenden Gesteine und der Bedingung der Bodenbildung auf der Erdoberfläche werden in dem adsorbierenden Bodenkomplex in der Reihe der „hauptsächlichsten“ austauschfähigen Kationen gewöhnlich nur folgende vier Metalle gefunden: Ca, Mg, H, Na (nach der Häufigkeit ihres Vorkommens in Böden geordnet); alle übrigen Metalle, darunter auch ein so wichtiges Element wie das Kalium, nehmen im adsorbierenden Bodenkomplex eine „untergeordnete“ Stellung ein; sie sind im Adsorptionskomplex in austauschfähigem Zustande vorhanden, doch in der Regel in ausserordentlich kleinen, schwer zu bestimmenden Mengen.

6. Die Menge der im Adsorptionskomplex des Bodens vorhandener der oder jener „Hauptaustauschkationen“ hängt von dem Muttergestein und den äusseren Bodenbildungsfaktoren ab. Daher entspricht jedem Bodenbildungstypus ein bestimmter Gehalt an austauschfähigen Kationen. Dieser Kationenbestand bildet das Grundmerkmal der genetischen Bodenklassifikation.

7. Alle Eigenschaften des Bodens—die physikalischen, chemischen und biologischen—stehen in engem Zusammenhang mit dem Bestande der austauschfähigen Kationen des adsorbierenden Bodenkomplexes, dem Sättigungskoeffizienten jedes einzelnen dieser Kationen und der Gesamtaustauschkapazität des Bodens. Die Wasser-, Luft-, Nährstoff- und Sanitätsverhältnisse des Bodens, die eine wesentliche Rolle im Leben der Pflanze spielen, sind unmittelbar abhängig von der Grösse des adsorbierenden Bodenkomplexes und dessen Bestände an austauschfähigen Kationen.

8. Die Zusammensetzung der Bodenlösung, in welcher die Pflanzenwurzeln leben, und aus der sie fast alle zu ihrem Leben nötigen Elemente schöpfen, ist ein getreues Bild des adsorbierenden Bodenkomplexes und der Zusammensetzung seiner austauschfähigen Kationen; deshalb ist die zwischen den Pflanzen und dem adsorbierenden Bodenkomplex und insbesondere, seinen austauschfähigen Kationen

bestehende enge Beziehung wohl verständlich. Die Produktivität des Bodens im Sinne der Ausnutzung der Nährstoffe, durch die Pflanzen sowohl der Nährstoffe, die im Boden ursprünglich vorhanden sind, als auch der durch Düngung zugeführten ist abhängig vom adsorbierenden Komplex des Bodens und besonders von dessen austauschfähigen Kationen.

9. In der Reihe der in den Böden ursprünglich vorhandenen austauschfähigen Kationen (Ca, Mg, H und Na) und einer grossen Zahl anderer Kationen, die von mir untersucht wurden ( $\text{NH}_4^+$ , K, Sr, Cd, Ba, Mn,  $\text{Fe}^{++}$ , Co, Ni, Cu, Al,  $\text{Fe}^{+++}$ ) nimmt das Kalzium eine ganz besondere Stellung ein hinsichtlich der von ihm auf die Vegetation (und allem Anscheine nach auch auf die Mikroflora) ausgeübten Wirkung. Kalzium ist das einzige Kation das bei der vollen Sättigung der Austauschkapazität im Boden günstige Bedingungen für die Pflanzenentwicklung zu schaffen vermag. Das dem Kalzium in chemischer Beziehung sehr ähnliche Strontium steht ihm in dieser Hinsicht nahe, denn auf Böden die mit einem der 14 übrigen obengenannten Kationen völlig gesättigt sind, kommen die Pflanzen entweder ganz um, oder sie entwickeln sich bedeutend schlechter als auf dem Boden, der mit Kalzium allein gesättigt ist.

10. Hingegen liefert der Boden, der nur mit Kalzium allein gesättigt ist noch längst nicht den Höchstertrag, sogar wenn Nährstoffe im Überschusse vorhanden sind. Die Erträge können in beträchtlichem Masse gesteigert werden durch Einführung einer Reihe anderer Kationen in den adsorbierenden Bodenkomplex und durch Veränderung des Mengenverhältnisses der im Boden bereits vorhandenen austauschfähigen Kationen.

11. Unmittelbare Versuche weisen auf den grossen Einfluss hin, den das Mengenverhältnis des austauschfähigen Kalziums zum austauschfähigen Magnesium auf die Höhe des Ertrages hat; das optimale Ca:Mg-Verhältnis ist für die verschiedenen Pflanzen verschieden und hängt offenbar von der Grösse der Austauschkapazität des gegebenen Bodens und von der Gegenwart anderer Kationen in seinem adsorbierenden Komplexe ab. Die ungünstige Wirkung der überschüssigen Kalkung, die manchmal zur gänzlichen Vernichtung der Erträge der Pflanzen, die für das Ca:Mg-Verhältnis empfindlich sind (z. B. Flachs, Kartoffeln, Senf u. a.), führt, erklärt sich dadurch, dass sich dabei ein ungünstiges (zu hohes) Verhältnis dieser Stoffe einstellt. Die weitere Durcharbeitung dieser Frage wird uns die Möglichkeit geben, in die Praxis der Kalkung solche Sorten von Dolomiten und dolomitisierten Kalksteinen einzuführen, dass bei deren Anwendung die Gefahr der schädlichen Folgen der überschüssigen Kalkung nicht mehr vorhanden sein wird.

12. Die bereits vorhandenen experimentellen Angaben weisen darauf hin, dass außer dem Magnesium, als austauschfähigem Kation, noch eine Reihe anderer Kationen, die im adsorbierenden Bodenkomplex in austauschfähigem Zustande vorhanden sind, die Produktivität des Bodens merklich zu steigern vermögen. Nur muss zur Ermittlung

der günstigsten Wirkung die Konzentration des austauschfähigen Magnesiums im Boden ziemlich gross sein (man kann als erste Annäherung hierfür die Durchschnittskonzentration des austauschfähigen Magnesiums im Tschernosem annehmen, d. h. zirka 20—40 Magnesiumeinheiten auf 100 Einheiten des austauschfähigen Kalziums), während die Konzentration der übrigen austauschfähigen Kationen die von den Pflanzen benötigt werden in der Regel nur sehr klein zu sein braucht, manchmal sogar minimal. Unter diesen „ergänzenden“ austauschfähigen Kationen müssen wir zwei Arten unterscheiden und zwar:

a) die einen (gewöhnlich solche die auch in sehr kleinen Mengen auf die Pflanzen stark vergiftend wirken) wirken stimulierend auf das Pflanzenwachstum ein, wenn sie im adsorbierenden Bodenkomplex sei es auch in den winzigsten Mengen vorhanden sind; in noch gänzlich unerforschter Weise verbessern sie die allgemeinen Lebensverhältnisse der Pflanze, indem sie eine bessere Ausnutzung der im Boden vorhandenen oder in diesen mit den Düngemitteln eingetragenen den Pflanzen zugänglichen Nährstoffe bewirken. Eine solche stimulierende Fähigkeit haben wir bis jetzt bei folgenden Metallen entdeckt, die in den adsorbierenden Bodenkomplex als austauschfähige Kationen künstlich eingeführt worden sind: Mg, Cd, Sr, Ba, Co, Mn, Ni und Al.

b) die anderen Metalle, die in den adsorbierenden Bodenkomplex eingeführt wurden, sind fähig die Tätigkeit des Bodens zu steigern in der Hinsicht der Überführung seiner Verbindungen in einen Zustand, in dem sie den Pflanzen und den Mikroorganismen zugänglich werden. Dies sind jene austauschfähigen Kationen, welche den adsorbierenden Bodenkomplex zu zerstäuben, die Mikrostruktur des Bodens zu zerstören und die Kolloidalität des Bodens zu steigern vermögen, d. h. es sind leichte einwertige Metalle: Li, Na, K, NH<sub>4</sub> und H (nach Abnahme der genannten Fähigkeit geordnet). Alle diese Kationen sind nicht nur schädlich für die Pflanze, wenn ihre Konzentration im Boden eine bestimmte Grösse übersteigt, sondern sie vernichten diese ganz und gar. Böden die in solchen Mengen das austauschfähige Natrium (alkalische Böden) oder den austauschfähigen Wasserstoff (podsolige Böden und Laterite) führen, erfordern eine Mellorisierung zwecks Ersetzung dieser Kationen durch Kalzium (Einführung von Gips in die Alkaliböden und Kalkung der podsoligen Böden). Doch wenn diese Kationen in kleinen Mengen im Boden vorhanden sind, fügen sie den Pflanzen noch keinen merklichen Schaden zu, sondern verstärken die zerstübende und auflösende Wirkung des Wassers und fördern dadurch den Übergang der den Pflanzen unzugänglichen stickstoffhaltigen und phosphorsauren Verbindungen des Bodens in eine Pflanzen zugängliche Form.

13. Die enge Abhängigkeit der Pflanzenentwicklung von dem Gehalt der Nährlösung an „nahrhaften“ und an verschiedenen „nicht nahrhaften“ Elementen, deren Konzentration und den Verhältnissen zwischen diesen Konzentrationen einerseits, und der enge Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Bodenlösung und dem adsorbierenden Bodenkomplex, seinen austauschfähigen Kationen in erster Linie, anderseits—dies alles spricht mit Bestimmtheit dafür, dass man

mittels der Chemisierung der Landwirtschaft nicht nur die Ernteerträge mit allen nötigen Nährlementen (Stickstoff, Phosphor, Kali) versorgen, sondern auch die Zusammensetzung der austauschfähigen Kationen im adsorbierenden Bodenkomplex verändern (Einführung gewünschter Kationen in den adsorbierenden Bodenkomplex durch Behandlung des Bodens mit Salzen dieser Kationen) und solche Verhältnisse schaffen kann, dass sowohl der Ertrag des Bodens vergrössert als auch der eingetragene Dünger durch die Hauptkultur der Fruchtfolge am vollständigsten ausgenutzt wird.

14. Die engste Abhängigkeit, die wohl nicht zu bezweifeln ist, der Bodenfruchtbarkeit von den Eigenschaften seines adsorbierenden Komplexes und der Zusammensetzung seiner austauschfähigen Kationen, erfordert, wenn man die Bodenergiebigkeit in der erwünschten Richtung beeinflussen will, vor allem eine allseitige Untersuchung der Wirkung, welche die künstlichen Düngemittel auf den adsorbierenden Bodenkomplex haben. Durch die Einführung von Düngern, Kalk und Gips in den Boden und überhaupt durch jede Beeinflussung des Bodens mittels beliebiger aktiver Stoffe werden im adsorbierenden Bodenkomplex und besonders im Bestande seiner austauschfähigen Kationen Umwandlungen hervorgerufen. Je intensiver eine solche Einwirkung ist, umso tiefgreifender werden selbstverständlich auch die von ihr herbeigeführten Umwandlungen sein. Jede im adsorbierenden Bodenkomplex vorsch gehende Umwandlung muss sich aber früher oder später in der oder jener Form, positiv oder negativ an der auf dem Boden wachsenden Pflanze und der Bodenfruchtbarkeit bemerkbar machen.

Um zu zeigen, wie stark sich die Zusammensetzung der austauschfähigen Kationen im Boden unter dem Einfluss der Kalkung verändern und in welchem Ausmaße dies die Bodenfruchtbarkeit beeinflussen kann, will ich einige Angaben aus meinen Versuchen anführen:

Stark saurer, torfiger Horizont A<sub>1</sub>, im adsorbierenden Komplex sind vorhanden (je 100 g Boden): austauschfähiger H—30,8, austauschfähiges Ca—12,6; austauschfähiges Mg—3,6; die gesamte hydrolytische Azidität beträgt 58,8 Milliäquiv.

Der Flachsertrag auf diesem Boden erreicht pro Gefäß die Grösse von 0,12 g Samen und 5,6 g Stroh.

Der Boden erlitt im Laufe der Versuche folgende Veränderungen:

a) Die Zugabe von 50 Milliäquiv.  $\text{CaCO}_3$  je 100 g Boden ergab einen Boden mit 62,6 Milliäquiv. austauschfähigen Kalziums, 3,6 austauschfähigen Magnesiums und 18,8 Milliäquiv. hydrolytischer Azidität.

Der Flachsertrag war 15 g Samen und 22 g Stroh.

b) Die Zugabe von 100 Milliäquiv.  $\text{CaCO}_3$  ergab einen Boden mit 71,4 Milliäquiv. austauschfähigen Kalziums, 3,6 Milliäquiv. austauschfähigen Magnesiums und 41,2 Milliäquiv.  $\text{CaCO}_3$ .

Der Flachsertrag fiel dabei auf 3,8 g Samen und 10,8 g Stroh.

c) Bei der Zugabe von 20 Milliäquiv.  $\text{MgCO}_3$  wurde ein Boden erhalten, der folgendes enthielt: 12,6 Milliäquiv. austauschfähigen

Kalziums, 23,6 austauschfähigen Magnesiums, 10,8 austauschfähigen Wasserstoff und 38,8 hydrolytischer Azidität.

Der Flachsertrag betrug diesmal nur 0,2 g Samen und 1,8 g Stroh.

d) Ausser den 20 Milliäquiv.  $MgCO_3$  erhielt der Boden noch 10 Milliäquiv.  $CaCO_3$ ; ein solcher Boden enthielt: 22,6 Milliäquiv. austauschfähigen Kalziums; 23,6 Milliäquiv. Mg, keine Austauschazidität und 38,8 hydrolyt. Azidität.

Der Flachsertrag stieg nach dieser Behandlung des Bodens auf 10,6 g Samen und 25,4 g Stroh.

gen  
3 g  
10  
tiv.  
ität  
auf

## EINIGE BEMERKUNGEN ZU DEN THESEN VON Prof. K. K. GEDROIZ

A. Th. TJULIN

Prof. Dr. K. K. Gedroiz hat seine Thesen für die Sechste Mendelejewsche Zusammenkunft der Chemiker unter Voraussetzung zusammengefasst, dass den Hörern und Lesern seine zahlreichen Arbeiten wohl bekannt sind. Nur ein kleiner Teil seiner Arbeiten ist aber in fremde Sprachen übersetzt worden, daher erscheint es der Sowjet Sektion der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft wohl zweckmässig der Übersetzung der obenerwähnten Thesen einige Kommentare beizufügen. Die Zusammenfassung dieser Erläuterungen wurde dem Verfasser dieser Zeilen anvertraut. Ich konnte mich bei der Ausführung der Arbeit selbstverständlich nicht gänzlich von meiner subjektiven Auffassung Gedroiz's Anschauungen befreien und habe unwillkürlich etwas eigenes, persönliches, was manchmal vielleicht mit den Gedanken Gedroiz's nicht übereinstimmt, in meine Darlegung mithereingebracht.

Nach einer solchen Einleitung erlauben wir uns einige Bemerkungen zu den Gedroizschen Thesen zu machen.

Die erste Thesis hebt zwei wesentliche Merkmale des adsorbierenden Bodenkomplexes hervor:

- 1) den Dispersitätsgrad der Bodenkolloide und
- 2) die Textur der Myzelle.

Das erste Merkmal—den Dispersitätsgrad—hat Gedroiz schon in seinen ersten Arbeiten vom Standpunkte der Oberflächenenergie behandelt. Hierdurch erklärt er jene besondere Aktivität der Bodenkolloide in den Reaktionen, die im Boden vorschließen. Wir wissen jetzt, dass Gedroiz in seiner derartigen Auffassung der Aktivität der Bodenkolloide vollkommen Recht hatte. Der grösste Teil der adsorbierten Ionen reagieren außerordentlich schnell mit den Elektrolyten der Bodenlösung, wodurch die regulierende Rolle des adsorbierenden Bodenkomplexes gesichert wird hinsichtlich der Reaktion, der Konzentration der Bodenlösung (davon ist die Rede in der Thesis 8) und des Pflanzennährungsprozesses überhaupt.

Das Wesen selbst der Austauschadsorption im Boden hat Gedroiz gewöhnlich von rein chemischem Standpunkte betrachtet. Die jüngsten Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloidchemie, die Arbeiten von G. Wieg-

ner und seiner Schule über die Chemie der Bodenkolloide bestätigen die theoretische Begründung der Gedanken von Gedroiz.

Was das zweite Merkmal des adsorbierenden Bodenkomplexes—die Myzellenstruktur—betrifft, so empfiehlt Gedroiz nachdrücklich uns zu den neuen Untersuchungsmethoden dieser wichtigen Eigenschaft des adsorbierenden Bodenkomplexes zu wenden. In der dritten Ausgabe seiner «Lehre von der Adsorptionsfähigkeit» weist er als auf eine solcher vielversprechenden Methoden, auf die Röntgenoskopie hin, die von den amerikanischen Gelehrten bereits mit Erfolg angewandt worden ist. In demselben Buch gibt Gedroiz die schmeichelhafteste Charakterisistik der Richtung, die so erfolgreich von S. Mattson entfaltet wird.

Dies alles spricht davon, dass K. Gedroiz, der auf dem Gebiete der Austauschadsorption mit den üblichen analytischen Methoden gearbeitet hat, mit voller Klarheit die Notwendigkeit der Ausarbeitung anderer Methoden einsah und als erster jene darunter begrüsste, die versprechen, neues Licht über das Wesen des adsorbierenden Bodenkomplexes zu verbreiten.

Meines Erachtens muss bei der Erforschung der Eigentümlichkeiten der verschiedenen Bodenreaktionen gerade die Bedeutung der Struktur der Bodengele hervorgehoben werden, wie wir es auch bei Gedroiz sehen. In dieser Hinsicht sind die Gedanken bezeichnend, die Svedberg in der Einleitung zu seinem Buche „Kolloidchemie“ ausspricht. «Das Hauptziel der Kolloidchemie besteht in der Untersuchung der Struktur der kolloiden Systeme», meint Svedberg. Dieselben Gedanken treffen wir auch bei Zsigmondi (Kolloidchemie I—336). Aus den glänzenden Arbeiten Wiegners wissen wir, wie sehr die Resultate solch einer präzisen pH-Bestimmung, wie die elektrometrische, in Abhängigkeit von der Struktur der Kolloidsysteme sich verändern.

Die zweite Thesis spricht von der Bedeutung der Genesis für die Eigenschaften des adsorbierenden Bodenkomplexes.

Es scheint mir, dass die Bedeutung gerade dieser Thesis besonders leicht unterschätzt werden kann. In der Tat, aus populären Lehrbüchern der Kolloidchemie ist es wohl bekannt, dass die Kolloide auf zweierlei Art entstehen können—durch Dispersion und durch Kondensation. Wenn Gedroiz nur dies aussagen gewollt hätte, so würde diese Thesis trivial sein. Doch ist die Absicht Gedroiz's eine andere gewesen: er wollte hervorheben, dass in verschiedenen Böden in manchen die eine, in anderen die zweite Kolloibildungstype vorherrscht, und in den dritten dagegen beide Typen zugleich beobachtet werden. Wir sind vorläufig noch gezwungen die Eigenschaften der Bodenkolloide, die in verschiedener Weise entstanden sind, summarisch zu untersuchen. Der verschiedene Ursprung der Kolloide bedingt aber ihre verschiedenen Eigenschaften. Ich denke, dass in dieser Thesis Gedroiz die Notwendigkeit der Absonderung einiger Eigenschaften der Kolloide verschiedenen Ursprungs hervorheben wollte.

Wir müssen gestehen, dass diese Aufgabe, die Kolloide nach ihrer Genesis einzuteilen, nicht leicht ist. Wir kennen noch keine

systematische Untersuchungen der Eigenschaften der Bodenkolloide der ersten und der zweiten Art, d. h. solcher die im Resultate der Desintegration der grob-dispersen Systeme des Bodens und solcher, die infolge sekundärer Prozesse, wie z. B. der gegenseitigen Fällung, entstanden sind. Solche Untersuchungen müssen unseres Erachtens sehr vieles geben. Noch weniger können wir den adsorbierenden Bodenkomplex in seine Hauptgruppen einteilen, sei es auch nach der Genesis der Bodenkolloide. Ich habe versucht bei meinen Untersuchungen auf diesen Gebieten etwas in dieser Richtung anzudeuten, doch ist es eine schwere Arbeit gewesen. Die jüngsten Untersuchungen von S. Mattson (zehnter Aufsatz: *The laws of soil colloidal behavior*) werden wohl diese Aufgabe erleichtern, denn sie machen eine physikalisch-chemische Analyse des adsorbierenden Bodenkomplexes möglich (ohne Ausscheidung der Kolloide).

Nochmals zu dieser Gedroizschen Thesis zurückkehrend, möchten wir dadurch hervorheben, dass Gedroiz hier auf das Fehlen einer Systematisierung der Klassifikation der Bodenkolloide hinweisen wollte. Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei weiterer Erforschung die Adsorptionserscheinungen bei den Bodenkolloiden verschiedenen Ursprungs qualitativ als verschieden sich erweisen werden. Hier möchten wir ein Zitat aus dem Buche Zsigmondi's anführen (*Kolloidchemie*, I, S. 84): „Das ganze Gebiet, das früher als Absorption zusammengefasst wurde, umschliesst wie man sieht, eine Anzahl untereinander verschiedener Erscheinungen und eine wissenschaftliche Behandlung derselben erfordert unbedingt zunächst eine Einteilung, an die sich dann erst erfolgreich die theoretische Behandlung der einzelnen Erscheinungsgebiete schliessen kann“.

Die dritte Thesis betrifft eine der wichtigsten Funktionen des adsorbierenden Bodenkomplexes—die Adsorptionsfähigkeit des Bodens, die in der Hauptsache von den Kolloiden abhängt. Gedroiz betont die grosse praktische Bedeutung der Austauschadsorption der Bodenkolloide. Der Adsorptionsfähigkeit des Bodens widmete Gedroiz bekanntlich besonders viel Kraft und Zeit. Sein Buch, das dieser Frage speziell gewidmet ist, erschien in russischer Sprache bereits in dritter Auflage. In diesem Werke kann man eigentlich erschöpfende Kommentare zu dieser Thesis finden, wir beschränken uns mit dem Hinweis nur auf die folgenden Momente.

Gedroiz spricht hier von allen Arten der Adsorptionsfähigkeit, unmittelbar aber hat er nur die Austauschadsorption untersucht.

In seinem Buche über die Adsorptionsfähigkeit betont er auch die grosse Bedeutung der sogenannten mechanischen Adsorption. Diese Form der Adsorptionsfähigkeit bleibt bis jetzt noch unerforscht. Diese Adsorptionsform müsste aber aufgeklärt werden; diese Erscheinung kann wohl in mehrere einfache Erscheinungen eingeteilt werden, die ihrerseits im weiteren leichter zu bestimmen sein werden.

Die sogenannte physikalische Adsorption, mit der Gedroiz sich nicht näher beschäftigt hat, wird ebenfalls vielleicht ohne genügende Begründung als eine spezielle Form der Adsorptionsfähigkeit ausgeschieden.

Meiner Ansicht nach müsste man, sowohl in Gedächtnis an K. Gedroiz als auch infolge der grossen praktischen Bedeutung solcher Formen der Adsorptionsfähigkeit, wie die mechanische und die physikalische, bei den weiteren Arbeiten diese präzisieren, für sie eine theoretische Grundlage schaffen. Im Laboratorium für die physikalische und die Kolloidchemie des Instituts für Düngerforschung und Bodenkunde (Moskau) haben wir die Absicht, Versuche zur Untersuchung der „mechanischen“ Adsorptionsfähigkeit des Bodens anzustellen. Es wäre aber zu wünschen, dass unsere Versuche nicht vereinzelt blieben.

Eine andere Bemerkung, die wir zu der dritten Thesis machen möchten, betrifft die Abhängigkeit der Austauschadsorption von dem Dispersitätsgrad. Mir scheint es, dass Gedroiz jene Gele im Auge hat, welche Wiegner Eugelen genannt hat, d. h. wirkliche hochdisperse Gele. Und in der Tat ist die Austauschadsorption in ihnen besonders stark entwickelt. Doch auch die gewöhnlichen, grobdispersen Gele besitzen diese Eigenschaft. Als auf ein Beispiel hierfür sei auf die grobdispersen Pflanzenreste im Boden hingewiesen. Nach der sorgfältigsten Reinigung ist in ihnen noch eine sehr merkliche Austauschadsorption zu beobachten. Dasselbe kann auch bezüglich des Torfes und der Lignite gesagt werden. Und endlich gilt es auch für die relativ grobdispersen Mineraltrümmer, auf deren Oberfläche infolge der Verwitterung eine starke Korrosion beobachtet wird, auf deren Kristallgitteroberfläche freie Valenzen vorhanden sind und eine kapillarische Kondensation möglich ist. Näheres über diese Frage kann man bei Wesley J. France „Crystal structure and adsorption from solution“<sup>1</sup> finden.

In qualitativer Hinsicht kann die Adsorption bei Eugelen und den einfachen Gelen auch nicht identisch sein. Es wäre vom Interesse diese Seite der Frage einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Die vierte Thesis behandelt die Frage der Reaktionen zwischen den Bodenkolloiden und den Anionen der Elektrolyte der Bodenlösung.

Gedroiz selbst hat bekanntlich immer auf dem Gebiete des Kationenaustausches gearbeitet. Doch bereits in einem Artikel des Jahres 1918 unterwirft er alle vorhergehenden Untersuchungen auf dem Gebiete der Anionenadsorption einer eingehenden Analyse. Trotzdem dass er bis zum Jahre 1918 keine einzige Arbeit gefunden hat, welche die Adsorption der Anionen bestätigte, war er dennoch mit den Meinungen der Mehrzahl der Forscher über das Nichtexistieren einer Anionenadsorption nicht einverstanden: „Ist unsere Schlussfolgerung über die Nichtadsorbierung der Anionen nicht ebenso unberechtigt, wie wenn wir auf Grund des obendargelegten (Sättigung des Bodens mit Kalzium) sagen würden, dass die Böden nicht fähig sind das Kalzium zu adsorbieren“<sup>2</sup>. Auch später interessierte sich Gedroiz lebhaft für die Arbeiten über die Anionenadsorption. Jetzt verfügen wir schon über

<sup>1</sup> Colloidal symposium annual, 1930, p. 59—80.

<sup>2</sup> J. f. Versuchsagronomie, Bd. XIX, H. 6, 1918.

einige Angaben die mit voller Augenscheinlichkeit die Adsorption der Anionen durch den Boden bestätigen, die Adsorption der Phosphorsäureanionen speziell. Am gründlichsten und ausführlichsten werden diese Fragen in den Arbeiten von S. Mattson<sup>1</sup> erörtert. Anderseits haben Demolon und Barbier<sup>2</sup> in ihrer interessanten Arbeit sehr wertvolle Voraussetzungen zur Ausarbeitung der Bestimmungsmethodik der Phosphorsäureadsorptionskapazität des Bodens angegeben. Und dennoch hat Gedroiz Recht, wenn er in dieser Thesis erwähnt, dass die Adsorption der Anionen nur wenig erforscht ist.

Glücklicherweise zeugt die Literatur letzterer Zeit von einer gewissen Belebung der Forscherarbeit auf diesem Gebiete. Man kann hoffen, dass die nächsten Jahre neue Fortschritte auf dem Gebiete der Erkenntnis der Adsorption der Anionen durch die Böden und der Anionen der Phosphorsäure speziell, mit sich bringen werden.

Die fünfte Thesis spricht von Kationen, die im Boden in adsorbiertem Zustand vorherrschen. Zu solchen Kationen zählt Gedroiz Ca, Mg, H und Na.

Auf Grund der jüngsten Arbeiten auf diesem Gebiete kann man zu dieser Thesis folgende Ergänzungen machen. Das Wesen der Bodenkolloide hängt im hohen Masse auch von dem Verhältnis der sauren und basischen Radikale ab, dem Verhältnis der Azidoide zu den Basoiden nach der Terminologie von S. Mattson<sup>3</sup> oder dem Verhältnis des aktiven Teils des adsorbierenden Bodenkomplexes zu dem passiven nach meiner Terminologie<sup>4</sup>. Es ist am Platze die grosse Bedeutung der Amphoterität der Bodenkolloide oder ihre Ampholytosität zu erwähnen, auf die schon früher O. Arrhenius<sup>5</sup>, G. Wiegner-Gessner<sup>6</sup>, S. Mattson<sup>7</sup> hingewiesen haben; später hat Mattson<sup>8</sup> dieser Frage spezielle Untersuchungen gewidmet.

Auf Grund erwähnter Arbeiten kann man wohl zulassen, dass die quantitative Zusammensetzung der Kationen des adsorbierenden Bodenkomplexes eine Funktion ist des Verhältnisses der Azidoide zu den Basoiden in diesem Komplexe. Ich habe die Absicht das von mir gesammelte experimentelle Material über diese Frage in einem speziellen Aufsatze zu veröffentlichen.

Eine andere Bemerkung, die mit der ersten verbunden ist, betrifft die qualitative Charakteristik der austauschfähigen Kationen. Wird dasselbe adsorptiv gebundene Kalzium und Magnesium in allen Fällen ebenso leicht mit anderen Kationen in Austausch treten oder nicht? Wir sind geneigt diese Frage negativ zu beantworten. Dies ist aus

<sup>1</sup> The laws of soil colloidal behavior, VI, Soil Science, 1929-1932.

<sup>2</sup> Second International Congress of Soil Science, IV, 87-96.

<sup>3</sup> The laws of soil colloidal behavior, V, Soil Science, 32, № 5, 1931.

<sup>4</sup> Tjulin and Bystrowa. Second Internat. Congress of Soil Sci., Com. II.

<sup>5</sup> Americ. Chemic. Soc., v. 44: 521-524 1922.

<sup>6</sup> Koll. Zeitschr. Bd. 40: 113-109-227, 1925.

<sup>7</sup> J. Americ. Soc. Agron. 218. 1926.

<sup>8</sup> The laws of soil colloidal behavior, IX, Soil Sci., v. 34, № 3 1932.

den Arbeiten S. Mattson's zu sehen, hierauf weist Goy<sup>1</sup> und S. S. Jarussow, in seinen noch nicht veröffentlichten Arbeiten, hin.

Die letztere Bemerkung—über den Mechanismus der Adsorption der drei und vierwertigen Kationen. Sie besitzen, bekanntlich, die Fähigkeit die negativ-geladenen Kolloidteilchen umzuladen. Doch wie dies vor sich geht—bleibt unaufgeklärt. Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass die Lehre Gedroiz's eine weitere fruchtreiche Entwicklung finden würde, wenn den erwähnten Punkten 1) der Ampholytoidität der Bodenkolloide, 2) der verschiedenen Beweglichkeit ein und desselben Kations in Abhängigkeit von den verschiedenen Azidoiden, mit denen es auf der Oberfläche der Granul verbunden ist, und 3) dem Adsorptionsmechanismus der drei- und vierwertigen Kationen—das ihnen zukommende Interesse gewidmet sein würde.

Die sechste Thesis behandelt die Abhängigkeit der Zusammensetzung der austauschfähigen Kationen von dem Muttergestein und den äusseren Faktoren des Bodenbildungsprozesses. Diese Zusammensetzung der austauschbaren Kationen liegt jener kolloidchemischen Bodenklassifikation zugrunde, die Gedroiz zusammengefasst hat.

Bei der Besprechung dieser Thesis möchten wir den zweiten Grundsatz weiter entwickeln und zwar das Prinzip der Bodenklassifikation auf kolloidchemischer Grundlage. In dieser Hinsicht hat Gedroiz sehr vieles geschaffen als er seine kolloidchemische Basis unter die genetische Klassifikation von Dokutschaw-Sibirtzew brachte, d.h. ein neues Merkmal: die Zusammensetzung der austauschfähigen Kationen—zugrunde dieser Klassifikation legte. Unseres Erachtens ist es unsere Pflicht, die Lehre von Gedroiz in der Richtung der Ergründung und Ausarbeitung der theoretischen Grundlagen der bodenkundlich-genetischen Klassifikation weiter zu entfalten. Besonders aktuell ist die Frage der Durcharbeitung theoretischer Grundlagen der praktisch-genetischen Klassifikation auf der wir unsere Einteilung der Bodenarten, welche die Anwendung bestimmter Massnahmen zur Hebung ihrer Fruchtbarkeit erfordern, basieren könnten. In unserer Sowjetunion entspringt diese Aufgabe aus den kolossalen Massnahmen auf dem Gebiete der Anwendung der Mineraldünger im Laufe des zweiten Fünfjahrs. Hierbei genügt es schon nicht mehr nur den Basensättigungsgrad zu kennen; wir müssen schon die einzelnen Bodenarten mit verschiedenem Sättigungsgrad der Anionen, der Phosphorsäureanionen speziell, leicht unterscheiden können. Und dies soll bei der dynamischen Entwicklung der Bodenfruchtbarkeit unbedingt mit in Rechnung gezogen werden. Die Bodenklassifikation der Gegenwart ist weit entfernt von solchen Möglichkeiten. Es ist auch nicht leicht eine völlige Lösung dieser Aufgabe zu finden. Dennoch wird, unseres Erachtens, die weitere Entwicklung der theoretischen Grundlagen der Bodenklassifikation sich nicht nur auf der Zusammensetzung der austauschfähigen Kationen basieren, sondern auch die Zusammensetzung und

<sup>1</sup> Goy. Zeitschr. f. Pflanzenern. Düng. u. Bodenk. T. A. 1931, Bd. 20, H. 1/2

Textur der Granul selbst und die Genesis der Bodenkoagel mit in Rechnung ziehen. Bei der Besprechung der zweiten Thesis haben wir bereits erwähnt, dass wir noch keine systematischen Untersuchungen über Zusammensetzung und Struktur der Granul der Bodenkolloide besitzen. Die grosse Mehrzahl der Arbeiten behandelt die äussere Diffusionsschicht der Myzelle, und umgeht ein tieferes Eindringen in die innere Belegung dieser letzteren, umso mehr denn in den Kern selbst der Myzelle. Unterdessen ist es wohl kaum möglich die Gesetzmässigkeiten zu verstehen, die in den äusseren Ionen bestehen, ohne die Zusammensetzung und die Struktur der Granul zu kennen. Aus diesem Grunde ist die Ausführung solcher Untersuchungen in den best ausgestatteten Laboratorien von den theoretisch am besten in diesem Gebiete bewandten Spezialisten in hohem Masse erwünscht.

Die siebente Thesis spricht von der Abhängigkeit zwischen den physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Bodens, von der Grösse und der Zusammensetzung der austauschfähigen Kationen. Das von dieser Thesis erfasste Gebiet ist so weit, dass wenn man es erläutern wollte man einen speziellen grossen Aufsatz schreiben müsste. Wir beschränken uns blass mit einigen Bemerkungen bezüglich der Abhängigkeit der physikalischen Bodeneigenschaften von der Grösse und der Zusammensetzung der austauschfähigen Kationen. Es ist kaum zweckmässig eine Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung der austauschfähigen Kationen des gegebenen Bodens von irgend einer physikalischen Eigenschaft dieses Bodens zu suchen. Es wäre besser solche physikalische oder physikalisch-chemische Eigenschaften des Bodens dazu wählen, die womöglich am vollsten die Luft-, Wasser- und Wärmeeigenschaften dieses Bodens erfassen. Von diesem Standpunkte aus betrachtete Gedroiz die Struktur des Bodens: er verstand darunter die Grösse, die Zusammensetzung und die Eigenschaften einzelner Krümchen oder Aggregate. Solches ist auch mein Ausgangspunkt gewesen als ich Gedroiz's Ideen weiter entwickelnd, die Bodenstruktur erforschte. Diese Richtung wird jetzt auch in anderen Ländern eifrig verfolgt — in Amerika — Bouyoucos, Bauer; in Frankreich — Demolon; in der Tschechoslowakei — Novák; in Deutschland Ehrenberg, Lang u. a. Man kann wohl die Hoffnung hegen, dass alle diese Arbeiten wohl bald ihre Früchte bringen werden. Die Vertreter der Sowjetsektion der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft haben dieser Frage einen speziellen Sammelband gewidmet<sup>1</sup>. In einem Aufsatze, der in dem ebenerwähnten Bande zu finden ist, habe ich kurz meine Ansichten über diese Frage dargelegt.

In Verbindung mit der siebenten Thesis kommt noch folgende Frage auf. Welches sind die Bestimmungen, die heute anempfohlen werden können zur Ermittlung des richtigsten Bildes des Fruchtbarkeitszustandes des Bodens? Man muss sich dabei auf die minimale

<sup>1</sup> Transactions of the first Commission of the International Society of Soil Science, Soviet Section. Volume A, 1. The problem of soil structure.

Anzahl solcher Merkmale beschränken, diese auf die wichtigsten Eigenschaften des adsorbierenden Bodenkomplexes zurückführend.

Ein einzelner Spezialist kann selbstverständlich keine erschöpfende Antwort auf diese Frage geben. Sie muss von einem Kollektiv von Fachleuten bearbeitet werden. Als Rohmaterial zu der Untersuchung dieser Frage erlaube ich mir folgende Liste der Merkmale der potentiellen Fruchtbarkeit des Bodens anzuführen:

1. Mechanische Analyse des Bodens mit der Bestimmung der Menge der Kolloide in diesem Boden;
2. Aggregatenanalyse, oder Aggregaten-mechanische Analyse, wie sie Prof. Dr. V. Novák zu nennen empfiehlt<sup>1</sup>;
3. Porosität: allgemeine, kapillarische und nicht kapillarische;
4. Neutralisationskurven von Mattson, welche dies Verhältnis der Azidoide zu den Basoiden charakterisieren (mit beiläufigen Bestimmungen der Adsorptionskapazität der Kationen) und der Menge des Humus;
5. Koeffizient der Basensättigung des Bodens;
6. Phosphorsäuresättigungsgrad des Bodens<sup>2</sup>.

Wir sind weit von dem Gedanken, dass die vorgeschlagene Liste keine Entgegnungen hervorrufen wird. Es ist aber auch nicht unsere Absicht auf ihrer Tadellosigkeit zu beharren, sie zu verteidigen. Wir wollten nur dadurch hervorheben, dass die Besprechung dieser Frage unseres Erachtens in höchstem Masse wünschenswert ist; die siebente Thesis von Gedroiz gibt Anlass, eine Synthese der einzelnen Eigenschaften des adsorbierenden Bodenkomplexes zu suchen, um der Lösung der Hauptaufgabe aller unserer Untersuchungen auf dem Gebiete der Bodenchemie — der Bestimmung der potentiellen Bodenfruchtbarkeit — näher zu kommen.

Achte Thesis — Wechselwirkung zwischen Pflanzen und dem adsorbierenden Bodenkomplex vermittelst der Bodenlösung.

Es ist längst bekannt gewesen, dass der Boden die Konzentration der aufgelösten Nährstoffe zu kontrollieren vermag, also Pufferungsfähigkeiten besitzt. Durch die Arbeiten von Gedroiz und einer Reihe anderer Forscher wurde es festgestellt, dass diese regulierende Eigenschaft des Bodens mit dem adsorbierenden Bodenkomplex in Verbindung steht.

Die besondere Aufmerksamkeit, die er der Pflanze widmet, die Prüfung seiner Schlussfolgerungen durch die Reaktion der Pflanze ist charakteristisch für die Werke Gedroiz's. Schwerlich sind noch andere hervorragende Forscher auf dem Gebiete der Bodenchemie zu finden.

<sup>1</sup> Vestnik Cesko-Slovenske Akademie Zemedelske, VIII, 1932, № 9-10.

<sup>2</sup> Meine Untersuchungen auf dem Gebiet der Zersetzung der Bodenkolloide in Gruppen überzeugen mich immer mehr davon, dass es zweckmäßig ist ausser einer summarischen Charakteristik der Bodenkolloide, wie bis jetzt getan wird, auch eine Charakteristik der einzelnen Hauptgruppen der Kolloide geben, aus denen der Bodenkomplex als ein Ganzes, zusammengesetzt ist. Ich habe dazu eine spezielle Methode — Peptisationsanalyse der Bodenkolloide — vorgeschlagen, über die nächstens ein spezieller Aufsatz erscheinen wird.

die ihre Arbeit so innig mit der Pflanze verbunden hätten. Doch Gedroiz ist nicht nur Chemiker und Bodenkundler gewesen, er war auch Agrikulturchemiker. Daher, bei der Frage nach der Abhängigkeit der Zusammensetzung der Bodenlösung von dem adsorbierenden Bodenkomplex, basiert Gedroiz seine Erwägungen auf den kolossalnen persönlichen Erfahrungen die er aus seiner Arbeit mit den Pflanzen geschöpft hat. Gedroiz's Behauptung, dass die Bodenlösung von der Zusammensetzung des adsorbierenden Bodenkomplexes abhängig ist, wurde nicht nur zum allgemeinen Eigentum der Agrikulturchemiker, es wurden aber auch Versuche gemacht in dieser Richtung noch weiter zu gehen. So wurde z. B. im Laboratorium von Prof. Dr. D. N. Prjanischnikow schon vor vielen Jahren die unmittelbare Pflanzenzugänglichkeit der adsorptiv gebundenen Nährkationen untersucht (Smirnow, Bobko). Heute wächst das Interesse zu diesem Problem. Die feste Phase des Bodens als unmittelbare Quelle der Pflanzenernährung wird von Spezialisten verschiedener Länder untersucht. Unseres Erachtens steht dieser Richtung eine grosse erfolgreiche Zukunft bevor.

In den letzten Thesen: 9—14 spricht Gedroiz hauptsächlich von der physiologischen Rolle der einzelnen Kationen und des Ca:Mg-Verhältnisses, in adsorptiv gebundenem Zustande speziell.

Es ist schwer etwas zu dem was Gedroiz selbst von der Rolle des Kalziums geschrieben hat und was jetzt allgemein bekannt ist, hinzuzufügen. Hier wird nur hervorgehoben, dass auch das Kalzium des Magnesiums als Geleitelement erforderl., und zwar in adsorptiv gebundenem Zustande. Auf diesem Gebiet hat Gedroiz nur angefangen zu arbeiten, und es ist schwer zu sagen, wozu ihn im weiteren diese Arbeiten führen würden.

Es scheint uns, dass in den letzten Thesen sein Hinweis auf die Rolle einiger, in geringen Mengen vorhandenen Ionen und ihre stimulierende Wirkung auf das Pflanzenwachstum, eine spezielle Aufmerksamkeit verdient. Hier erscheint vor uns Gedroiz, wiederum beides, als Chemiker-Bodenkundler und als Agrikulturchemiker. Seinem scharfen Auge entslüpften nicht die in kleinen Mengen im adsorbierenden Bodenkomplex vorkommenden Ionen, die aber trotz ihrer kleinen Zahl das Pflanzenwachstum stark beeinflussen. Hier, scheint es uns, deutet sich eine neue Richtung an, die in den Arbeiten Gedroiz's sich herauszuzeichnen begann. Sowohl die Agrikulturchemiker mit der Neigung zur Physiologie, wie z. B. die Schüler Prjanischnikow's bei uns in der Union (Bobko, Tschistjakow), als auch die reinen Physiologen (E. E. Uspensky) schenken immer mehr und mehr Aufmerksamkeit den neuen Elementen, wie Bor, und Mangan, als Düngemitteln. Gedroiz trat auch an dieses Problem, auf seinem eigenen Wege, durch Einführung in den adsorbierenden Bodenkomplex verschiedener Elemente. Es ist wohl leicht zu sehen, dass diese beiden Richtungen bei ihrer Vereinigung eine vollere, tiefere Erkenntnis des Problems der neuen Elemente geben werden. Und hieraus — die Möglichkeit einer rationelleren, wissenschaftlich-begründeter Einführung der neuen Dünger in die Praxis des Lebens. Gedroiz sieht es bevor

und spricht mit grosser Begeisterung von den weiten Möglichkeiten der Ausnützung der Errungenschaften der Wissenschaft unmittelbar in der Praxis. Die 14-te Thesis illustriert in glänzender Weise den eben ausgesprochenen Gedanken.

Aus allem Obengesagtem sehen wir, wie harmonisch in Gedroiz die feine theoretische Analyse komplizierter Erscheinungen der Wechselwirkung des Bodens und der Pflanze, mit dem Feingefühl zu den Ansprüchen des Lebens sich vereint, mit dem Interesse zu den Fragen der Düngeranwendung speziell, die in dem zweiten Jahrfünft in unserer Union weite Verbreitung finden wird. Hiermit meine Ergänzungen zu den Gedroizschen Thesen abschliessend, möchte ich nochmals betonen, dass eine schwere, über meine Kräfte gehende Aufgabe mir zu teil wurde. Ich hoffe dass das Werk Gedroiz's bald auch im Auslande eine ebensoweite Verbreitung finden wird wie bei uns in der Sowjetunion, dass jederman die Möglichkeit haben wird die Arbeiten Gedroiz's unmittelbar zu studieren.

---

# DIE AUSTAUSCHADSORPTION VON KATIONEN IN BÖDEN

B. P. NIKOLSKY

Laboratorium für physikalische Chemie der Leningrad Abteilung des Instituts für Düngemittel und landwirtschaftliche Bodenkunde

## I. Teil. Einführung

Ich bin gezwungen sowohl auf einen historischen Überblick der Entwicklung der Lehre über den Austausch der Kationen in den Böden zu verzichten, als auch von einer eingehenden Darstellung des heutigen Standes dieser Lehre Abstand zu nehmen und mich auf eine Kritik einiger eingewurzelten Vorstellungen und Untersuchungsmethoden zu beschränken.

Die erfolgreiche Entwicklung in den letzten paar Jahrzehnten der Lehre über den Austausch der Kationen in den Böden, die vieles den Arbeiten des verstorbenen K. K. Gedroiz zu verdanken hat, beruhte in bedeutendem Masse auf der glücklichen Anwendung von Ideen und Methoden, welche infolge der stürmischen Entwicklung der Kolloidchemie am Anfang dieses Jahrhunderts entstanden sind. Die Erfolge, welche in den letzten 10—20 Jahren auf dem Gebiete der chemischen Bindungslehre, des Aufbaus und der Eigenschaften von verschiedenen Atomen und Ionen, der Kräfte, die bei der Adsorption wirken, in der Lehre über die Struktur der elektrischen Doppelschicht und über die Verteilung des elektrischen Potentials, an der Grenze von zwei Phasen (Lösung und feste Phase) usw. erzielt wurden, ermöglichen, auch unsere Vorstellungen über die Natur des Austauschs der Kationen in den Böden zu vertiefen und zu präzisieren. Als besonders wichtig in dieser Beziehung erscheint mir die Arbeit von O. Stern<sup>1</sup> über die Struktur der elektrischen Doppelschicht und über die Potentialdifferenz an der Grenze zwischen der festen Phase und der Lösung. Meine weiteren Überlegungen werden in beträchtlichem Masse auf Stern's Vorstellungen über Struktur und Eigenschaften der Doppelschicht basieren. Nach Stern kann man die an der Oberfläche der festen Phase adsorbierten<sup>2</sup> Ionen (in dem uns hier interessierenden Falle — die

<sup>1</sup> O. Stern. Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).

<sup>2</sup> Im weiteren werden wir annehmen, was heute fast allgemein anerkannt wird, dass die Austausch-Kationen im Boden sich in adsorbiertem Zustande befinden und dass der Basenaustausch in den Böden nichts anderes als eine Austauschadsorption darstellt.

Kationen) in 2 Gruppen einteilen: 1) die Ionen, welche sich in der unmittelbaren Nähe der Oberfläche des Adsorbenten befinden, bildet die „Helmholtz“-Schicht der äusseren Belegung der Doppelschicht (monomolekulare Schicht) und 2) die von der Oberfläche weiter entfernten Ionen bilden den diffusen Anteil der äusseren Belegung der Doppelschicht (diffuse Ionenatmosphäre, Goy). An der Austauschadsorption nehmen sowohl die einen als auch die anderen Teil. Die Ionen der monomolekularen Schicht werden in adsorbiertem Zustande durch Coulomb'sche Kräfte erhalten wie auch durch spezifische Adsorptionskräfte, welche von der Polarisation der Ionen und Molekülen, von der Dipolwirkung und auch von einer spezifischen chemischen Wechselwirkung der adsorbierten Ionen mit den Ionen und Molekülen, die auf der Oberfläche des Adsorbenten verteilt sind, abhängen.

Die Ionen der diffusen Schicht werden nur durch Coulomb'sche Kräfte von Seiten der, an der Oberfläche des Adsorbenten befindlichen Ladungen festgehalten. Es ist evident, dass die Natur des adsorbierten Ions hauptsächlich in der „monomolekularen“ Schicht eine Rolle spielen wird. Wenn die mit dem Adsorbenten in Berührung stehende Lösung eine zu geringe Ionenkonzentration besitzt, so wird der grössere Teil der adsorbierten Ionen sich in der „monomolekularen“ Schicht befinden. Wir werden gerade einen solchen Fall betrachten.

Mir scheint es nützlich zu sein, noch einen dritten Typus der adsorbierten Ionen zu unterscheiden und zwar Ionen, welche infolge einer besonders kräftigen spezifischen Wechselwirkung mit den Oberflächen des Adsorbenten so fest sich mit ihnen verbinden, dass sie einfach zu einem Bestandteil der Moleküle des Adsorbenten werden. Es ist evident, dass eine solche Adsorption zu einer Verminderung der Gesamtladung der Oberfläche führen wird und, infolgedessen auch zu einer Abnahme der Zahl der adsorbierten Ionen des ersten und zweiten Typus. Der Desorptionsvorgang solcher Ionen ist gleichbedeutend mit einer elektrolytischen Dissoziation der Oberflächenmoleküle des Adsorbenten.

Es kann von vornherein erwartet werden, dass die Gesetze der Adsorption der Ionen vom dritten Typus sich von denen des 1-ten und 2-ten unterscheiden werden. Der dritte Adsorptionstypus spielt in den Böden eine recht bedeutende Rolle, da das Wasserstoffion zweifellos nach diesem Typus adsorbiert werden kann unter Bildung von undissozierten Molekülen der schwachen Säuren (Kieselsäure, Aluminosilikatsäuren, organische u. a. Säuren) auf der Oberfläche des Adsorbenten.

## II. Teil. Die Gleichung der Isotherme der Austauschadsorption

Die quantitative Untersuchung der Erscheinungen der Austauschadsorption wird ausserordentlich erschwert durch das Fehlen einer rationell abgeleiteten Gleichung der Austauschadsorption. Solche Ableitung kann erhalten werden, wenn man von den oben dargelegten Vorstellungen ausgeht und die Methoden der statistischen Mechanik benutzt. In erster Annäherung kann angenommen werden, dass alle

adsorbierten Ionen sich in der Helmholtz-Schicht befinden und dass sie in der diffusen Schicht in einer sehr geringen Anzahl vorhanden sind. Diese Annahme wird den Tatsachen entsprechen, wenn die Konzentration der Ionen in der Lösung, welche mit dem Adsorbenten (Boden) in Berührung steht, nicht zu gering sein wird. Wir wollen jetzt einen negativ geladenen Adsorbenten betrachten, welcher mit einer Lösung, die einfach geladene Kationen von 3 Sorten  $X_1^+$  und  $X_2^+$  in Konzentration  $C_1$  und  $C_2$  enthält, im Gleichgewicht steht.

Bezeichnen wir die Menge der adsorbierten Ionen, durch  $y_1$ , resp.  $y_2$ . Dann kann, entsprechend dem e Theorem von Boltzmann, geschrieben werden (wenn man annimmt, das die Ionen in der Lösung sich den Gasgesetzen entsprechend verhalten):

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{C_1}{C_2} \cdot e^{-\frac{\varphi_1 + F\psi_1 - (\varphi_2 + F\psi_2)}{RT}} \quad (1)$$

wo  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  — die spezifischen Adsorptionspotentiale der Ionen  $X_1^+$  und  $X_2^+$ , auf ein Mol berechnet, bedeuten, oder anders ausgedrückt, ist dies jene Arbeit, welche geleistet wird, wenn ein Mol Ion aus dem adsorbierten Zustand in die Lösung übergeführt wird, vermindert um die Arbeit der Coulomb'schen Kräfte;  $F$  — ist die Faraday'sche Zahl;  $\psi_1$  — das elektrische Potential in der Schicht der adsorbierten Kationen  $X_1^+$ ,  $\psi_2$  — dasselbe in der Schicht von  $X_2^+$ .<sup>1</sup> Der Exponentialfaktor stellt in dieser Gleichung eine in erster Annäherung konstante Grösse dar (isothermisch), welche für das gegebene Kationenpaar charakteristisch ist. Die im Exponenten stehende Grösse:

$$\varphi_1 + F\psi_1 - (\varphi_2 + F\psi_2) = \Delta E$$

ist nichts anderes, als die Differenz der Adsorptionsenergien beider Ionen. Wir wollen folgende vereinfachte Bezeichnungen einführen:

$$e^{-\frac{\varphi_1 + F\psi_1 - (\varphi_2 + F\psi_2)}{RT}} = K_{12}; \quad \frac{c_1}{c_2} = \gamma_{12}.$$

Dann nimmt die Gleichung der Austauschadsorption die einfache Form an:

$$\frac{y_1}{y_2} = K_{12} \frac{c_1}{c_2} = K_{12} \cdot \gamma_{12} \quad (2)$$

Die Gesamtmenge der adsorbierten Ionen  $y_1 + y_2$  ist der maximalen Adsorption eines der Ionen am gegebenen Adsorbens gleich (Adsorptionskapazität), und bildet dessen Charakteristik. Bezeichnen wir diese Grösse durch  $Z$ :

$$Z = y_1 + y_2$$

<sup>1</sup> Wenn die Kationen  $X_1$  und  $X_2$  in adsorbiertem Zustande in gleichem Abstand von der Oberfläche sich befinden (gleiche Radien haben), so ist  $\psi_1 = \psi_2$ .

Nun kann Gleichung (2) leicht in folgende Form gebracht werden:

$$y_1 = \frac{K_{12} \cdot Z \cdot \gamma_{12}}{1 + K_{12} \cdot \gamma_{12}} = \frac{Z}{1 + K_{21} \cdot \gamma_{21}} \quad (3)$$

wo  $K_{21} = \frac{1}{K_{12}}$  und  $\gamma_{21} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{1}{\gamma_{12}}$

und fürs zweite Ion:

$$y_2 = \frac{K_{21} \cdot Z \cdot \gamma_{21}}{1 + K_{21} \cdot \gamma_{21}} = \frac{Z}{1 + K_{12} \cdot \gamma_{12}}$$

Die Gleichung (3) für die Austauschadsorptionsisotherme ist der Form nach identisch mit der Gleichung der Isotherme nach Langmuir; sie unterscheidet sich aber von ihr im Wesen dadurch, dass in ihr an Stelle der Konzentration (des Drucks) das Verhältnis der Konzentrationen der konkurrierenden Ionen figuriert.

Gleichung (3) ist nach ihrer Form auch der empirischen Gleichung von Vageler<sup>1</sup> ähnlich, welche sich auf die Adsorption von Ionen durch den Boden bezieht und folgendermassen aussieht:

$$y = \frac{Tx}{x + qT},$$

wo  $y$  — die Menge des Kations, welche von der Gewichtseinheit des Adsorbenten adsorbiert wurde,  $x$  — die ursprüngliche Gesamtmenge des Kations in der Lösung (bei gegebener Konzentration von letzterer),  $T$  — die maximale Adsorption und  $q$  — eine Konstante bedeuten. Diese Gleichung steht mit unserer Gleichung (3) im Widerspruch, da sie (nach einigen algebraischen Umformungen und nach Einführung unserer Bezeichnungen) zu folgenden Beziehungen für  $y_1$  und  $y_2$  führt:

$$y_1 = Z \cdot \frac{1 - q + \gamma_{12}}{1 + \gamma_{12}} \quad \text{und} \quad y_2 = \frac{qZ}{2 + \gamma_{12}}$$

Diese beiden Gleichungen können nicht als allgemeingültig angesehen werden, da sie nicht symmetrisch sind und zu verschiedenen Grössen der maximalen Adsorption führen:  $Z$  für die Ionen  $X_1^+$  (bei  $\gamma_{12} = \infty$ ) und  $qZ$  für die Ionenart  $X_2^+$  (bei  $\gamma_{12} = 0$ ). Ausserdem strebt  $y$ , nach der ersten dieser Gleichungen, bei einer Annäherung von  $\gamma_{12}$  dem Werte Null der Grenze  $\lim y = Z(1-q)$  zu, anstatt von  $\lim y_1 = 0$ , wie dies sinngemäss erforderlich ist. Deshalb kann die Gleichung von Vageler nur als eine empirische, in recht beschränkten Grenzen und bei bestimmten Versuchsbedingungen anwendbare Formel, angesehen werden, worauf auch der Autor selbst hinweist.

<sup>1</sup> Vageler, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens, Berlin, Verlag Julius Springer. 1932.

Aus Gleichung (3) folgt, dass bei hohen Werten des Verhältnisses an Konzentrationen  $\gamma_{12}$  (bei geringen Werten von  $\gamma_{21}$ )

$$y_1 = Z = Z\gamma_{12}^0$$

Anderseits wird nun bei sehr kleinen Werten von  $\gamma_{12}$  (grossen Werten von  $\gamma_{21}$ )

$$y_1 = Z \cdot K_{12} \cdot \gamma_{12}^{-1}$$

Offensichtlich wird bei gewissen dazwischen liegenden Werten von  $\gamma_{12}$

$$y_1 = K_1 \gamma_{12}^{1/p}, \quad (4)$$

wo  $p > 1$ .

Diese Gleichung wird in einem mehr oder weniger engen Intervalle der Konzentrationsverhältnisse  $\gamma_{12}$  anwendbar sein. Die Gleichung (4) ist mit der Gleichung für die Austauschadsorption von Wiegner und Jenny<sup>1</sup>, welche von ihnen empirisch aufgefunden und an einer grossen Anzahl von Versuchen verifiziert wurde, identisch.

Die Gleichungen (2) oder (3) der Isotherme der Austauschadsorption zeigen, dass bei der Austauschadsorption von zwei Ionen die Mengen der adsorbierten Ionen  $X_1^+$  und  $X_2^+$  nicht von der absoluten Konzentration des einen oder des anderen Ions abhängen, sondern nur vom Verhältnis ihrer Konzentrationen. Diese Tatsache wurde auch wirklich von Wiegner und seinen Schülern<sup>2</sup> bei der Adsorption am Permutit festgestellt.

Vanselow<sup>3</sup> kam, indem er das Massenwirkungsgesetz bei den Reaktionen des Austauschs von Kationen in den Böden angewendet hat, ebenfalls zur Gleichung (2), welche seine Versuchsergebnisse scheinbar gut bestätigen. Vanselow weist des weiteren darauf hin, dass in Gleichung (2) die Grösse  $\gamma_{12}$  nicht dem Verhältnis der Konzentrationen von  $X_1^+$  und  $X_2^+$ , sondern dem Verhältnis ihrer Aktivitäten entspricht, d. h.:

$$\gamma_{12} = \frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{f_1}{f_2},$$

wo  $f_1$  und  $f_2$  die Aktivitätskoeffizienten dieser Ionen bedeuten. Jedoch kann bei einander ähnlichen einfachgeladenen Ionen das Verhältnis  $\frac{f_1}{f_2}$  als gleich eins angenommen werden und man kann aus diesem

<sup>1</sup> Jenny, Kolloidchem. Beih. **23**, (1927); Wiegner und Jenny, Koll. Zeitschr. **42**, 268 (1927).

<sup>2</sup> Wiegner und Müller, Z. Pflanzenern. Düng. u. Bodenk. A. **14**, 321 (1929).

<sup>3</sup> Vanselow, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1307 (1932), Abstracts of the Proceedings of the Second Internat. Congress of Soil Sci. Second Commission p. 31 (1932) Leningrad-Moscow.

Ausser Vanselow benutzen analoge Überlegungen und Gleichungen für die Permutite Gans, ausserdem Kornfeld und Rothmund, Z. anorg. u. allg. Chemie **103**, 129 (1918), **108** 215 (1919), Rammann, Z. anorg. u. allg. Chem. **95**, 113 (1916) u. a. m.

Grunde Gleichung (2) in diesen Fällen in ihrer einfachen Gestalt anwenden. Sonst müssen, bei genauen Untersuchungen, selbstverständlich auch die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden.

Wenn man gewisse vereinfachende Voraussetzungen über den Charakter der Adsorption von zweifach und höher geladenen Ionen in dem Böden macht, so kann Gleichung (2) auch für den Fall einer Austauschadsorption von mehrfachgeladenen Ionen verallgemeinert werden.

Endlich kann für den Fall einer Austauschadsorption von mehreren Ionen Gleichung (2) für jedes Ionenaar angewendet werden, unter der Bedingung, dass die Adsorption der übrigen Kationen konstant ist. Es ist leicht zu sehen, dass dies zu folgender allgemeiner Gleichung führt:

$$\frac{Z}{v_1} = \sum_{i=1}^{t=n} K_{ii} \gamma_{ii} = 1 + \sum_{i=2}^{t=n} K_{ii} \gamma_{ii} \quad (5)$$

wo  $\gamma_{ii} = c_i / c_i$  (bei einwertigen Ionen);  $K_{ii}$  — eine Konstante, welche für das Kationenpaar  $X_i^+$  und  $X_i^+$  charakteristisch ist, bedeutet;  $Z$ ,  $v_1$  und  $c$  haben die Bedeutung, wie oben. Im Laboratorium für physikalische Chemie der Leningrader Abteilung des Instituts für Düngemittel und landwirtschaftliche Bodenkunde werden zur Zeit Versuche durchgeführt, die eine eingehende Prüfung der oben dargelegten Theorie der Austauschadsorption und eine genaue Feststellung der Bedingungen und Grenzen in welchen die oben angeführten Grundgleichungen anwendbar sind, zum Zwecke haben.

Die Kenntnis der Gleichung der Austauschadsorption ermöglicht, unter anderem von neuem Standpunkt aus an die bisher der Forschung schwer zugänglich gewesenen Probleme heranzutreten, wie die Untersuchung der in salzhaltigen und karbonatischen Böden adsorbierten Basen und die Änderung ihrer Zusammensetzung bei verschiedenen chemischen (Kalkung, Einführung von Düngesalzen, Gipsdüngung u. a. m.) und meliorativen Einwirkungen auf den Boden.

### III. Teil. „Adsorptionskapazität“

Die Grösse  $Z$  in den Gleichungen des II. Teils stellt die maximale Adsorption dar, jene Grenze, welcher die Menge des durch den Boden adsorbierten Ions, z. B.  $X_1^+$ , zustrebt, wenn das Verhältnis der Konzentration dieses Ions zu der des mit ihm konkurrierenden Ions ins Unendliche ansteigt ( $\gamma_{ii} = \infty$ ). Laut den in der Bodenchemie entstandenen Vorstellungen ist die Grösse  $Z$  nichts anderes, als die „Adsorptionskapazität“ der Böden von Gedroiz. Jedoch ist die auf diese Art definierte „Adsorptionskapazität“ eine recht unbestimmte Grösse. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in den Besonderheiten der Adsorption des Wasserstoffions, welche im I. Teil erwähnt wurden. Wie dort darauf hingewiesen wurde ist es recht wahrscheinlich, dass die Wasserstoffionen von den Böden nicht nur in der Helmholtz-Schicht, sondern auch nach Typus 3 adsorbiert werden können. Deshalb wird

infolge der durch den Boden erfolgten Adsorption von Wasserstoffionen die Zahl der negativen Ladungen (Zahl der Ionen) in der adsorbierenden Oberfläche geringer und folglich verringert sich auch die Anzahl der Kationen und die Kraft der Adsorption, d. h. dass die Grösse  $Z$  abnimmt.

Wenn die Austauschadsorption von zwei Kationen, z. B.  $K^+$  und  $Na^+$ , untersucht wird, so ist die Gesamtmenge des adsorbierten  $K^+$  und  $Na^+$  gleich  $Z$ .<sup>1</sup> Die meisten Untersuchungen, die sich auf den Austausch der Kationen im Boden beziehen (die Bestimmung der Summe der aufgenommenen Basen, die Ersetzung der adsorbierten Basen durch die Ionen  $NH_4^+$  oder  $Ba^{++}$  bei der Bestimmung der Adsorptionskapazität usw.) werden in der Tat bei fast konstanter Menge der nach Schema 3 adsorbierten Wasserstoffionen durchgeführt. Da das Wasserstoffion von den Böden unvergleichlich energischer als die Alkali- oder Erdalkalionen adsorbiert wird (annähernd millionmal stärker, als das Ba-Ion), so wird eine bedeutende Erhöhung der Konzentration dieser Ionen den Übergang einer nur ganz geringen Menge von Wasserstoffionen in die Lösung hervorrufen und auf diese Weise bleibt die Gesamtladung des Adsorbens und folglich auch die Anzahl der adsorbierten Alkalionen fast unverändert.

Bei dem Studium des Austauschs von 2 beliebigen Kationen haben wir immer noch ein drittes, mit ihnen konkurrierendes Ion, das Wasserstoffion. Obzwar seine Konzentration in der Lösung, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, meistens sehr gering ist ( $10^{-7}$  in neutraler Lösung) nichtsdestoweniger kann, infolge seiner ausserordentlich grossen Adsorbierbarkeit, die Menge des adsorbierten Wasserstoffions im Boden (nach Typus 3) von derselben Grössenordnung sein, wie die der übrigen Ionen, welche in der Lösung in unvergleichlich grösseren Mengen vorhanden sind. So kann z. B. auf Grund von bisher noch unveröffentlichten Versuchen, die in unserem Laboratorium von W. I. Paramonowa, O. N. Grigorow und N. P. Malinowskaja ausgeführt wurden, geschlossen werden, dass im Tschernosemboden die Menge des adsorbierten Wasserstoffions bei neutraler Reaktion die Menge der Austauschbasen übertrifft, obzwar dieser Boden allgemein, als „Basen-gesättigt“ angesehen wird.

Die oben erörterten Anschauungen über die Adsorption der Wasserstoffionen zeigen, dass die Aufnahme dieses Ions nicht jenen Bedingungen entspricht, welche im II. Teil bei der Ableitung der Isotherme der Austauschadsorption aufgestellt wurden. Deshalb muss erwartet werden, dass die Gleichungen (2) und (3) nicht anzuwenden sind, wenn eines der konkurrierenden Ionen  $X_1^+$  oder  $X_2^+$  das Wasserstoffion ist. Tatsächlich zeigen die oben erwähnten Versuche mit dem Tschernosemboden, dass bei einer gleichbleibenden Konzentration von  $Ba^{++}$ -Ionen in der Lösung ihre Adsorption angenähert linear mit der Erhöhung des pH-Werts der Gleichgewichtslösung wächst, wobei

<sup>1</sup> Diese Grösse  $Z$  hängt selbstverständlich von der Menge der adsorbierten Wasserstoffionen ab, wie oben darauf hingewiesen wurde.

diese geradlinige Abhängigkeit bis  $\text{pH} = 13$  und sogar noch höher reicht. Es ist evident, dass eine solche Abhängigkeit mit den Gleichungen (2) und (3) unvereinbar ist.

Also kann folgendes gesagt werden:

1. Wenn bei der Adsorption der Kationen durch den Boden eines der konkurrierenden Ionen das Wasserstoffion ist, so kann man die Gleichungen (3) und (5) nicht für die Berechnung der „Adsorptionskapazität“ benutzen, da diese Gleichungen ihre Anwendbarkeit bei der Adsorption von Wasserstoffionen verlieren.

2. Die maximale Adsorption Z („Adsorptionskapazität“) wird bei der Austauschadsorption von Ionen der Alkali- oder Erdalkalimetalle durch die Gesamtladung der Oberfläche bestimmt, die von der Adsorption der Wasserstoffionen nach Typus 3. abhängt, die ihrerseits wieder vom pH der mit dem Boden in Berührung stehenden Lösung und auch von der Konzentration der Alkali- und Erdalkali-ionen und ihrer Natur abhängig ist. Folglich hängt also die maximale Adsorption der Ionen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, d. h. die „Adsorptionskapazität“ des Bodens vom pH-Wert der Lösung ab, mit welcher der Boden behandelt wird, von der Konzentration des zur Bestimmung der „Adsorptionskapazität“ verwendeten Ions und von seiner Natur. Deshalb muss zugegeben werden, dass vom theoretischen Standpunkt die existierende Vorstellung über die Aufnahmekapazität der Böden an Mangel von Schärfe leidet.

Sie ist aber noch weniger befriedigend vom Standpunkt der zur Anwendung gelangenden Methodik.

Zur Bestimmung der „Adsorptionskapazität“ wird der Boden gewöhnlich mit einem Kation (z. B.  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$  u. a. m.) gesättigt, indem man ihn mit einer 1-n Lösung des entsprechenden Salzes behandelt; hierbei wird gewöhnlich keine Pufferlösung angewendet. Da in diesem Falle, im allgemeinen gesprochen, kein Adsorptionsgleichgewicht zwischen dem Wasserstoffion und dem zur Sättigung benutzten Kation vorhanden ist, so tritt ein Austausch ein zwischen den adsorbierten Wasserstoffionen und diesen Kationen. Jedoch wird dieser Austausch nur in einem sehr geringen Masse stattfinden, da infolge der minimalen Pufferwirkung der Lösung und der verschwindend geringen Konzentration der Wasserstoffionen in ihr (gewöhnlich um  $10^{-7} - 10^{-6}$ ), der Übergang einer auch sehr geringen Menge von Wasserstoffionen aus dem adsorbierten Zustand in die Lösung ihre Konzentration in der Lösung um viele Male vergrößern wird, so dass ein weiterer Übergang aufhört, da ein Gleichgewicht sich eingestellt hat<sup>1</sup>. Der pH-Wert der Lösung kann dabei merklich verschoben

<sup>1</sup> Dieser Umstand dient als Grund dafür, weshalb hierbei eine Äquivalenz des Austauschs von Basen im Boden beobachtet wird. Wenn man aber zur Ersetzung des Ions von Kalium durchs Kalzium eine gepufferte Lösung verwendet, so zeigt dieser Versuch, im Einklang mit der Theorie, dass das Kalzium vom Boden in grösserer Menge adsorbiert wird wenn das Kalium verdrängt wird, da hierbei zu gleicher Zeit mit dem Kalium auch eine beträchtliche Menge Wasserstoffionen verdrängt wird.

werden. Es ist ohne weiteres klar, dass, je grösser die Menge der Lösung, die zur Sättigung verwendet wird, desto grösser die Zahl der Wasserstoffionen wird, die vom Boden austauschweise adsorbiert (oder umgekehrt, abgegeben) werden. Infolgedessen wird die derart bestimmte „Adsorptionskapazität“ von der Menge der Lösung, die zur Sättigung verwendet wurde, abhängen. Ausserdem wird sie, wie dies oben gezeigt wurde, auch von der Natur des zur Sättigung dienenden Kations und von seiner Konzentration abhängig sein. Die Konzentration 1-n, welche gewöhnlich verwendet wird, ist bis zu einem gewissen Grade willkürlich festgesetzt. Doch der wesentlichste Mangel dieser Methodik ist die Unbestimmtheit des pH-Wertes der Lösung bei Sättigung, d. h. die Unbestimmtheit jenes Faktors, welcher am stärksten die Adsorption der Kationen beeinflusst. Tatsächlich wird die Sättigung der Böden z. B. mit einer Lösung von Bariumchlorid bei ganz verschiedenen Werten von pH vor sich gehen, in Abhängigkeit davon, ob wir einen „ungesättigten“, d. h. austauschbare Azidität besitzenden (die Sättigung erfolgt bei pH 4, 5, 6), neutralen (Sättigung bei pH 6 — 7) oder basischen, z. B. karbonatischen (Sättigung bei pH > 7) Boden vor uns haben. Deshalb erhalten wir in allen diesen Fällen bei der Bestimmung der „Adsorptionskapazität“ Ziffern, welche die Adsorptionsfähigkeit der Böden hinsichtlich der Kationen bei vollkommen verschiedenen, nicht vergleichbaren Bedingungen charakterisieren.

Wenn wir alle oben dargelegten Überlegungen resümieren, so kann behauptet werden, dass jene Grösse, welche bei den üblichen Methoden als „Adsorptionskapazität“ bestimmt wird, nicht jenen Vorstellungen entspricht, welche mit dieser Grösse verknüpft werden (maximale Menge der Kationen, welche dieser Boden adsorbieren kann) und dass sie sogar als konventionelles Mass der Adsorptionsfähigkeit des Bodens für Kationen nicht dienen kann.

#### IV. Teil. Alkalische Lösungen

Eine besondere Beurteilung erfordern jene Bestimmungsmethoden der „Adsorptionskapazität“, welche mit Hilfe von Ätzbaryt oder Kalziumlösungen arbeiten (Methode von Hissink, Gehring u. a.).

In diesem Falle können die Bestimmungen immer bei einem und demselben pH-Wert (z. B. 12 — 13) ausgeführt werden. Jedoch kann auch in diesem Falle die Menge des vom Boden aufgenommenen Kations nicht als Mass der maximalen Adsorptionsfähigkeit des Bodens für Kationen gelten, da eine weitere Erhöhung des pH der Lösung (bei gleichbleibender Konzentration der Ionen von Barium oder Kalzium) eine fortgesetzte Zunahme der Adsorption dieses Kations hervorruft, so dass also kein Grund vorliegt, einen pH-Wert dem andern vorzuziehen.

Es gibt einige Versuche zur Erklärung der Tatsache, dass aus alkalischen Lösungen vom Boden eine bedeutend grössere Kationenmenge aufgenommen wird, als aus neutralen. Mir scheint folgende Erklärung die wahrscheinlichste zu sein. Je höher der pH-Wert der Lösung,

desto geringer wird die Adsorption der Wasserstoffionen nach Typus 3, mit anderen Worten, in desto grösserem Masse findet die Dissoziation der Säuremoleküle statt, welche sich an der Oberfläche der Bodenteilchen befinden. Info gedessen nimmt die negative Ladung der adsorbierenden Oberfläche zu und folglich muss sich auch die Adsorption des verwendeten Kations vergrössern.

Eine andere Erklärung, welche die Zunahme der Adsorption der Kationen durch Erhöhung der negativen Ladung der Oberfläche infolge der wachsenden Adsorption der Hydroxyl-Ionen an ihr erklärt, scheint mir aus einigen Gründen weniger wahrscheinlich. Übrigens ist der Unterschied zwischen diesen beiden Erklärungen kein besonders wesentlicher, da er eigentlich nur in einer verschiedenen Erklärung des Mechanismus der Entstehung einer erhöhten negativen Ladung der Oberfläche besteht.

Zur Zeit können schwerlich irgendwelche Argumente angeführt werden, die die Frage zu Gunsten einer von diesen Erklärungen zu entscheiden imstande wären, da die Adsorption von Hydroxylionen und die Desorption von Wasserstoffionen in ihrem Endresultate fast immer vollkommen identisch sind.

Eine dritte Erklärung schreibt die erhöhte Aufnahme der Basen aus alkalischen Lösungen einer „physikalischen Adsorption“ von undissoziierten Metalloxyhydraten durch den Boden zu. Diese Erklärung muss gegenwärtig als unwahrscheinlich angesehen werden.

Der vierten Erklärungsweise — es wird eine chemische Veränderung des Bodens unter der Einwirkung der alkalischen Lösung angenommen — kann eine mehr oder weniger bedeutende Rolle bei weitem nicht in allen Fällen (z. B. in an freiem Aluminiumoxyhydrat reichen Böden) zugesprochen werden. Jedenfalls ist diese Erklärung für die meisten Böden vollkommen unausreichend.

## V. Teil. Wie ist die Austauschfähigkeit der Böden für Kationen zu messen?

Wenn auch die Frage, wie man die absolute Adsorptionskapazität bestimmen soll, wie oben auseinandergesetzt, gegenwärtig weder praktisch noch sogar theoretisch gelöst werden kann, nichtsdestoweniger kann es versucht werden, die Fähigkeit der Böden, Kationen zu adsorbieren, quantitativ zu charakterisieren, d. h. jene Aufgabe zu lösen, die faktisch gestellt wird, wenn man die sogenannte „Adsorptionskapazität“ bestimmt. Der Unterschied zwischen der üblichen und der soeben genannten Problemstellung besteht darin, dass wir auf die nicht genügend klaren und nicht genügend experimentell begründeten gewöhnlichen Vorstellungen von der Adsorptionskapazität der Böden verzichten und sie durch eine nahe, doch sowohl in theoretischer wie auch in praktischer Hinsicht besser begründete Vorstellung über die Adsorptionsfähigkeit der Böden in bezug auf Kationen ersetzen. Dieser Ersatz ermöglicht bei der Ausarbeitung der Methodik einige Fehler, die den meisten verwendeten Methoden anhaften, zu vermeiden.

Wie kann man aber die Adsorptionsfähigkeit der Böden in bezug auf Kationen quantitativ ausdrücken? Es ist weiter klar, dass man zu diesem Zwecke irgendeine konventionelle Grösse einführen muss, bei deren Festsetzung man nach Möglichkeit alle Faktoren, welche die Adsorption der Kationen beeinflussen oder beeinflussen können, berücksichtigen muss. Die wichtigsten unter diesen Faktoren sind die folgenden:

1. der pH-Wert der mit dem Boden in Adsorptionsgleichgewicht befindlichen Lösung,
2. die Natur des verwendeten Kations,
3. seine Konzentration und
4. die Temperatur.

Wenn man diese Faktoren berücksichtigt, so kann man als Mass der Fähigkeit der Böden, Kationen zu adsorbieren, die Zahl von Milliequivalenten eines bestimmten Kations wählen, welche durch 1g (oder 100g) Boden aus einer Lösung, welche, im Gleichgewicht mit dem Boden befindlich, einen bestimmten pH-Wert und eine bestimmte Konzentration dieses Ions besitzt und (ausser Wasserstoffionen) keine anderen Kationen enthält. Es ist hierbei erwünscht, die Bestimmungen immer bei derselben Temperatur durchzuführen.

Von dem Einfluss der Konzentration könnte man sich wahrscheinlich dadurch unabhängig machen, dass man den Grenzwert der Adsorption des gegebenen Ions bei unendlicher Vergrösserung seiner Konzentration nimmt. Jedoch, da wir bestrebt sind, nur irgendeine konventionelle Grösse zu bestimmen, wäre eine derartige Komplizierung der Methodik überflüssig. Deshalb genügt es, ein für allemal, konventionell, irgendeine bestimmte Konzentration zu wählen, mit welcher dann alle Bestimmungen ausgeführt werden müssen.

Ein bestimmter pH-Wert kann bei der Sättigung des Bodens mit irgendeinem Kation nur dann erreicht werden, wenn man den Boden mit einer gepufferten Lösung, die einen von vornherein festgesetzten pH-Wert besitzt, behandelt.

Um Missverständnissen vorzubeugen, muss für die derart bestimmte Grösse, die die Anstauschfähigkeit der Böden in bezug auf Kationen charakterisiert, eine besondere Benennung gewählt werden. Man könnte sie einfach als die „Austauschfähigkeit“ des Bodens oder als „konventionelle Adsorptionskapazität“ bezeichnen.

Jene Methoden, bei welchen der Boden mit Bariumionen gesättigt wird, indem man ihn mit einer Barytlösung behandelt (z. B. die Methode von Hissink), entsprechen offenbar den oben angeführten Bedingungen der Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit des Bodens. Jedoch zwingen einige Schwierigkeiten der Methodik (vor allem die Gefahr, dass die Kohlensäure eindringt) und der Umstand, dass man bei einem weitaus nicht natürlichen Zustande der Böden arbeitet, die Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit der Böden bei einem bedeutend geringeren pH auszuführen. Mir scheint der pH-Wert 6,5 der bequemste zu sein, da dieser Wert dem natürlichen Zustand nahe liegt und zu gleicher Zeit genügend niedrig ist, um die Gefahr einer Fällung von (Barium)

Karbonat bei der Behandlung des Bodens mit dieser Lösung minimal werden zu lassen. Als Standart-Ion ist es am bequemsten, das Bariumion zu wählen, aus Gründen, denen zufolge man dieses Ion gewöhnlich für diese Zwecke verwendet. Angesichts dessen, dass die so bestimmte Grösse konventionell ist, wäre es rationell, um den Verbrauch an Reagenzien zu verkleinern, zur Sättigung des Bodens nicht 1-n, sondern' eine 0,1-n-Lösung von Bariumion zu verwenden.

Also werden wir als die „Austauschfähigkeit“ des Bodens die maximale Zahl von Milläquivalenten Barium bezeichnen, welche die gegebene Bodenart (100 g) bei einem pH-Wert = 6,5 aus einer 0,1-n-Lösung von Bariumionen adsorbieren kann.

Auf Grund von diesen Überlegungen hat N. P. Malinowskaja in unserem Laboratorium experimentell die Methodik der Bestimmung dieser Grösse ausgearbeitet. Als Grundlage wurde hierbei die Methode von Bobko-Askinasi zur Bestimmung der Adsorptionskapazität benutzt, die in der Hinsicht verändert wurde, dass man statt einer 1-n-Lösung eine 0,1-n-Lösung von Bariumchlorid verwendet hat, welche durch Zusatz von Maleinsäure (0,005-m) und Ätzbaryt gepuffert wurde, bis sich der pH-Wert = 6,5 eingestellt hat.

Ausserdem wurde das Auswaschen mit Wasser des überschüssigen Bariumchlorids beseitigt, um einem Verlust an adsorbiertem Barium infolge der Hydrolyse vorzubeugen. Die Versuche haben gezeigt, dass auf diese Weise vollkommen reproduzierbare Resultate erzielt werden, sowohl in sauren als auch in neutralen und alkalischen karbonatfreien Böden.

Im Laboratorium für physikalische Chemie des Instituts für landwirtschaftliche Bodenkunde in Leningrad wurden Experimentaluntersuchungen angestellt, deren Zweck eine eingehende Prüfung und Weiterentwicklung der hier dargelegten Vorstellungen über die Adsorptionsfähigkeit der Böden ist.

Allun  
I  
K  
S  
gewi  
am C  
werd  
als I  
z  
I  
I  
wo  
fläch  
spez  
§  
daher  
des  
Bode  
unge  
sche  
die  
Type  
verb  
der  
das  
sättig  
Sesq  
energ  
§  
chara  
forde  
Folg

## AUSTAUSCHREAKTIONEN DES BODENS

E. N. GAPON

Allunions Gedroiz Institut für Düngung und landwirtschaftliche Bodenkunde,  
Laboratorium für physikalische Chemie des Bodens, Moskau, UdSSR

### Kapitel I. Allgemeine Theorie der Austauschreaktionen

**§ 1.** Die Austauschreaktionen können nach der Zahl der am Gleichgewichte beteiligten Ionen oder Molekülen klassifiziert werden. Wenn am Gleichgewichte der Austauschreaktionen zwei Ionen teilnehmen so werden sie als Zweiionen-Austauschreaktionen bezeichnet, bei drei Ionen- als Dreionen-Austauschreaktionen usw. Ihr symbolischer Ausdruck ist:

Zweiionen-Austauschreaktion:  $XM_1 + M_2 \rightleftharpoons XM_2 + M_1$ ,

Dreionen-Austauschreaktion:  $XM_1M_2 + M_3 \rightleftharpoons XM_3 + M_1 + M_2$ ,

Dreionen-Austauschreaktion:  $XM_1 + M_2 + M_3 \rightleftharpoons XM_2M_3 + M_1$ ,

wo  $X$  — die Oberfläche des Adsorbentes, der negativ geladenen Oberfläche der den adsorbierten Bodenkomplex bildenden Partikelchen speziell bezeichnet.

**§ 2.** Die Austauschreaktionen des Bodens sind Oberflächenreaktionen, daher stellen nur spezielle Stellen die „aktiven Stellen“ der Oberfläche des Bodens als eines Adsorbentes dar. Folglich ist die Oberfläche der Bodenpartikelchen nicht gleichwertig in bezug auf Adsorption. Die ungesättigten Sauerstoffatome, die in den Alumosilikat- und organischen Molekülen des adsorbierten Komplexes vorhanden sind, bilden die „aktiven Stellen“ der Oberfläche der Bodenteilchen. Es sind 4 Typen dieser „aktiven Stellen“ zu unterscheiden: 1) das mit Silizium verbundene ungesättigte Sauerstoffatom; 2) das in der Karboxylgruppe der organischen Molekül vorhandene ungesättigte Sauerstoffatom; 3) das in der Hydroxylgruppe der organischen Molekül vorhandene ungesättigte Sauerstoffatom und 4) das ungesättigte Sauerstoffatom der Sesquioxyde. Der Boden stellt also einen Adsorbenten vor, mit mehreren energetisch-ungleichwertigen „aktiven Stellen“.

**§ 3.** Die „aktive Stelle“ der Oberfläche der Bodenpartikelchen charakterisiert sich durch eine negative elektrische Ladung und erfordert zur Neutralisierung nur eine positive elektrische Ladung. Folglich kann diese Stelle der Oberfläche der Bodenteilchen nur ein

monovalentes Kation, die Hälfte eines bivalenten Kations usw. festhalten, wodurch der graphische Ausdruck der Austauschreaktion zwischen zwei Ionen verschiedener Valenz bestimmt wird, z. B.:

$$X(M_1) \frac{1}{m} + \frac{1}{n} (M_2) \geq X(M_2) \frac{1}{n} + \frac{1}{m} (M_1),$$

wo  $m$  = Valenz von  $M_1$ ,  $n$  = Valenz von  $M_2$  ist.

**§ 4.** Die Zahl der „aktiven Stellen“  $Z$  auf der Oberfläche der Bodenpartikelchen wird pro 100 g Boden berechnet. Das Mol der „aktiven Stellen“ ist ihre Zahl  $= 6,06 \times 10^{23}$  (Avogardo-Zahl). Wenn die aktiven Stellen der Oberfläche der Bodenpartikelchen gänzlich durch Kationen ersetzt sind, so entspricht es der limitativen oder maximalen Adsorption, welche „Adsorptionskapazität“ genannt wird. Die Adsorptionskapazität, pro 100 g in Äquivalenten ausgedrückt ist:

$$A_{\infty} = \frac{Z}{N}. \quad (1)$$

Wenn das Kation  $M_1$  eine Anzahl  $Z_1$  der aktiven Stellen einnimmt, und das Kation  $M_2 - Z_2$  aktive Stellen innehaltet, so werden dementsprechend die Mengen der adsorbierten Kationen  $M_1$  und  $M_2$  sein:

$$A_1 = \frac{Z_1}{N} \quad A_2 = \frac{Z_2}{N}$$

und da es klar ist, dass:  $Z = Z_1 + Z_2$ , so erhalten wir:

$$A_{\infty} = A_1 + A_2. \quad (2)$$

Diese Gleichung drückt die äquivalente Ersetzung des einen Ions durch das andere aus und stellt das Gesetz der Konstanz der Zahl der aktiven Stellen der Oberfläche des Adsorbenten dar, d. h. die Unveränderlichkeit der Adsorptionskapazität des Bodens bei gegebener Austauschreaktion und unter Bewahrung gewisser Bedingungen.

**§ 5.** Zur Aufstellung der Gleichung der Isotherme der Austauschreaktion wollen wir folgende Erwägungen heranziehen. Wir lassen zu, dass jedes  $M_2$ -Kation, das auf die von dem  $M_1$ -Kation eingenommene aktive Stelle der Oberfläche kommt, dieses letztere verdrängt und an seine Stelle tritt. Und entgegengesetzt, jedes  $M_1$ -Kation, das auf eine aktive Stelle der Oberfläche kommt, die von einem  $M_2$ -Kation eingenommen wird, verdrängt dieses und tritt an seine Stelle. Im Zustande eines Adsorptionsgleichgewichtes muss die Geschwindigkeit der direkten Reaktion  $MX_2 + M_2$  der Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion  $XM_2 + M_1$  gleich sein, d. h.

$$U_1 = U_2.$$

Da, auf Grund des Obendargelegten die Geschwindigkeit der Austauschreaktion der Konzentration des ersten Ions in der Lösung und der

Anzahl der aktiven Stellen auf der Oberfläche, die von dem zweiten Ion besetzt sind, parallel sind, so werden wir haben:

$$U_1 = K_1 \cdot \frac{Z_1}{N} \cdot C_2$$

$$U_2 = K_2 \cdot \frac{Z_2}{N} \cdot C_1$$

wo  $C_1$  und  $C_2$  die Gleichgewichtskonzentrationen der  $M_1$ - und  $M_2$ -Ionen in der Lösung vorstellen. Nach Ausgleich von  $U_1$  und  $U_2$  durch Einführung der adsorbierten Mengen  $A_1$  und  $A_2$  erhalten wir schliesslich:

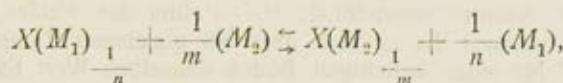
$$\frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{C_2}{C_1} = K \quad (3)$$

oder

$$\frac{A_1}{A_2} = K \frac{C_1}{C_2} \quad (3a)$$

$K$  = Konstante der Austauschreaktion. Die Gleichung (3a) lautet: das Verhältnis der Mengen der adsorbierten Kationen ist dem Verhältnis der Konzentrationen derselben Kationen in der Lösung proportional<sup>1</sup>.

**§ 6.** Die Gleichung (3) ist nur für den Fall von zwei monovalenten Ionen zutreffend. Wenn wir aber eine Reaktion folgender Art haben:



so erhalten wir:

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{\frac{1}{m}}{\frac{1}{n}} = K \quad (4)$$

oder

$$\frac{A_1}{A_2} = K \frac{\frac{1}{m}}{\frac{1}{n}} \quad (4a)$$

d. h., dass die Ionengleichgewichtskonzentrationen in die Lösung in den, den Kationenvalenzen entgegengesetzten Stufen, treten.

<sup>1</sup> Vgl. auch Gans, Cbl. Min. 1913, 699 N. Prjanischnikow, Zs.f. Pflanzen u. Dün. 10 232. 1927/28. Liepatow, Journ. russ. Phys. Chem. Ges. 59.112, 1927. Vanselow, Am. Chem. Soc. 54, 1307, 1932. B. Nikolsky Vortrag auf der Phys. Chem. Konferenz im Karpow-Institut, September 1932).

**§ 7.** Die Gleichung (3) (folglich auch die Gleichung 4) kann unter Berücksichtigung von (2) umgewandelt werden; wir erhalten:

$$\frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{A_\infty - A_2}{A_2} = K$$

$$\frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{A_1}{A_\infty - A} = K,$$

wodurch:

$$\frac{1}{A_1} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{KA_\infty} \cdot \frac{C_2}{C_1} \quad (5a)$$

$$\frac{1}{A_2} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{K}{A_\infty} \cdot \frac{C_1}{C_2} \quad (5b)$$

Folglich sind die den Mengen der adsorbierten Ionen entgengesetzten Größen lineare Funktionen des Verhältnisses der Konzentrationen derselben Kationen in der Lösung. Die Gleichung (5) dient zur graphischen Ermittlung von  $A_\infty$  und  $K$ .

**§ 8.** Die Konstante der Austauschreaktion muss durch die Art der Ionen, die sich an der Gleichgewichtseinstellung beteiligen, die Temperatur und die Art der aktiven Stellen der Oberfläche bestimmt werden, was in folgender Formel Ausdruck findet:

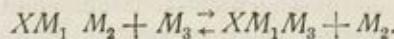
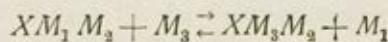
$$K = V e^{\frac{\varphi}{RT}} \quad (6)$$

wo  $\varphi$  = das Adsorptionspotential,  $V$  = Volum des Feldes, das die aktive Stelle umfasst. Es ist klar, dass bei gegebener Temperatur die Konstante  $K$  für jeden beliebigen Boden denselben Wert haben wird, wenn die Böden im Gleichgewichte mit den gegebenen zwei Kationen sind und wenn die aktiven Stellen der Partikeloberfläche gleichartig sind.

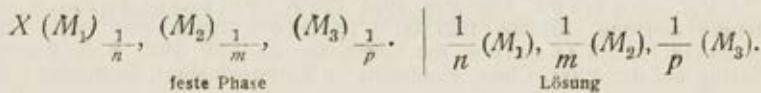
**§ 9.** Bei der Betrachtung der Polyionen-Austauschreaktionen zu denen die Reaktionen der gewachsenen Böden gehören, ist das Prinzip der Unabhängigkeit des Austausches eines Kationenpaares von den anderen Ionen der Hauptgrundsatz. So muss man z. B. die Reaktion der Art:



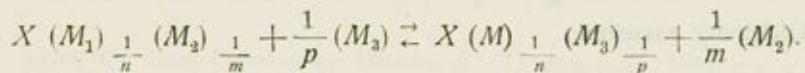
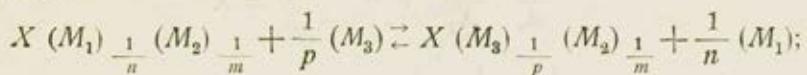
als aus folgenden zwei unabhängigen Reaktionen bestehend betrachten:



Wollen wir einen allgemeinen Fall betrachten:



Diese Dreionen-Austauschreaktion kann man sich als aus folgenden drei unabhängigen Zweionen-Reaktionen zusammengestellt auffassen:



Wollen wir die adsorbierten Mengen durch  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  bezeichnen und die im Gleichgewichte sich befindenden Konzentrationen  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  durch  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , dann werden wir offenbar haben:

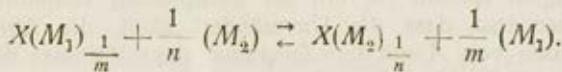
$$\frac{A}{A_3} \cdot \frac{C_3^{\frac{1}{p}}}{C_1^{\frac{1}{n}}} = K \quad (7a)$$

$$\frac{A_2}{A_3} \cdot \frac{C_3^{\frac{1}{p}}}{C_2^{\frac{1}{m}}} = K_2 \quad (7b)$$

$$\frac{A_2}{A_3} \cdot \frac{C_1^{\frac{1}{n}}}{C_2^{\frac{1}{m}}} = K_3 \quad (7c)$$

d. h. wenn am Adsorptionsgleichgewichte drei Arten der Ionen teilnehmen ist das Verhältnis der adsorbierten Mengen für jedes beliebige Ionenaar dem Verhältnis der Konzentrationen (in entsprechenden Potenzen) in der Lösung proportional. In gleicher Weise werden die Tetra-, Pento- und Polyionen-Bodenreaktionen behandelt.

**§ 10.** Wollen wir nun die Frage der Abhängigkeit der Menge des adsorbierten Kations von der Verdünnung des Verdrängungsmittels betrachten. Wir wählen die Reaktion:



Dann können wir schreiben:

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{C_2^{\frac{1}{n}}}{C_1^{\frac{1}{m}}} = K.$$

Nach Einsetzung der Molzahlen  $X_1$  und  $X_2$  und des Lösungsvolums  $V$  — erhalten wir:

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{X_2}{X_1} \cdot V^{\frac{1}{m}} - \frac{1}{n} = K$$

Wenn wir anstatt  $\frac{1}{m} - \frac{1}{n}$  die Bezeichnung  $\gamma$  nehmen, so wird die Gleichung aussehen:

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot V^\gamma = K \cdot \frac{X_1}{X_2}. \quad (8)$$

Aus Gleichung (8) können drei Regeln abgeleitet werden: 1) wenn die Valenz  $m$  des verdrängten Kations und die Valenz  $n$  des verdrängenden Kations gleich wird ( $m = n$ ), so ist  $\gamma = 0$  und:

$$\frac{A_1}{A_2} = \text{Const.},$$

d. h., dass die Menge des adsorbierten Kations  $M_2$  oder die Menge des verdrängten Kations  $M_1$  von der Verdünnung nicht abhängt.  
2) Wenn die Valenz  $m$  des verdrängten Kations kleiner ist als jene des verdrängenden Kations  $m < n$ , so ist  $\gamma > 0$  und:

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot V^\gamma \sim \text{Const.},$$

d. h., dass die Menge des adsorbierten Kations  $M_2$  oder die Menge des verdrängten Kations  $M_1$  mit der Verdünnung anwächst.

3) Wenn die Valenz  $m$  des verdrängten Kations grösser ist als jene des verdrängten  $m > n$ , so ist  $\gamma < 0$  und:

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{1}{V^\gamma} \sim \text{Const.},$$

d. h., dass die Menge des adsorbierten Kations  $M_2$  oder die Menge des verdrängten Kations  $M_1$  mit der Verdünnung abnimmt.

Wir sehen also, dass die Unveränderlichkeit, die Abnahme und das Anwachsen von  $A$  mit der Zunahme des Volums der Lösung, welche ein und dieselbe Gewichtsmenge des verdrängenden Kations enthält, ausschliesslich durch die Valenzen des verdrängenden und des verdrängten Kations abhängen.

**§ 11.** Nun treten wir zur Besprechung der Frage nach der Abhängigkeit der Menge des adsorbierten Kations von dem Volum des Verdrängers bei ein und derselben Bodeneinwage. Wollen wir die Gleichung (4) nehmen. Bezeichnen wir durch  $C_0$  die Konzentration des

zur Verdrängung verwendeten Kations in Gr.- Mol pro Liter, durch  $V$  das Volum der verwendeten Lösung in Litern, so erhalten wir:

$$C_2 = C_0 - \frac{A}{mV}$$

$$C_1 = \frac{A}{nV}$$

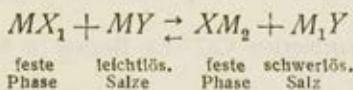
Wenn wir diese Größen in Gleichung (4) einsetzen, bekommen wir:

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{\left( C_0 - \frac{A_2}{mV} \right)^{\frac{1}{m}}}{\left( \frac{A_1}{nV} \right)^{\frac{1}{n}}} = K.$$

Diese Gleichung zeigt uns, dass bei Zunahme des Volums  $V$ , welches zur Verdrängung der Lösung ein und derselben Konzentration angewandt wurde, die Menge des adsorbierten Kations  $M_2$  oder die Menge des verdrängten Kations  $M_1$  anwachsen muss.

**§ 12.** Die Abhängigkeit der Menge des adsorbierten Kations von der Bodeneinwage wird in analoger Weise wie in § 11 bestimmt. Bei der Vergrößerung der Bodeneinwage und Aufrechterhaltung der Konstanz des Volumens der angewandten Lösung muss die Menge des adsorbierten Kations  $M_2$  oder die Menge des verdrängten Kations  $M_1$  anwachsen.

**§ 13.** Wenn als Resultat der Austauschreaktion ein schwerlösliches Salz (z. B.  $\text{CaCO}_3$ ) entsteht, so geht die Gleichung der Isotherme der Austauschreaktion in die Langmuir-Gleichung über. Wir haben die folgende Reaktion:



Für diese Reaktion haben wir:

$$\frac{A_1 \cdot C_2}{A_2 \cdot C_1} = K$$

und da  $C_1 = \text{Const.}$  (Lösung gesättigt bezüglich  $M_1 X$ ), so geht diese Gleichung in die Langmuir-Gleichung über:

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot C_2 = KC_1 = K' \quad (10)$$

Die Gleichung (10) ist zur Gegenwirkung von Boden und kohlensaurer Natriumkarbonat, Schwefelsäure u. a. anwendbar.

## Kapitel II. Bestimmung der Adsorptionskapazität und der Konstanten der Austauschreaktion des Bodens

Auf Grund der obendargelegten theoretischen Vorstellungen können wir eine Reihe neuer rationeller Methoden der Bestimmung der Adsorptionskapazität der Böden vorschlagen<sup>1</sup>. Wir wollen hier die Beschreibung der Bestimmungsmethode der Adsorptionskapazität des Bodens nach der Isotherme  $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+$  geben. Eine 10g-Einwage eines lufttrockenen Bodens wird mit einer Chlorkalziumlösung bis zum vollen Ersatz aller vom Boden adsorbierten Kationen durch Kalzium behandelt. Der Kalziumüberschuss wird ausgewaschen, der Boden in ein Becherglas übertragen und getrocknet. Auf diese Weise werden 5-6 Einwagen vorbereitet, je nach dem gewünschten Intervall der Konzentrationen. Zu jeder Einwage werden 100 ccm einer Chlorammoniumlösung der gewählten Konzentration zugegeben. Das vom Ammonium verdrängte Kalzium wird in der Lösung bestimmt.

Es sei hier ein Versuch der Bestimmung der Adsorptionskapazität nach der erwähnten Methode angeführt. In Tabelle 1 sieht man die mit dem Tschernosem aus Mironowka, Ukraine, erhaltenen Resultate. Der Versuch wurde von N. I. Gorbunow ausgeführt;  $t^\circ = 14^\circ\text{C}$ .

Tabelle 1

|   |       |      |       |       |     |
|---|-------|------|-------|-------|-----|
| Konzentration der angewandten Lösung<br>NH <sub>4</sub> Cl in Grammäquiv. (Liter/C <sub>0</sub> ) . . . | 0,025 | 0,05 | 0,1   | 0,5   | 1,0 |
| Menge des verdrängten Ca in Milligramm-<br>äquiv. pro 100 g Boden (a) . . .                             | 5,55  | 8,25 | 11,24 | 17,69 | ... |

Bezeichnen wir:

$A_1$  — Menge des adsorbierten NH<sub>4</sub><sup>+</sup> im Boden in Milligrammäquiv. pro 100 g Boden,

$A_2$  — Menge des adsorbierten Ca<sup>++</sup> im Boden in Milligrammäquiv. pro 100 g Boden,

$C_1$  — Gleichgewichtskonzentration von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in gr. Mol. pro Liter,

$C_2$  — Gleichgewichtskonzentration von Ca<sup>++</sup> in gr-Mol. pro Liter, so haben wir dann ( $a_\infty$  — Adsorptionskapazität des Bodens):

$$A_1 = a$$

$$A_2 = a_\infty - a$$

$$C_1 = C_0 - \frac{a}{1000}$$

$$C_2 = \frac{a}{2000}$$

<sup>1</sup> Die Beschreibung dieser Methoden wird in einem speziellen Aufsatz gegeben. Vgl. auch D. Gapon, Chemisation of social. Agric. № 11-12, 1932

Folglich auf Grund der Gleichung (4) erhalten wir:

$$K = \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{\sqrt{C_2}}{C_1} = \frac{a}{a_{\infty} - a} \cdot \frac{\sqrt{\frac{a}{2000}}}{C_0 - \frac{a}{1000}} \quad (11)$$

Um die Grösse  $K$  nach dieser Gleichung ausrechnen zu können, müssen drei Grössen bekannt sein:  $a$ ,  $C_0$  und  $a_{\infty}$ ;  $a$  und  $C_0$  sind aus dem Versuche bekannt (s. Tab. 1). Die Grösse  $a_{\infty}$  wird graphisch ermittelt, wenn man die Gleichung (11) folgenderweise aufschreibt:

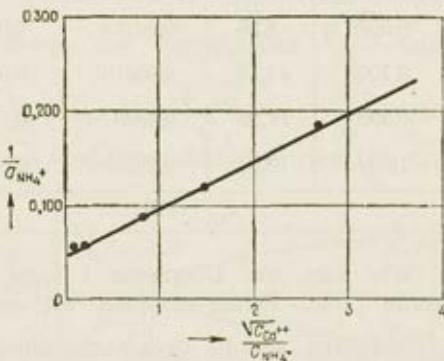


Fig. 1.

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{Ka_{\infty}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{a}{2000}}}{C_0 - \frac{a}{1000}} \quad (12)$$

d. h., dass  $y = \frac{1}{a}$  eine lineare Funktion der Grösse

$$X = \frac{\sqrt{\frac{a}{2000}}}{C_0 - \frac{a}{1000}} \text{ ist. Wenn } X = \frac{\sqrt{\frac{a}{2000}}}{C_0 - \frac{a}{1000}} = 0,$$

haben wir:

$$y = \frac{1}{a(X=0)} = \frac{1}{a_{\infty}}$$

d. h., dass  $\frac{1}{a_{\infty}}$  den Ordinatenteil vom Anfang der Koordinaten bis zum Schnittpunkt der Geraden  $\frac{1}{a}$  und der Ordinate vorstellt. Tabelle 2 zeigt die entsprechenden Zahlengrössen, welche auf Diagramm 1 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 2

| $C_o$               | $a$   | $C_o - \frac{a}{1000}$ | $\sqrt{\frac{a}{2000}}$ | $X = \frac{\sqrt{\frac{a}{2000}}}{C_o - \frac{a}{1000}}$ | $y = \frac{1}{a}$ |
|---------------------|-------|------------------------|-------------------------|--|-------------------|
| 0,025               | 5,55  | 0,01945                | 0,0527                  | 2,70   | 0,179             |
| 0,050               | 8,25  | 0,04175                | 0,0642                  | 1,50   | 0,121             |
| 0,100               | 11,24 | 0,08876                | 0,0749                  | 0,84   | 0,089             |
| 0,500               | 17,69 | 0,48231                | 0,0940                  | 0,194  | 0,056             |
| 1,000               | 19,51 | 0,98049                | 0,0987                  | 0,100  | 0,051             |
| $a_{\infty} = 21,5$ |       |                        |                         |  |                   |

Wie man aus Diagramm 1 sieht, erhalten wir tatsächlich eine gerade Linie. Ferner ermitteln wir aus dem Diagramm die Grösse  $\frac{1}{a_{\infty}}$ , woraus wir die Grösse  $a_{\infty}$  ableiten, die in der letzten Kolumne der Tabelle 2 angeführt ist. Die Tangente des Winkels der Geraden zur X-Achse ist offenbar gleich:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{K a_{\infty}}$$

Wenn wir  $\operatorname{tg} \varphi$  bestimmen und die Grössen  $a$  kennen, erhalten wir  $K = 0,94$ . Denselben Wert erhalten wir als Mittel nach der Gleichung 11.

Tabelle 3

| $C_o$   | 0,025 | 0,050 | 0,100 | 0,500 | 1,000 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K = \frac{a}{21,5 - a} \cdot \frac{\sqrt{\frac{a}{2000}}}{C_o - \frac{a}{1000}}$ | 0,937 | 0,955 | 0,920 | 0,901 | 0,975 |

Als Mittel haben wir  $K = 0,938$ . Die Absorptionskapazität dieses Bodens, bestimmt nach der Methode von Bobko-Askinasi ist gleich 25 M.E./100 g Boden. Dieser Unterschied erklärt sich dadurch, dass die Grösse  $a_{\infty}$  ohne Berücksichtigung des Dissoziationsgrades von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{CaCl}_2$  berechnet wurde.

Die Konstante des Gleichgewichtes von  $K$  kann graphisch folgenderweise bestimmt werden. Aus Gleichung (11) folgt, dass:

$$\frac{A_1}{a_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{KC_1}{\sqrt{C_2}}};$$

$$\frac{A_2}{a_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{C_2}}{KC_1}}.$$

Diese Gleichungen zeigen, dass die Mengen der adsorbierten Ionen von  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{NH}_4^{++}$  in Teilen der maximalen Adsorption (Adsorptionskapazität) ausschliesslich Funktionen des Verhältnisses  $\frac{\sqrt{C_2}}{C_1}$  sind.

Wenn man auf die Zeichnung die Grössen  $X = \frac{\sqrt{C_2}}{C_1}$ ,  $y = \frac{A_1}{a}$  oder  $y = \frac{A_2}{a}$  aufträgt, so erhält man zwei symmetrische Kurven, die sich kreuzen, wenn:  $y = 0,50 x =$

$$= \left( \frac{\sqrt{C_2}}{C_1} \right)_{y=0,50} = K.$$

Aus Diagramm 2 ermitteln wir den Wert  $K = 0,94$ .

Folglich können die Grundkonstanten des Bodens,  $a_\infty$  und  $K$ , sowohl graphisch als auch analytisch bestimmt werden. Weitere Anwendung und Folgen der entwickelten Vorstellungen werden in einem ausführlicheren Aufsatze besprochen.

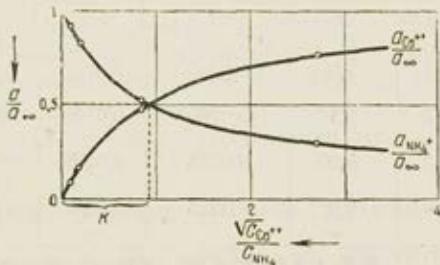
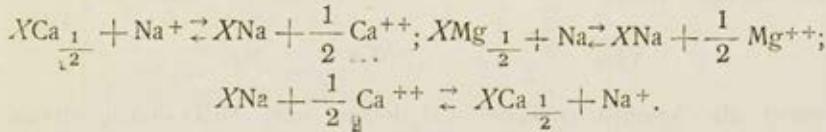


Fig. 2.

### Kapitel III. Anwendung der Theorie der Austauschreaktionen zu den Alkaliböden

**§ 1.** Als Grundreaktionen der Alkaliböden können folgende genannt werden:



Die zwei ersten geben die Bildung des Alkalibodens wieder, die dritte — die Verdrängung aus dem adsorbierenden Komplex des Natriums durch Kalzium (Bildung der Soda in Böden, wenn in der Lösung das Kohlensäureanion anwesend ist). Wir verfügen über experimentelle Materialien für die erste und die dritte Reaktion.

Für die erste haben wir:  $\frac{\sqrt{C_1}}{C_2} \cdot \frac{A_2}{A_1} = K$  (12a)

$C_1$  — Konzentration des  $\text{Ca}^{++}$ -Ions in der Lösung,  $C_2$  — Konzentration des  $\text{Na}^+$ -Ions in der Lösung. In Tabelle 4 wird die Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion I zum Versuche von K. K. Gedroiz (10 g Boden + verschiedene Mengen der NaCl-Lösung, die 0,1 g des NaCl-Äquivalents enthält) angegeben.

Tabelle 4

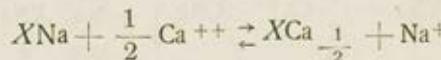
Isotherme der Austauschreaktion<sup>a</sup>:  $\text{XCa}_{\frac{1}{2}} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{XNa} + \text{Ca}^{++}$   
g 100 Boden + 1 g NaCl-Äquivalent.

| №№ | Angaben von Gedroiz                    |   | $A_1 = 0,048 - a$ | $A_2 = a$ | $C_1 = \frac{a}{2v}$ | $C_2 = \frac{1-a}{v}$ | $K$  |
|----|--|---|-------------------|-----------|----------------------|-----------------------|------|
|    | Volum d. r.<br>Lösung in<br>Litern (v) | Verdrängen des<br>Ca aus dem Bo-<br>den in gr./Äquiv.<br>per 100 g Boden<br>(a) |                   |           |                      |                       |      |
| 1  | 2                                      | 3   | 4                 | 5         | 6                    | 7                     | 8    |
| 1  | 1,0                                    | 0,0330  | 0,0150            | 0,0330    | 0,0165               | 0,9670                | 0,29 |
| 2  | 2,5                                    | 0,0290  | 0,0190            | 0,0290    | 0,0058               | 0,3884                | 0,30 |
| 3  | 5,00                                   | 0,0258  | 0,0222            | 0,0258    | 0,0026               | 0,1948                | 0,30 |
| 4  | 10,0                                   | 0,0223  | 0,0257            | 0,0223    | 0,0011               | 0,0378                | 0,29 |

\* K. K. Gedroiz. Die Lehre von der Adsorptionsfähigkeit des Bodens. 1932.

Der Wert  $a_{\infty} = 0,048$  ist graphisch gefunden worden. Die ermittelte Konstante  $K = 0,295$  ist beständig, wie es aus den theoretischen Erwägungen folgt.

**§ 2.** Soda bildet sich in Böden nach Gedroiz's Meinung im Resultat des Wechselaustausches der Kationen zwischen dem adsorbierenden Komplex, der das adsorbierte Natrium enthält, und dem Kalziumkarbonat oder dem Wasser. Wenn im alkalischen Boden Kalziumkarbonat vorhanden ist, verlaufen die Sodabildeungsreaktionen schematisch auf folgende Weise:



wobei als Anionen entweder  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen, oder  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen wirken werden (je nach dem ob das Kalzium der Bodenlösung die Form eines neutralen oder sauren Salzes besitzt). Dieser Umstand ist bei der Betrachtung des genannten Prozesses belanglos; seine Bedeutung besteht darin, dass die Gleichgewichtskonzentration des  $\text{Ca}^{++}$ -Ions der Lösung, im allgemeinen, der Funktion nicht nur der adsorbierten Mengen des Ions ist, sondern außerdem noch der Menge der in der Bodenlösung vorhandenen Kohlensäure. Wenn wir die Gleichgewichtskonzentration des  $\text{Ca}^{++}$ -Ions durch  $C_1$ , die  $\text{Na}^+$ -Ionkonzentration

durch  $C_2$ , die Menge der adsorbierten  $\text{Na}^+$ -Ionen durch  $A_1$  und die Menge der adsorbierten  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen durch  $A_2$  bezeichnen, so werden wir für die Austauschreaktion des uns interessierenden Falls folgende Gleichung haben:

$$\frac{\sqrt{C_1}}{C_2} \cdot \frac{A_2}{A_1} = K \quad (13)$$

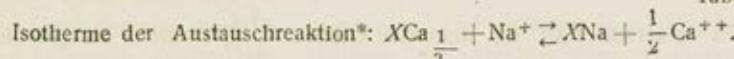
Die Löslichkeit des kohlensauren Kalziums ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering und gleicht  $10^{-4}$  Gramm-Mol per Liter. Folglich ist die Bodenlösung andauernd mit kohlensaurem Kalzium gesättigt, weshalb die Konzentration des  $\text{Ca}^{++}$ -Ions als beständig angesehen werden kann, folglich:

$$\frac{1}{C_2} \cdot \frac{A_2}{A_1} = K \cdot \sqrt{C_1} = K' \quad (14)$$

Zur Prüfung dieser Gleichung nützen wir folgenden Versuch von K. K. Gedroiz aus: 10 g Tschernezem wurden mit 80 ccm einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung verschiedener Konzentration behandelt und die Menge der „verschwundenen“ Soda bestimmt, welche auf die Reaktion mit dem adsorbierten Kalzium des Bodens verbraucht wurde. Entsprechende Angaben von Gedroiz und ihre Berechnungen sind auf Tabelle 5 zu sehen.

Der Wert  $\frac{1}{a_\infty}$  wurde graphisch ermittelt, er ist = 12,0 woraus wir für  $a_\infty$  die Zahl 0,083 erhalten. Die zweite und die vierte Konstante schreiten aus der Reihe, was mit Ungenauigkeiten der analytischen Bestimmung verbunden ist.

Tabelle 5



10 g Boden + 80 ccm der  $\text{NaCO}_3$ -Lösung verschiedener Konzentration.

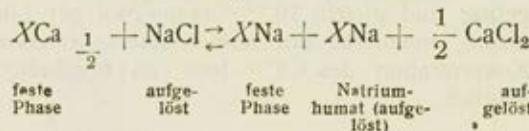
| Nr. | Konzentration der Soda in Gr.-Äquiv. Angaben von Gedroiz per Liter |                     | $C_0 - C$ | $A_2 = 0,083 - A_1$ | $C_2 = C$ | $K$    |
|-----|--|---------------------|-----------|---------------------|-----------|--------|
|     | vor der Behandlung   | nach der Behandlung | 4         | 5                   | 6         |        |
| 1   | 2  | 3                   | 4         | 5                   | 6         | 7      |
| 1   | 0,10   | 0,056               | 0,044     | 0,039               | 0,056     | 20,2   |
| 2   | 0,08   | 0,040               | 0,040     | 0,043               | 0,040     | 23,2   |
| 3   | 0,06   | 0,029               | 0,031     | 0,052               | 0,029     | 19,3   |
| 4   | 0,04   | 0,020               | 0,020     | 0,063               | 0,020     | (15,9) |
| 5   | 0,02   | 0,009               | 0,011     | 0,072               | 0,009     | 17,0   |
| 6   | 0,01   | 0,004               | 0,006     | 0,077               | 0,004     | 19,5   |

\* K. K. Gedroiz. Die Lehre von der Adsorptionsfähigkeit des Bodens. 1932.

**§ 3** Jetzt wollen wir die Dispergierung der Humate betrachten. Nehmen wir an, dass wir eine Reaktion folgender Art haben:



Dieser Prozess wird z. B. bei der Dispergierung eines Teils des Bodens beobachtet, bei dem Ersatz irgend eines Bodenkations aufs Natrium:



$A_1$  — die Menge der adsorbierten  $M_1$ -Ionen,

$A_2$  — Menge der adsorbierten  $M_2$ -Ionen in der festen Phase,

$G_2$  — Menge der in dispersem Zustande vorhandenen  $M_2$ -Ionen,

$C_1$  — Konzentration des  $M_1$ -Ions in der Lösung,

$C_2$  — Konzentration des  $M_2$ -Ions in der Lösung.

Wir haben dann:

$$K_1 A_1 C_2 = K_2 A_2 C_1 + K_3 G_2 C_1$$

und hieraus:

$$\frac{A_1 C_2}{A_2 C_1} = \frac{K_2}{K_1} + \frac{K_3}{K_1} \cdot \frac{G_2}{A_2} = K^1 + K' \cdot a \quad (15)$$

wo  $\alpha = \frac{G_2}{A_2}$  den Koeffizienten der Verteilung des Kations  $M_2$  zwischen der festen Phase des Bodens und seinem dispergierten Teil bedeutet. Wenn  $a = \text{const}$ , so stellt auch der linke Teil eine konstante Grösse dar. In unserem Fall ist also die Grösse  $\frac{A_1 C_2}{A_2 C_1}$ , welche bei gewöhnlichem Umtausch konstant ist, eine Funktion des Verteilungskoeffizienten  $a$ .

## ZUR FRAGE DER BEWEGLICHKEIT DER ADSORPTIV GEBUNDENEN KATIONEN IM BODEN

S. S. JARUSSOV und O. I. DMITRIENKO

### I. Zur Fragestellung

Die Frage von der Zusammensetzung und der Menge der adsorptiv gebundenen Kationen in verschiedenen Böden kann heute, im Resultate der Erforschung des adsorbierenden Bodenkomplexes, als in bedeutendem Ausmass aufgeklärt gelten. Viel weniger ergründet bleibt bis jetzt die Frage von der Qualität der im Boden adsorptiv gebundenen Kationen. Alles was wir darüber wissen, führt sich zu deren Charakteristik als des mobilsten und am meisten reagierenden Teils des Bodens<sup>1</sup>. Es erscheint uns daher statthaft folgende Frage aufzuwerfen: ist die Reaktionsfähigkeit der adsorptiv gebundenen Kationen, oder mit anderen Worten ihre „Beweglichkeit“ in verschiedenen Bodenarten und verschiedenen Fraktionen des adsorbierenden Komplexes einer Bodenart gleich oder verschieden?

Vom theoretischen Standpunkte aus ist es kaum anzunehmen, dass die adsorptiv gebundenen Kationen im adsorbierenden Bodenkomplex sich durch eine gleiche Beweglichkeit charakterisierten. Und in der Tat, wie es bereits der Ausdruck selbst bezeugt, „besteht der adsorbierende Bodenkomplex aus vielen einzelnen chemischen Verbindungen“ (Gedroiz, 2). Die Beweglichkeit der Austauschkationen, die mit diesen Verbindungen verbunden sind, muss in einem bestimmten Zusammenhange von ihrem chemischen Wesen sein (z. B. dem Gehalte an organischer Substanz, dem  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnis u. a. Merkmalen). Die Kompliziertheit des adsorbierenden Komplexes und die Vielfältigkeit seiner Zusammensetzung in verschiedenen Böden führt unbedingt zu dem Schlusse von dem Vorhandensein verschiedener Beweglichkeit der Austauschkationen sowohl im Bereich einer Bodenart, als auch in verschiedenen Bodenarten.

<sup>1</sup> In bezug auf die Reaktionsfähigkeit sagt Gedroiz (1): „der adsorbierende Bodenkomplex ist jenen Stoffen nah, welche im Wasser Molekular- und Ionenlösungen liefern, d. h. den wasserlöslichen Verbindungen des Bodens; er ist ihnen umso näher, je höher sein Dispersitätsgrad ist.“

Trotz aller Klarheit dieser Thesen wurde der Frage nach der Beweglichkeit der adsorptiv gebundenen Kationen bis jetzt noch nicht die ihr gebührende Aufmerksamkeit geschenkt. Es genügt bereits darauf hinzuweisen, dass in den klassischen Arbeiten von K. Gedroiz über die Adsorptionsfähigkeit des Bodens, die Frage des Grades der Beweglichkeit der adsorptiv gebundenen Kationen (und des adsorbierten Wasserstoffs speziell) fast nicht berührt wird.

Nur im Laufe des letzten Jahrzehnts, im Resultate der erfolgreichen Entfaltung der Lehre von den Formen der Bodenazidität, wurde auch die Frage der Beweglichkeit im Boden des einen der adsorptiv gebundenen Kationen, und zwar des adsorbierten Wasserstoffs, einer Durcharbeitung unterworfen. Die Untersuchungen von Kappes und vieler anderen Forscher des Auslandes, von Askinasi, Tjulin u. a. in der UdSSR, haben gezeigt, dass das adsorptiv gebundene Wasserstoffion in verschiedenen Böden und im Bereich ein und derselben Bodenart, keine gleichen Eigenschaften besitzt. Je nach der Stellung im adsorbierenden Komplexe charakterisiert sich ein Teil des austauschfähigen Wasserstoffs durch eine grosse Beweglichkeit, der andere aber durch eine geringere. In der üblichen Terminologie wird das mobilste Wasserstoffion des Bodens von dem Ausdruck Austauschazidität des Bodens umfasst; das weniger mobile adsorbierte Wasserstoffion wird gewöhnlich hydrolytische Bodenazidität genannt. Nach der Meinung von Page (3) besteht zwischen der hydrolytischen und der Austauschazidität kein prinzipieller Unterschied; dieser Standpunkt wurde auch durch die Arbeit von Askinasi (4) bestätigt, der bewiesen hat, dass der adsorbierte H, welcher der hydrolytischen Bodenazidität entspricht, durch die Kationen der Neutralsalze ebenso ersetzt werden kann, wie der der Austauschazidität entsprechende adsorbierte H; der ganze Unterschied besteht nur in der Langwierigkeit der Behandlung des Bodens mit der Salzlösung, da der weniger mobile Wasserstoff der hydrolytischen Azidität langsamer und schwerer aus dem Boden durch die Kationen der verwendeten Neutralsalzlösung verdrängt werden kann, als der mobilere Wasserstoff der Austauschazidität des Bodens.

Prof. Prjanischnikow meint (5), dass der am wenigsten mobile adsorbierte Wasserstoff des Bodens, der bei alkalischer Reaktion durch andere Kationen ersetzt werden kann und der die sogenannte „hydrolytische“ Bodenazidität bildet, — mit dem Wasserstoffion der Säuren mit sehr niedriger Dissoziationskonstante, wie z. B. dem Phenol, verglichen werden kann". Aus dem angeführten Zitat folgt, dass die Beweglichkeit des adsorbierten Wasserstoffs offenbar in gewisser Abhängigkeit von der Kraft der Bodensäuren (Azidoiden nach der Terminologie von Michaelis) ist; dabei wird der am wenigsten mobile adsorbierte Wasserstoff durch die schwächsten Azidoiden des Bodens dissoziiert.

In der Arbeit von Parker (6) dient die Kraft der Bodensäuren als unmittelbares Kriterium der Beweglichkeit des adsorbierten Wasserstoffs. Zur Bestimmung der Kraft der Bodensäuren wurde die Methode von Truog (7) gewählt. In dieser Methode konkurrieren äquiva-

lente Mengen des adsorbierten Wasserstoffs des Bodens und des Wasserstoffs der Essigsäure (in der Lösung) um die in der Lösung in gleicher Menge vorhandene Base. Die Kraft der Bodensäuren charakterisiert sich durch die Verteilung der Base zwischen Essigsäure und Boden. Je mehr Essigsäure in freiem Zustande in der Lösung zurückbleibt, umso grösser ist die Kraft der Bodensäuren.

Die Trüogsche Methode ausnützend, bestimmte Parker die Beweglichkeit des adsorbierten Wasserstoffs im Boden folgenderweise: 100 g Boden werden zwei Minuten in 300 ccm einer Kaliumazetatlösung, das in einer dem Gehalt des adsorbierten Wasserstoffs des Bodens äquivalenten Menge genommen wird, geschüttelt. Die Beweglichkeit des adsorbierten Wasserstoffs drückte sich durch die Menge der sich auslösenden Essigsäure aus, in % vom Gehalt des adsorbierten Wasserstoffs im Boden. Nach Angaben der ausgeführten Untersuchung erwies sich die Mobilität des adsorbierten Wasserstoffs in verschiedenen Böden als sehr verschieden, sich im Bereich von 5 bis 28% verändernd. Böden mit gleichem Gehalt an adsorbiertem Wasserstoff zeichneten sich durch sehr grosse Unterschiede seiner Beweglichkeit aus. Die effektive Azidität (d. h. das Produkt des Multiplizierens der Menge des adsorbierten Wasserstoffs mit seiner Beweglichkeit) verändert sich in verschiedenen Böden mehr als um das hundertfache.

Zahlreiche Arbeiten über die Frage nach Bodenaziditätsformen, sowohl als auch die Arbeiten von Parker, weisen unbestreitbar darauf hin, dass das adsorbierte Wasserstoffion des Bodens nicht als ganz einförmig, seinen Eigenschaften nach, betrachtet werden kann. Die Eigenschaften des adsorbierten Wasserstoffs (seine Beweglichkeit) verändern sich fortwährend je nach den Eigenarten der Bodenkolloide (Azidoide), welche das Wasserstoffion dissoziieren. Die Frage nach der Beweglichkeit anderer adsorbieter Bodenkationen (ausser H) in Abhängigkeit von den Eigenarten der adsorbierenden Oberfläche, wurde in der Literatur fast gar nicht berührt und experimentelle Angaben fehlen auf diesem Gebiete gänzlich. Weiter unten werden experimentelle Angaben dargelegt, die bei der Untersuchung der Gleichungen der Bodenaustauschadsorption erhalten worden sind und die auf die Notwendigkeit der Ergründung der Beweglichkeit nicht nur des adsorbierten Wasserstoffs, sondern auch der adsorbierten Basen hinweisen.

## II. Gleichungen der Austauschadsorption in Böden und die Beweglichkeit der adsorbierten Kationen

Die empirische Gleichung von Freundlich-Boedeker ist bekanntlich, der am meisten verbreitete mathematische Ausdruck des Adsorptionsprozesses in Böden:

$$v = KC^{\frac{1}{n}}, \quad (1)$$

wo  $y$  — Menge des adsorbierten Stoffes pro Masseneinheit des Adsorbenten,  $C$  — Gleichgewichtskonzentration des adsorbierten Stoffes,  $K$  und  $n$  — Konstanten. In naher Verbindung mit der Gleichung von Freundlich steht diejenige von Wiegner-Jenny<sup>1</sup>:

$$y = K \left( \frac{C}{a-C} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

wo  $a$  — Ausgangskonzentration des adsorbierten Stoffes; alle anderen Bezeichnungen, — wie in Formel (1).

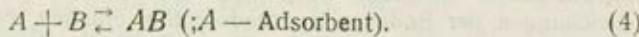
Es ist leicht zu sehen, dass beide Adsorptionsgleichungen die von Freundlich und die von Wiegner, ein grenzloses; Anwachsen der Menge des adsorbierten Stoffes parallel mit der Zunahme der Konzentration des Adsorbens, voraussehen. Das Fehlen eines Grenzwertes für die Adsorptionsfähigkeit des Adsorbenten (im Fall von Böden wird diese Größe „Adsorptionskapazität“ oder Summe der adsorbierten Kationen genannt), widerspricht den experimentellen Fakten, die in Böden bei der Austauschadsorption beobachtet werden und zeigen die Unbrauchbarkeit der Formeln von Freundlich und Wiegner zur Charakterisierung der im Boden vorschiggehenden Austauschreaktionen.

Im Vergleich mit den Gleichungen von Freundlich und Wiegner scheint, vom theoretischen Standpunkte aus, die Formel von Langmuir und Pauli mehr begründet zu sein; sie ist auf Grund molekular-kinetischer Vorstellungen aufgebaut und hat (nach einiger Vereinfachung) folgende Form:

$$y = \frac{SC}{C+K}, \quad (3)$$

wo  $S$  — Grenzmenge des Stoffes, die in adsorbierten Zustand übergehen kann;  $K$  — Konstante; die übrigen Bezeichnungen — wie oben.

Es ist leicht ersichtlich, dass die Langmuirsche Gleichung eigentlich der Ausdruck der Massenwirkungsgesetzes für die Anschlussreaktionen ist, die nach dem Schema verlaufen:



In der Tat, wenn wir die Ausgangskonzentration des Stoffes  $A$  durch  $S$ , die Menge des sich bildenden Stoffes  $AB$  durch  $y$ , die Gleichgewichtskonzentration des Stoffes  $B$  durch  $C$  und die Gleichgewichtskonzentration des Stoffes  $A$  durch  $(S-y)$  bezeichnen werden, so erhalten wir laut dem Massenwirkungsgesetz  $(S-y) C = Ky$ , wo  $K$  — Gleichgewichtskonstante; hieraus entspringt unmittelbar die Gleichung von Langmuir:

$$y = \frac{CS}{C+K}.$$

---

<sup>1</sup> Zum Unterschied von der Freundlichschen Gleichung sieht die Gleichung von Wiegner die Unabhängigkeit der Adsorption von dem Grad der Verdünnung der Lösung voraus.

Die Anwendbarkeit der Langmuirschen Formel zu den Adsorptionsprozessen, die nach dem Typus der Anschlussreaktionen verlaufen, ist von vielen Forschern bewiesen worden (Versuche von Stadnikow mit der Adsorption der Säuren durch schwarzes Anilin, Versuche von Rakowsky mit der Adsorption der Alkalien durch Stärke u. a.). Die auf Grund der Langmuirschen Gleichung berechnete Konstante bleibt in diesen Reaktionen wirklich konstant in weiten Grenzen der Konzentrationsveränderungen der reagierenden Stoffe.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu den Reaktionen des doppelten Austausches, welcher der Austauschadsorption in Böden zu Grunde liegt, ergibt eine Adsorptionsgleichung, die der von Gans<sup>1</sup> im Jahre 1913 vorgeschlagenen (8) analog ist:

$$(S - v) = Ky^2 \quad (5)$$

Bezeichnungen sind wie oben.

Die experimentellen Angaben von Wiegner ausnutzend, hat Gans durch die Versuche mit der Gegenwirkung von Permutit und Ammoniumchlorid gezeigt, dass die Gleichung (5) zu den Adsorptionsprozessen, die bei diesen Versuchen stattfinden, angewandt werden kann. Die Konstante  $K$ , die nach Gleichung (5) berechnet wurde, veränderte sich bei der Änderung der Konzentration des Ammoniumchlorids nach Gans' Angaben in folgender Weise:

|            |                                  |
|------------|----------------------------------|
| Versuch 1: | 0,29 — 0,39 — 0,39 — 0,41        |
| " 2:       | 0,46 — 0,47 — 0,48 — 0,46 — 0,47 |
| " 3:       | 0,53 — 0,46 — 0,48 — 0,45 — 0,47 |
| " 4:       | 0,46 — 0,44 — 0,44 — 0,48        |

Aus den angeführten Data sieht man, dass die Konstante  $K$  im den Versuchen von Wiegner, auf Grund der Gansschen Formel berechnet, praktisch der bei der Veränderung der Konzentration des Ammoniumchlorids unverändert bleibt. Die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes (nach der Beständigkeit der Konstanz zu urteilen) zu den Austauschreaktionen in Permutiten, führte Gans zum Schlusse, dass diese Reaktionen chemischer Art sind.

Die Ganssche Formel wurde im Weiteren mehrmals sowohl in kolloid-chemischer als auch in der agro-chemischen Literatur zur Charakterisierung der Austauschadsorption ausgenutzt.

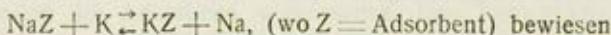
So wurde z. B. in der Arbeit von Anderegg und Lutz (9) bei den Versuchen mit der Gegenwirkung des mit Basen ungesättigten Tons und der Neutralsalze, eine Gleichung geprüft, die mit jener von Gans vollkommen zusammenfällt. Die Menge des dabei verdrängten austauschfähigen Wasserstoffs wurde mittels der Chinhydr-

<sup>1</sup> Gans setzt seine Gleichung zusammen auf der Annahme sich basierend, dass die Anionen des adsorbierenden Bodenkomplexes monobasisch sind. Diese Annahme wurde durch die jüngsten Arbeiten von Vanselow-Kerr, Anderegg und Lutz u. a. genügenderweise begründet.

ronelektrode bestimmt. Die Konstante  $K$  erwies sich bei diesen Versuchen als nicht ganz beständig; die Verfasser meinen, die beobachteten Abweichungen könnten durch die Versuchsfehler erklärt werden.

Eine Austauschadsorptionsgleichung, die auf Grund des Massenwirkungsgesetzes abgeleitet worden und ihrer Form nach der Gansschen vollkommen analog ist, wurde auch von Kerr (10) und Vanselow (11) angewandt.

Der letztgenannte Forscher hat an einer Reihe von Versuchen mit Bentoniten und Bodenkolloiden die Anwendbarkeit der Gleichung (5) zu den Austauschreaktionen, die nach folgendem Schema verlaufen:



Lipatow führt in seiner Arbeit (12) ebenfalls interessante Angaben an, welche die Anwendbarkeit der Gleichung (5) zu zahlreichen Adsorptionsprozessen bestätigen. Als Beispiel seien die Resultate der Konstanzberechnung in Versuchen mit der Adsorption von Ba (aus dem Ba-Azetat) durch  $\text{NO}_3$ -Alisarin, angeführt. Der Versuch weist auf die Beständigkeit der bei diesem Prozess beobachteten Konstanz bei Konzentrationsveränderungen der reagierenden Stoffe.

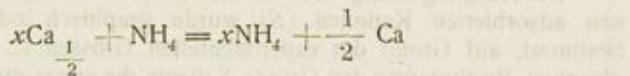
| Konzentration der reagierenden Stoffe |       | Konstante $K$ |
|---------------------------------------|-------|---------------|
| $C_1$                                 | $C_2$ |               |
| 1,74                                  | 0,29  | 0,184         |
| 0,82                                  | 0,20  | 0,191         |
| 0,37                                  | 0,13  | 0,181         |
| 0,13                                  | 0,08  | 0,180         |

In jüngster Zeit wurde die Ganssche Formel wiederum von B. Nikolsky (13) und E. Gapon als Isotherme der Austauschreaktion in Böden, vorgeschlagen. Gapon äussert die Meinung, dass diese Formel von fundamentaler Bedeutung für die ganze Lehre von der Adsorptionsfähigkeit der Böden ist und „eine Revolution in der Methodik der Adsorptionskapazitätsbestimmung hervorrufen muss“ (14).

Gans hat seine Formel ohne Berücksichtigung der Valenzen der reagierenden Kationen zusammengestellt, was einen ihrer grössten Nachteile bildet. Gapon macht den Versuch, den erwähnten Defekt zu beseitigen und schlägt eine Modifizierung der Gleichung<sup>1</sup> für die Austauschreaktionen

<sup>1</sup> Die Ableitung der Formel, vom formellen Standpunkte aus, fällt mit der Ableitung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zusammen.

vor, die unter Mitwirkung von Kationen verschiedener Valenz vor sich gehen, wie z. B. bei der Gegenwirkung zwischen den im Boden adsorptiv gebundenen Kalzium und dem Chlorammonium. Die Austauschreaktion zwischen dem im Boden adsorptiv gebundenen Kalzium und dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  der Lösung durch folgende Formel ausdrückend,



kommt Gapon zu dem Ausdruck:

$$A_1 C_2 = K A_2 C_1^{\frac{1}{2}}$$

wo  $A_1$  = Menge des adsorbierten Ca,

$A_2$  = " " "  $\text{NH}_4$ ,

$C_1$  = Konzentration des verdrängten Ca in der Lösung,

$C_2$  = " " in der Lösung des  $\text{NH}_4$ ,

$K$  = Konstante;

hieraus wird die Adsorptionsisotherme abgeleitet (beim Umtausch des bivalenten Kations in adsorptiv gebundenem Zustand aufs monovalente Kation in der Lösung):

$$\frac{C_1^{\frac{1}{2}}}{C_2} \cdot \frac{A_2}{A_1} = K. \quad (6)$$

Unten sind die Gleichungen von Langmuir, Gans und Gapon angeführt, alle mit gleichen Symbolen ausgedrückt (die oben zum Ausdruck der Gleichungen von Freundlich, Wiegner, Langmuir und Gans verwendet wurden):

$$\text{Gleichung von Langmuir} \quad (S - y)C = Ky^1 \quad (3)$$

$$\text{Gleichung von Gapon} \quad (S - y)C = Ky^{1.5} \quad (6)$$

$$\text{Gleichung von Gans} \quad (S - v)C = Ky^2 \quad (5)$$

Bei dieser Entgegenstellung ist der enge Zusammenhang und die gegenseitigen Übergänge zwischen den drei erwähnten Adsorptionsgleichungen leicht zu erblicken.

Ohne uns auf den theoretischen Begründungen dieser Gleichungen weiter aufzuhalten, wollen wir hier einige experimentelle Angaben zu deren Prüfung anführen.

Zwecks Vergleich der Formeln von Langmuir (3), Gans (5) und Gapon (6) haben wir die Angaben der Versuche von Gedroiz (15) mit der Behandlung des Bodens mit Chlorammoniumlösungen verschiedener Konzentrationen und die Versuche von Wiegner (16) mit der Behandlung des Permutits mit demselben Salz ausgenutzt.

Die Menge der aus dem Boden in die Lösung ausgedrängten Basen ( $\text{Ca} + \text{Mg}$ )<sup>1</sup> und die Menge des in der Lösung (nach der Gegeneinwirkung mit dem Boden) zurückgebliebenen Chlorammoniums<sup>2</sup> wurden in den Versuchen von Gedroiz in Milläquivalenten in den Versuchen von Wiegner in Millimolen ausgedrückt.

Die Ausgangsmenge der im Boden (oder im Permutite) vorhandenen adsorbierten Kationen ( $S$ ) wurde graphisch oder mathematisch bestimmt, auf Grund der experimentellen Größen  $C$  und  $y$ . Zur graphischen Bestimmung der Größe  $S$  diente die etwas modifizierte Formel von Gans:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{S} + \frac{K}{S} \cdot \frac{V}{C} \quad (7)$$

Beim Auftragen im rechtwinkligen System der Koordinaten auf der Abszissenachse der Größen  $\frac{y}{C}$ , auf der Ordinatenachse der Größen  $\frac{1}{y}$ , erhält man eine Gerade, welche die Ordinatenachse auf der Höhe  $\frac{1}{S}$  durchschneidet.

Die Ausmessung des abgeschnittenen Teils ermöglicht die Berechnung der Summe der im Boden adsorptiv gebundenen Kationen<sup>3</sup>.

Zur mathematischen Berechnung des Wertes  $S$  diente die Formel:

$$S = \frac{y_1 y_2 (y_1 C_2 - y_2 C_1)}{y_1^2 C_2 - y_2^2 C_1} \quad (8)$$

Die Gleichung (8) wird algebraisch abgeleitet durch Einsetzen in die Ganssche Formel von zwei verschiedenen  $C_1$ -und  $C_2$ -Konzentrationen und der ihnen entsprechenden Größen  $y_1$  und  $y_2$ :

$$(S - y_1) C_1 = K y^2 \quad \text{und} \quad (S - y_2) C_2 = K y^2$$

Diese beiden Gleichungen hinsichtlich  $S$  lösend, erhalten wir die Gleichung (8). Tabelle 1 gibt die Resultate der Zusammenstellung der Data der Formeln von Gans, Gapon und Langmuir bei den Versuchen von Gedroiz (Gegeneinwirkung von 200 g eines Samara Tschernosems mit 1000 ccm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ); Tabelle 2 schildert die entsprechenden Data des Versuchs von Wiegner (Gegeneinwirkung von 5 g Permutit und 100 ccm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

<sup>1</sup> Diese Mengen werden weiter durch  $S$  bezeichnet.

<sup>2</sup> Diese Mengen werden weiter durch  $C$  bezeichnet.

<sup>3</sup> Auf analoge Weise wird die Größe  $S$  auf Grund der Formel von Gapon (VI) berechnet. In diesem Falle werden auf die Abszissenachse die Größe  $\frac{S}{C}$ , auf die Ordinatenachse — die Größe  $\frac{1}{S}$  aufgetragen. Die auf Grund der beiden erwähnten Formeln von Gapon und von Gans, ausgerechneten Größen stimmen meistens ziemlich gut miteinander überein.

Tabelle 1

Versuch von Gedroitz (200 g eines Samara Tschernosems + 1000 ccm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) Data in Milliequivalenten pro 1 L der Lösung.

| Ausgangsmenge von $\text{NH}_4\text{Cl}$ | $y$  | $C$    | $y/C$  | $\frac{1}{y}$ | $\frac{y}{y-S}$ | $\frac{1}{K_1} = \frac{y}{C} \cdot \frac{y}{S-y}$ | $\frac{V^y}{C}$ | $\frac{1}{K_2} = \frac{V^y}{C} \cdot \frac{y}{S-y}$ | $\frac{1}{K} = \frac{1}{C} \cdot \frac{y}{S-y}$ |
|--|------|--------|--------|---------------|-----------------|---|-----------------|---|---|
| 4000                                     | 88,7 | 3911,2 | 0,0227 | 0,011         | 27,8            | 0,631   | 0,021           | 0,0667  | 0,0071  |
| 2000                                     | 82,6 | 1971,4 | 0,043  | 0,012,1       | 8,79            | 0,378   | 0,0047          | 0,0113  | 0,0046  |
| 1000                                     | 74,2 | 925,8  | 0,080  | 0,013,5       | 4,17            | 0,334   | 0,0093          | 0,0388  | 0,0045  |
| 750                                      | 72,2 | 677,8  | 0,106  | 0,013,9       | 3,55            | 0,387   | 0,0125          | 0,0456  | 0,0054  |
| 500                                      | 67,4 | 432,6  | 0,156  | 0,014,0       | 1,74            | 0,27  | 0,0131          | 0,0523  | 0,0033  |
| 250                                      | 56,0 | 194,0  | 0,289  | 0,017,8       | 1,56            | 0,451   | 0,0386          | 0,0602  | 0,008   |
| 100                                      | 39,0 | 11,0   | 0,639  | 0,025,6       | 0,736           | 0,470   | 0,103           | 0,0758  | 0,012   |
| 50                                       | 25,4 | 2,16   | 1,03   | 0,039,4       | 0,381           | 0,32  | 0,205           | 0,0781  | 0,016   |
| 10                                       | 8,0  | 2,0    | 4,00   | 0,125         | 0,052           | 0,331   | 1,42            | 0,135   | 0,048   |

$y$  — Menge der aus dem Boden verdrängten Basen = Menge des vom Boden adsorbierten  $\text{NH}_4$ -Ions.

$C$  — Menge des in der Lösung bleibenden  $\text{NH}_4$ -Ions nach Wechselwirkung mit dem Boden.

$S$  (graphisch) = 29.

$K_1$  = Konstante in der Formel von G a n s (5).

$K_2$  = Konstante in der Formel von G a p o n (6).

$K$  = Konstante in der Formel von Langmuir (3).

Tabelle 2

Versuch von Wiegner (5 g Permutit + 100 ccm NH<sub>4</sub>Cl). Data in Milliequivalenten pro 100 ccm.

| $v$    | $C$    | $\frac{y}{C}$ | $\frac{1}{y}$ | $\frac{y}{S-y}$ | $\frac{1}{K_1} = \frac{v}{C} \cdot \frac{y}{S-y}$ | $\frac{Vy}{C}$ | $\frac{1}{K_2} = \frac{Vy}{C} \cdot \frac{y}{S-y}$ | $\frac{1}{K} = \frac{1}{C} \cdot \frac{C}{S-y}$ |
|--------|--------|---------------|---------------|-----------------|---|----------------|--|---|
| 2,577  | 0,890  | 2,9           | 0,388         | 0,137           | 0,317   | 1,81           | 0,248  | 0,154   |
| 4,033  | 2,792  | 1,44          | 0,248         | 0,184           | 0,265   | 0,72           | 0,132  | 0,083   |
| 5,272  | 50,19  | 1,05          | 0,19          | 0,327           | 0,343   | 0,457          | 0,150  | 0,065   |
| 9,780  | 10,159 | 0,663         | 0,147         | 0,464           | 0,308   | 0,255          | 0,118  | 0,045   |
| 6,256  | 24,804 | 0,373         | 0,103         | 0,765           | 0,235   | 0,123          | 0,094  | 0,031   |
| 11,522 | 56,988 | 0,202         | 0,087         | 1,16            | 0,234   | 0,0595         | 0,069  | 0,020   |
| 13,630 | 123,4  | 0,11          | 0,0735        | 1,74            | 0,191   | 0,03           | 0,052  | 0,014   |
| 17,900 | 324,14 | 0,055         | 0,056         | 5,11            | 0,283   | 0,131          | 0,067  | 0,016   |

 $y$  = Menge der aus dem Permutit verdrängten Basen-Menge des vom Permutit adsorbierten NH<sub>4</sub>-Ions. $C$  = Menge des in der Lösung bleibenden NH<sub>4</sub>-Ions nach Wechselwirkung mit dem Permutit. $S = 21,4$  (graphisch). $K_1$  = Konstante in der Formel von Gans (5). $K_2$  = Konstante in der Formel von Gapon (6). $K$  = Konstante in der Formel von Langmuir (3).

Tabelle 3

Tabelle 3

Vergleich der Änderungen der Konstanten, ausgerechnet auf Grund der Formeln von Gans —  $K_1$  und von Gapon —  $K_2$  (Nach Versuchen von Gedroiz). Konzentration in Milliäquiv. auf das in der Tabelle angegebene Volum der Lösung.

| Bezeichnung<br>des Versuchs<br>und $\text{NH}_4\text{Cl}$<br>Konzentration | Konstanten      |                 |       |
|--|-----------------|-----------------|--|-----------------|-----------------|--|-----------------|-----------------|--|-----------------|-----------------|-------|
|  | $\frac{1}{K_1}$ | $\frac{1}{K_2}$ |       |
| 100 g des Tula Tschernosens + 1 L $\text{NH}_4\text{Cl}$                   | 4000            | 0,051           | 0,011  | 4000            | 0,034           | 0,0044   | 4000            | 0,202           | 0,032  | 2000            | 0,278           | 0,045 |
|  | 2000            | 0,070           | 0,013  | 3000            | 0,031           | 0,0043   | 1000            | 0,158           | 0,027  | 1000            | 0,271           | 0,045 |
|  | 1000            | 0,104           | 0,019  | 2000            | 0,040           | 0,0056   | 100             | 0,185           | 0,043  | 100             | 0,268           | 0,069 |
|  | 500             | 0,111           | 0,022  | 1000            | 0,053           | 0,0079   |                 |                 |  |                 |                 |       |
|  | 100             | 0,083           | 0,023  | 500             | 0,049           | 0,0085   |                 |                 |  |                 |                 |       |
|  | 50              | 0,067           | 0,023  | 250             | 0,042           | 0,0086   |                 |                 |  |                 |                 |       |
|  | 10              | 0,035           | 0,020  | 100             | 0,034           | 0,0092   |                 |                 |  |                 |                 |       |
|  |                 |                 |  | 75              | 0,033           | 0,0091   |                 |                 |  |                 |                 |       |
|  |                 |                 |  | 50              | 0,031           | 0,0108   |                 |                 |  |                 |                 |       |
|  |                 |                 |  | 25              | 0,029           | 0,0114   |                 |                 |  |                 |                 |       |
|  |                 |                 |  | 10              | 0,064           | 0,0286   |                 |                 |  |                 |                 |       |
| $S = 37$   |                 |                 |  | $S = 83$        |                 |  |                 |                 |  | $S = 41,2$      |                 |       |

Tabelle 3 führt uns noch ergänzende Data an zum Vergleich der aus den Formeln von Gans und Gapon abgeleiteten Konstanten.

Aus Tabellen 1—3 ist ersichtlich, dass: 1) laut Angaben der Versuche von Gedroiz und Wiegner die Konstante  $K$  der Formel von Langmuir (3) nicht unverändert bleibt, sondern grösser wird mit dem Anwachsen der Chlorammoniumkonzentration; hieraus folgt, dass die Langmuirsche Gleichung nicht als zum Ausdruck der Austauschadsorption in Boden anwendbar angesehen werden darf; 2) die Konstante  $K$  der Gansschen (oder Gaponschen) Formel, laut den Versuchen von Gedroiz und von Wiegner, mit der Gegeneinwirkung von Boden und Permutit mit Neutralsalz berechnet, fast unverändert bleibt im weiten Intervalle der Konzentration der angewandten Salzlösung. Somit sehen wir, dass diese Gleichungen, anscheinend den Prozess der Austauschreaktion in Böden besser zum Ausdruck bringen als die Gleichung von Langmuir.

Jetzt schreiten wir zu der Darlegung der Resultate der von uns ausgeführten Versuche mit der Gegeneinwirkung der Böden mit schwachen Salzsäurelösungen. Bei diesen Versuchen wurden die Bodeneinwagen (3,75 — 25g) in 150 ccm HCl 20 Minuten geschüttelt; folgende, präliminar genau bestimmte HCl-Konzentrationen wurden dazu genommen: 0,01 — 0,015 — 0,02 — 0,025 — 0,035 — 0,05 — 0,075 — 0,2. In der sofort nach dem Schütteln abfiltrierten Flüssigkeit wurde die Gleichgewichtskonzentration der zurückgebliebenen Säure  $C_1 — C_2 — C_3$ ... durch Titrieren ohne Kochen mit Indikator Bromthymolblau, bestimmt. Nach der Differenz zwischen den Ausgangs- und den Gleichgewichtskonzentrationen der Säure wurde die Menge der neutralisierten Säure  $y_1 — y_2 — y_3$  bestimmt (der Menge der aus dem Boden verdrängten Basen äquivalente). Zur Berechnung des Wertes  $K$  (auf Grund der experimentellen Data, die beim Schütteln des Bodens in 0,025 und 0,1-n HCl ermittelt wurden) wurde die Formel (8) verwendet; die Konstante  $K$  wurde aus Formeln (3) und (5) berechnet. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind zum Teil in Tabelle 4 zusammengeführt.

Aus den Angaben der Tabelle 4 sieht man, dass: 1) die nach der Gansschen Formel berechneten Grössen  $y$  mit den experimentell ermittelten ziemlich gut zusammenfallen (mit Ausnahme der Versuche mit den schwächsten Konzentrationen der HCl)<sup>1</sup>; 2) die Grösse der Konstante

<sup>1</sup> Es sei beiläufig erwähnt, dass man mittels der Gansschen Formel, mittels Titrieren von zwei schwachen HCl-Bodenauszügen, die annähernde Summe der adsorbierten Basen im Boden berechnen kann. Bei unseren Versuchen wurden zwei gleiche (5 — 25 g) Bodeneinwagen in 150 ccm 0,01 und 0,02-nHCl-Lösungen geschüttelt; die Gleichgewichtskonzentrationen der nach der Gegeneinwirkung mit Boden zurückbleibenden HCl (d. h.  $C_1$  und  $C_2$ ) wurden durch Titrieren mit Bromthymolblau bestimmt. Nach der Differenz zwischen den Ausgangskonzentrationen der Säure und ihren Gleichgewichtskonzentrationen, welche nach der Gegeneinwirkung mit Boden zurückbleiben ( $C_1$  und  $C_2$ ), wurden die Mengen der neutralisierten Säure bestimmt ( $y_1$  und  $y_2$ ). Die Grösse  $K$  wurde nach Formel (VIII) ausgerechnet.

Tabelle 4

Veränderung der Menge der aus dem Boden verdrängten Basen ( $y$ ) und der Werte der Konstante  $K$  in der Formel von Langmuir und  $K_1$  in der Formel von Gans bei der Gegenwirkung des Bodens mit den HCl-Lösungen (im Zusammenhang mit der Gleichgewichtskonzentration der Säure  $C$ ) in M. E. pro 100 g Boden.

| Ausgangskonzentration von HCl in norm. | Podsolierter Lehm der Timirjaz-Akademie |               |           |           |       | Podsolierter Lehm des Dolgorudny Versuchsfeldes |               |           |           |       | Tschernosem der Mironowka Versuchsstation |               |           |           |       |
|--|---|---------------|-----------|-----------|-------|---|---------------|-----------|-----------|-------|---|---------------|-----------|-----------|-------|
|  | $C$                                     | $y$           |           | Konstante |       | $C$   | $y$           |           | Konstante |       | $C$                                       | $y$           |           | Konstante |       |
|  |   | experimentell | berechnet | $K$       | $K_1$ |   | experimentell | berechnet | $K$       | $K_1$ |   | experimentell | berechnet | $K$       | $K_1$ |
| 0,01                                   | 1,41                                    | 3,83          | 3,14      | 0,53      | 0,14  | 8,47  | 9,17          | 8,56      | 2,89      | 0,32  | 1,14                                      | 16,53         | 13,34     | 1,13      | 0,07  |
| 0,015                                  | 4,51                                    | 4,25          | 4,16      | 1,07      | 0,25  | 19,02   | 10,25         | 10,10     | 3,71      | 0,36  | 6,17                                      | 23,05         | 22,5      | 2,63      | 0,11  |
| 0,02                                   | 6,77                                    | 4,41          | 4,50      | 1,43      | 0,32  | 25,75   | 10,51         | 10,50     | 4,57      | 0,44  | 11,5                                      | 25,7          | 25,7      | 3,23      | 0,13  |
| 0,035                                  | 13,44                                   | 4,74          | 4,90      | 1,79      | 0,36  | 45,96   | 10,81         | 11,20     | 5,20      | 0,48  | 27,8                                      | 28,9          | 29,0      | 3,85      | 0,13  |
| 0,05                                   | 20,9                                    | 5,00          | 5,00      |           |       | 74,93   | 11,52         | 11,50     | —         | —     | 55,8                                      | 30,6          | 31,0      | 4,13      | 0,14  |
| $S =$                                  | 5,31                                    |               |           |           |       | 12,3  |               |           |           |       | 32,9                                      |               |           |           |       |

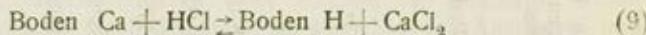
Anmerkung:  $y$  wurde nach der Formel von Gans (5) berechnet.

*K*, nach der Gansschen Formel berechnet, nicht unverändert bleibt, sondern merklich grösser wird mit dem Anwachsen der Konzentration der einwirkenden Säure<sup>1</sup>.

Wodurch erklärt sich die Veränderlichkeit der Konstante *K* (nach der Gansschen Formel berechnet) in den Versuchen mit der Gegeneinwirkung der Böden mit Säurelösungen?

Die Veränderlichkeit der Konstante *K* in Versuchen mit der Gegeneinwirkung der Böden mit Säure ist nicht unerwartet; und in der Tat, die Grösse *K* könnte nur in dem Fall unverändert bleiben, wenn in der Reaktion der Gegeneinwirkung mit Säure nur irgend eine einzige bestimmte chemische Verbindung beteiligt wäre. Wir haben aber im Boden es mit einem ganzen Komplex von Verbindungen der Type der Azidoide und Saloide (nach der Terminologie von Michaelis) zu tun, die ihrer Aktivität nach verschieden sind. Bei der Gegeneinwirkung des Bodens mit Säure werden mit dem Anwachsen der Säurekonzentration immer neue Portionen der mit verschieden starken Bodenazidoiden verbundenen adsorbierten Basen in den Prozess der Gegeneinwirkung mit hereingezogen. Hieraus wird klar, dass bei der Änderung der Konzentration der auf den Boden einwirkenden Säure, die Gleichgewichtskonstante in der Gansschen Formel nicht unverändert bleibt, sondern in die eine oder die andere Seite verschoben wird.

Wir wollen den Versuch angehen festzustellen, wie sich die Grösse der „Konstante“ verändern muss beim Anwachsen der Konzentration der Säure in der Formel:



Bei der Einwirkung auf den Boden der schwächsten Säurelösungen werden aus dem adsorbierenden Komplex die mit dem Boden am „lockersten“ (schwächsten) verbundenen adsorbierten Basen verdrängt. Mit dem Anwachsen der Konzentration der einwirkenden Säure werden aus dem Boden die weniger mobilen, die mit dem adsorbierenden Bodenkomplex fester verbundenen adsorbierten Basen verdrängt. Die Festigkeit der Verbindung der austauschbaren Basen mit dem adsorbierenden Bodenkomplex muss von dem Wesen der adsorbierenden Oberfläche abhängen: je weniger aktiv die im adsorbierenden Komplex vorhandenen Azidoide<sup>2</sup> sind, umso weniger sind sie fähig, die adsorbierten Basen bei der Einwirkung auf den Boden der HCl, festzuhalten. Eine analoge Erscheinung wird bei der Gegeneinwirkung von Salzen schwacher Säuren (z. B. Natriumazetat und Natriumphenolat) mit einer stärkeren Säure (z. B. HCl) beobachtet. Bei der Gegeneinwirkung des Natriumazetats und -Phenolats mit HCl bleibt das Natriumsalz des Phenols in der Lösung in einer kleineren Menge

<sup>1</sup> Ein umfangreicheres Material weist auf die Veränderlichkeit der Konstante in den Formeln von Gans und Gapon auch in Versuchen mit Neutralsalzlösungen hin.

<sup>2</sup> Es werden hier die mit den adsorbierten Basen verbundenen Azidoide gemeint, d. h. die Saloide, nach Michaelis.

zurück und löst eine grössere Menge des freien Phenols aus, als das Natriumazetat, dank der schwächeren Azidität des Phenols im Vergleich mit der Essigsäure.

Bei der Zugabe der Säure  $HA_1$  (mit der Dissoziationskonstante  $K_1$ ) zum Salze Ba (mit der Dissoziationskonstante  $K_2$  der Säure  $HA_2$ ) wird die Menge  $y$  des in der Lösung zurückbleibenden Salzes Ba durch folgende Gleichung bestimmt:

$$y^2 (K_1 - K_2) + 2yK_2 C - K_2 C^2 = 0$$

(wenn Salz und Säure in gleicher Konzentration  $= C$  genommen worden sind). Die Ableitung der oben angeführten Gleichung basiert auf der bekannten Formel, welche die Wasserstoffionenkonzentration der Pufferlösung aus Säure und ihrem Salz bestimmt:

$$[H] = K \frac{\text{Säure}}{\text{Salz}}$$

ist leicht ersichtlich, dass bei  $K_2 = 0$

$$v = 0, \text{ bei } K_2 = K_1$$

$$v = \frac{K}{2}$$

Je kleiner somit  $K_2$  ist, d. h. je schwächer die Säure, ist welche das Salz bildet, eine umso kleinere Menge dieses Salzes wird in der Lösung bei Zugabe einer freien Säure mit der Dissoziationskonstante  $K_1$  zurückbleiben. Analogisch hiermit — je schwächer die Azidoide sind, welche mit den adsorbierten Basen im Boden verbunden sind, umso kleinere Mengen dieser Basen bleiben im Boden zurück nach der Gegeneinwirkung dieses letzteren mit der Säurelösung d. h. umso leichter verdrängt die Säure die adsorbierten Basen aus den Böden.

Aus dem Dargelegten ist ersichtlich, dass bei der Einwirkung auf den Boden schwächer Säurelösungen, die im Komplex am wenigsten fest „sitzenden“, mit den schwächsten Bodenazidoiden verbundenen adsorbierten Basen verdrängt werden; dabei werden beim Austauschprozesse die am wenigsten aktiven, freien Azidoide, welche die sogenannte „hydrolytische“ Bodenazidität bilden, ausgelöst. Damit die Austauschreaktion (s. Gleichung 9) unter diesen Bedingungen von links nach rechts gehe, ist eine relativ kleine Konzentration der reagierenden Stoffe im linken Teile der Gleichung notwendig (da die untersuchten Fraktionen der adsorbierten Basen durch die Säure leicht verdrängt werden); und im Gegenteil, damit die Reaktion (9) in der Richtung von rechts nach links verlaufe, wird eine hohe Konzentration der reagierenden Stoffe im rechten Teile der Gleichung benötigt (da die in der Reaktion sich bildenden wenig aktiven freien Azidoide, welche die hydrolytische Bodenazidität bilden, oder dieser nahe stehen, wenig geneigt sind den

zessi  
oder  
Entf  
diese  
tione  
mit  
stellt  
Frak  
Eige  
Einw  
Meng  
säure  
nowl  
4,9  
Es v  
dass  
trage  
allen  
Salzs  
keit  
die I  
je ge

Bewe

Prob

1

2

3

4

E  
schaf  
diese

adsorptiv gebundenen Wasserstoff gegen die Kationen der Salzlösung auszutauschen). Wenn das Produkt der Konzentrationen der reagierenden Stoffe im linken Teil der Gleichung klein, in dem rechten aber gross sein wird, so wird die „Konstante“  $K$  in der Gleichung: (Boden Ca). (HCl) = K(Boden H). (CaCl<sub>2</sub>) bei der Einwirkung auf den Boden von schwachen Säurelösungen einen niedrigen Wert haben.

Beim Anwachsen der Konzentration der auf den Boden einwirkenden HCl werden aus dem adsorbierenden Bodenkomplex die im Komplex fester „sitzenden“ adsorbierten Basen verdrängt, die mit den stärkeren Bodenazidoiden verbunden sind. Dabei werden beim Austauschprozesse aktiver freie Azidoide ausgelöst, die in der „Austauschbodenazidität“ vorhanden oder ihr nahe sind. Damit die Austauschreaktion unter diesen Bedingungen von links nach rechts verlaufe ist eine höhere Konzentration der reagierenden Stoffe im linken Teile der Gleichung notwendig (da die untersuchten Fraktionen der adsorbierten Basen schwer aus dem Boden zu verdrängen sind); im Gegenteil, damit die Reaktion (9) von rechts nach links gehe, ist eine erniedrigte Konzentration der reagierenden Stoffe im rechten Teil der Gleichung nötig (da die unter solchen Bedingungen sich bildenden aktiveren freien Azidoide mehr geneigt sind, den adsorbierten Wasserstoff gegen die Kationen der Salzlösung auszutauschen). Wenn das Produkt der Konzentrationen der reagierenden Stoffe im linken Teil der Gleichung gross, im rechten aber klein sein wird, muss die „Konstante“  $K$  in der Gleichung: (Boden Ca). (HCl) = K (Boden H). (CaCl<sub>2</sub>) bei der Einwirkung auf den Boden stärkerer Säurelösungen, entsprechend grösser werden.

Aus der Betrachtung der Beweglichkeit der adsorbierten Basen und des adsorptiv gebundenen Wasserstoffs bei der Gegenwirkung von Boden und Säure, folgt somit, dass die „Konstante“ des Gleichgewichts  $K$  (in der Gleichung von Gans) anwachsen muss, mit der Erhöhung der Konzentration der auf den Boden einwirkenden Säure. Das Zusammenfallen dieser Schlussfolgerung mit den experimentellen Angaben (s. oben) kann als eine gewisse Bestätigung der Richtigkeit der oben dargelegten Vorstellungen von der Beweglichkeit der verschiedenen Fraktionen der adsorbierten Basen und des Wasserstoffs im Boden dienen.

### III. Über die Beweglichkeit der adsorbierten Basen in verschiedenen Bodenarten und der verschiedenen Fraktionen der adsorbierten Basen in einer Bodenart

Um die obendargelegten indirekten Hinweise über die verschiedene Beweglichkeit der adsorbierten Basen im Boden durch einen direkten Versuch bestätigen zu können, haben wir folgenden Weg eingeschlagen.

Durch mehrmaliges Schütteln des degradierten Tschernosems der landwirtschaftlichen Versuchs-Station von Mironowka in einer 0,05-n Salzsäurelösung wurden aus diesem Boden die adsorbierten Basen suk-

zessiv ausgezogen. Die hierbei erhaltenen Bodenproben, die in dem oder jenem Grade der adsorbierten Basen beraubt sind, wurden zwecks Entfernung der HCl mit destilliertem Wasser ausgewaschen; die in diesen Proben anwesenden adsorbierten Basen stellten verschiedene Fraktionen der adsorbierten Basen dar, die im Ausgangsboden (d. h. dem mit HCl nicht behandelten) vorhanden gewesen sind. Zwecks Feststellung dessen, ob die auf diese Weise ausgeschiedenen verschiedenen Fraktionen der adsorbierten Basen sich durch gleiche oder verschiedene Eigenschaften charakterisieren (Beweglichkeit), wurden verschiedene Einwagen der erhaltenen Böden, derweise entnommen, dass sie gleiche Mengen der adsorbierten Basen enthielten, in schwacher (0,02-n) Salzsäure geschüttelt. Im erwähnten Versuche wurden 4 Proben des Mironowka Tschernosems genommen, welche 26,1 — 24,5 — 14,6 und 4,9 Milliäquivalente der adsorbierten Basen pro 100 g Boden enthielten. Es wurden aus diesen Bodenproben Einwagen derweise entnommen, dass der Gehalt an adsorbierten Basen in ihnen 1,31 Milliäquiv. betrage. Im Falle der gleichen Beweglichkeit der adsorbierten Basen in allen 4 Bodenproben müsste die Menge der von ihnen neutralisierten Salzsäure ebenfalls gleich sein; im Falle der verschiedenen Beweglichkeit der adsorbierten Basen in den erhaltenen Bodenproben, müssten die Mengen der neutralisierten Säure verschieden sein und umso kleiner, je geringer die Beweglichkeit der adsorbierten Basen im Boden ist.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

Beweglichkeit verschiedener Fraktionen der adsorbierten Basen in dem Tschernosem aus Mironowka. (Daten in Milliäquiv.)

| Probe | Gehalt an absorbier-ten Basen pro 100 g Boden | Gehalt an adsorb. Basen in der gewählten Bodenein-wage | Ausgangs-menge der 0,02-n-HCl vor der Wechselein-wirkung mit Boden | Die nach Wechselein-wirkung mit Boden zurück-gebliebene Menge von HCl | Menge der neutralisierte HCl-Menge der aus dem Boden ver-drängten Basen | Das-selbe in %/% |
|-------|---|--|--|---|---|------------------|
| 1     | 26,14   | 1,31   | 1,85   | 0,71  | 1,14  | 100              |
| 2     | 24,48   | 1,31   | 1,85   | 0,76  | 1,09  | 96               |
| 3     | 14,63   | 1,31   | 1,85   | 0,83  | 1,02  | 89               |
| 4     | 4,86  | 1,31   | 1,85   | 1,38  | 0,47  | 41               |

Ein analoger Versuch wurde mit podsoliertem Lehm der landwirtschaftlichen Versuchs-Station von Wjatka angestellt; die Ergebniss dieses Versuches sieht man auf Tabelle 6.

Tabelle 6

Beweglichkeit verschiedener Fraktionen der adsorbierten Basen im podsolierten Lehm aus Wjatka (Data in Milliäquiv.).

| Probe | Gehalt an absorbier-ten Basen pro 100 g Boden | Gehalt an absorbier-ten Basen in der ge-wählten Bodenein-wage | Ausgangs-menge der 0,02 n-HCl vor der Wechselein-wirkung mit Boden | Die nach Wechselein-wirkung mit Boden zurück-gebliebene Menge von HCl | Menge der neutralisier-ten HCl-Menge der aus dem Boden verdräng-ten Basen | Das-selbe in % |
|-------|---|---|--|---|---|----------------|
| 1     | 11,58   | 0,58  | 1,94   | 1,39  | 0,55  | 100            |
| 2     | 5,13  | 0,58  | 1,94   | 1,41  | 0,53  | 96             |
| 3     | 2,63  | 0,58  | 1,94   | 1,49  | 0,45  | 82             |

Aus den in Tabellen 5 und 6 angeführten Data folgt, dass die Beweglichkeit verschiedener Fraktionen der adsorbierten Basen in Grenzen ein und derselben Bodenart, verschieden ist. Und tatsächlich, wenn aus der Probe №1 des Mironowka Tschernosems, der 1,31 Milliäquiv. der adsorbierten Basen enthält, die 0,02-n HCl 1,14 Milliäquiv. verdrängt, d. h. 87%, so verdrängt dieselbe Salzsäurelösung aus der Probe №4, welche die gleiche Menge der adsorbierten Basen wie Probe №1 enthält, nur 0,47 Milliäquiv., oder aus der Probe №1 des Wjatka Podsols, der 0,58 Milliäquiv. der adsorbierten Basen enthält, die 0,02-n HCl-Lösung 0,55 Milliäquiv. verdrängt, d. h. 95%, so werden aus der Probe №3, mit derselben Menge der adsorbierten Basen, durch dieselbe Salzsäurelösung nur 0,45 Milliäquiv. oder 78% der im Boden vorhandenen adsorbierten Basen verdrängt.

Der Unterschied der Beweglichkeit der verschiedenen Fraktionen der adsorbierten Basen ist tatsächlich noch bedeutender, denn bei der erwähnten Versuchsanordnung haben wir eigentlich nicht die am meisten und die am wenigsten aktiven Fraktionen der adsorbierten Basen miteinander verglichen, sondern die am wenigsten aktive Fraktion der adsorbierten Basen (in Proben 3—4) mit einer Mischung der Fraktionen (in Probe 1).

Wodurch kann nun die von uns auf experimentellem Wege entdeckte verschiedene Beweglichkeit der verschiedenen Fraktionen der adsorbierten Basen in ein und demselben Boden erklärt werden?

Die ungleiche Beweglichkeit erklärt sich, anscheinend, folgenderweise: 1) durch den verschiedenen Gehalt an adsorbiertem Wasserstoff in den ausgeschiedenen Bodenproben; je mehr des adsorbierten Wasserstoffs in den Bodenproben vorhanden war, umso schwächer (laut dem Massenwirkungsgesetz) verlief von links nach rechts die Reaktion der Verdrängung der adsorbierten Basen aus dem Boden nach dem Schema: Boden  $\text{Ca} + \text{HCl} \rightleftharpoons$  Boden  $\text{H} + \text{CaCl}_2$ ; mit anderen

Worte  
dräng  
Verbü  
ben n  
№ 1  
(mit c  
mobil  
№ 3  
prälin  
wesha  
Basen  
A  
Basen  
der S  
unglei  
und 2  
Je we  
adsor  
in di  
stärke  
in d  
aktive  
mit E  
D  
des  
Fakto  
H' (a  
Basen  
fester  
der  
(infol  
gebur  
adsor  
und  
A  
ten V  
werde  
adsor  
Bewe  
der I  
Wass  
Katio  
der  
zuein  
der a  
B  
des  
tigun

Worten umso weniger geneigt waren die adsorbierten Basen zur Verdrängung aus dem Boden; und 2) durch die ungleiche Festigkeit der Verbindung der adsorbierten Basen in den ausgeschiedenen Bodenproben mit dem adsorbierten Komplex. In der Tat, die Bodenproben № 1 (mit HCl nicht behandelt) enthielten sowohl die mobileren (mit dem Komplex weniger fest verbundenen), als auch die weniger mobilen adsorbierten (fest verbundenen) Basen; aus den Bodenproben № 3 und № 4 waren die mobileren adsorbierten Basen durch die präliminare Behandlung des Bodens mit Salzsäure entfernt worden, weshalb auch diese Proben nur die am wenigsten mobilen adsorbierten Basen, die aus dem Boden schwer zu verdrängen sind, enthielten.

Anscheinend ist die verschiedene Beweglichkeit der adsorbierten Basen (bei der Gegeneinwirkung des Bodens mit schwachen Lösungen der Säuren) das summarische Resultat zweierlei Faktoren: 1) der ungleichen Beweglichkeit der adsorbierten Basen (an und für sich), und 2) des ungleichen Gehaltes an adsorbiertem Wasserstoff im Boden. Je weniger gesättigt die Böden sind, umso fester vermögen sie die adsorbierten Basen festzuhalten und zugleich hiermit widersteht der in diesen Böden vorhandene adsorptiv gebundene Wasserstoff umso stärker der Verdrängung der adsorbierten Basen aus dem Boden (da in den ungesättigten Böden der adsorbierte Wasserstoff in einer aktiveren Form und einer grösseren Menge vorhanden ist als in den mit Basen gesättigten Böden).

Den adsorbierten Basen analog ist die verschiedene Beweglichkeit des adsorbierten Wasserstoffs, das summarische Resultat zweierlei Faktoren: 1) der ungleichen Beweglichkeit des adsorptiv gebundenen H' (an und für sich) und 2) des ungleichen Gehaltes der adsorbierten Basen im Boden. Je höher der Sättigungsgrad des Bodens, umso fester bindet der Boden den Wasserstoff (den unbeweglichsten Fraktionen der Bodenazidität entsprechenden) und umso stärker widerstehen (infolge des Massenwirkungsgesetzes) der Verdrängung des adsorptiv gebundenen Wasserstoffs aus dem Boden die im Boden vorhandenen adsorbierten Basen (die in den gesättigten Böden in grösserer Menge und mobilerer Form als in den ungesättigten, vorhanden sind).

Aus Obendargelegtem ist klar, dass die Beweglichkeit des adsorbierten Wasserstoffs nicht als seine selbstständige Eigenschaft betrachtet werden darf, die von der Menge und Beweglichkeit der im Boden adsorptiv gebundenen Basen nicht abhängt; ganz ebenso darf auch die Beweglichkeit der adsorbierten Basen nicht ohne Zusammenhang von der Menge und Beweglichkeit des im Boden adsorptiv gebundenen Wasserstoffs betrachtet werden. Die Beweglichkeit der adsorbierten Kationen ist der Ausdruck für die „Einheit“ welche das Verhältnis der gegenseitig widersetzlichen Teile des adsorbierenden Komplexes zueinander — des adsorptiv gebundenen Wasserstoffs (Azidoide) und der adsorbierten Basen (Saloide) — charakterisiert.

Bekanntlich drückt sich das Verhältnis der adsorbierten Basen und des adsorptiv gebundenen Wasserstoffs gewöhnlich durch den Sättigungsgrad des Bodens an Basen. Die von diesen Bodenaziditätsanzeigern,

in der Praxis der Agronomie errungene Bedeutung muss, anscheinend, dadurch erklärt werden, dass der Grad der Basensättigung des Bodens eigentlich die Beweglichkeit der adsorbierten Basen und des adsorbierten Wasserstoffs im Boden ausdrückt.

Das Verhältnis zwischen dem Grad der Sättigung des Bodens mit Basen und der Beweglichkeit der letzteren kann durch folgenden unserer Versuche illustriert werden: es wurden Einwagen von drei ihrem Sättigungsgrad nach verschiedenen Bodenarten (der mit Basen am stärksten gesättigte Mironowka Tschernosem, der weniger stark gesättigte podsolierter Wjatka Boden und der an Basen ärmste podsolierter Waldboden des Westgebiets) derweise entnommen, dass die adsorbierten Basen in ihnen in äquivalenten Mengen (1 und 2 Milliäquiv.) vorhanden seien; diese Bodenproben wurden in 100 ccm 0,02-n-HCl geschüttelt; die Mengen der durch die Salzsäure aus diesen Böden verdrängten adsorbierten Basen werden auf Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7

Beweglichkeit der adsorbierten Basen in verschiedenen Böden (Data in Milliäquiv.).

| Boden                             | Gehalt an adsorbierten Basen pro 100 g Boden | Gehalt an adsorb. Basen in der gewählten Bodeneinwage | Ausgangsmenge der 0,02-n-HCl vor der Wechselwirkung mit Boden | Die nach Wechselwirkung mit Boden zurückgebliebene Menge der HCl | Menge der neutralisierten HCl Menge der aus dem Boden verdrängten Basen | Dasselbe in %/% |
|-----------------------------------|--|---|---|--|---|-----------------|
| Mironowka Tschernosem . . . . .   | 27,9   | 1,0   | 1,87  | 0,93   | 0,94  | 100             |
| Wjatka; podsolierter Boden . . .  | 11,6   | 1,0   | 1,94  | 1,05   | 0,89  | 95              |
| West-Gebiet; podsolierter Boden . | 5,1  | 1,0   | 1,94  | 1,22   | 0,72  | 77              |
| Mironowka Tschernosem . . . . .   | 27,9   | 2,0   | 1,94  | 0,39   | 1,55  | 100             |
| Wjatka; podsolierter Boden . . .  | 11,6   | 2,0   | 1,94  | 0,1  | 1,43  | 92              |
| West-Gebiet; podsolierter Boden . | 5,1  | 2,0   | 1,94  | 0,69   | 1,25  | 81              |

Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, dass die Beweglichkeit der adsorbierten Basen in verschiedenen Böden verschieden ist. Die adsorbierten Basen des Tschernosems charakterisieren sich durch die grösste

Beweglichkeit. Weniger mobil sind die adsorbierten Basen in sauren Böden (in Wjatka und besonders in Böden aus dem Westgebiet).

Analoge Resultate wurden von Parker und Pate (17) erhalten. Diese Forscher haben bei ihrer Arbeit 100 g Boden in eine Kaliumazetatlösung geschüttet, die ebensoviel Kaliumäquivalente enthält, wie im Boden des adsorbierten Ca vorhanden ist. Auf Grund ihrer Untersuchungen sind sie zum Schlusse gekommen, dass die Beweglichkeit des adsorbierten Ca in Böden verschieden ist (in sauren Böden mit dem pH-Wert 4,5 ist sie am kleinsten).

Die angeführten Materialien zeigen somit, dass die adsorbierten Basen sich durch ihre verschiedene Beweglichkeit unterscheiden, sowohl in verschiedenen Böden als auch in verschiedenen Fraktionen, im Bereich ein und derselben Bodenart.

#### IV. Bedeutung der Frage der Beweglichkeit der adsorbierten Kationen vom Standpunkte der Agronomie

Die grosse Bedeutung der Frage nach der Beweglichkeit des adsorbierten Wasserstoffs vom Standpunkte der Agronomie hat ihren Ausdruck gefunden in der erfolgreichen Entwicklung der Lehre von den Bodenaziditätsformen und in der weiten Verwendung dieser Lehre in der landwirtschaftlichen Praxis (bei der Kalkung der Böden speziell). Wenn vor dem Erscheinen der Arbeiten von Kappen und anderer

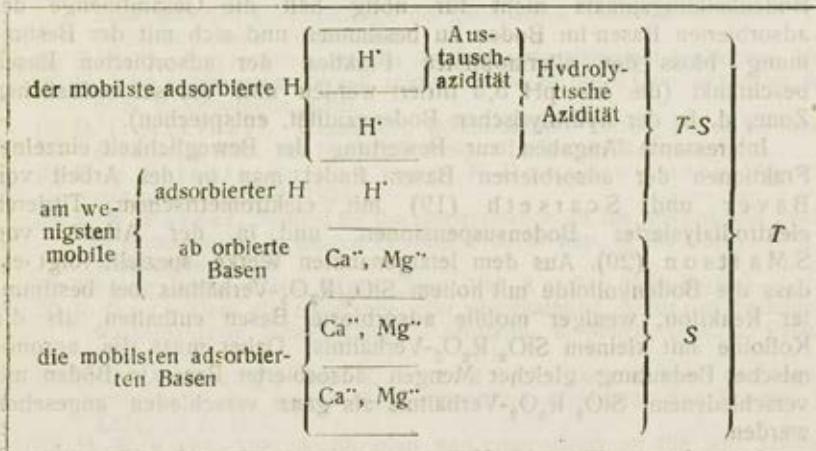


Fig. 1.

Forscher (über die hydrolytische Bodenazidität) bei der Lösung der Frage von dem Kalkbedürfnis der Böden nur die Austauschazidität des Bodens berücksichtigt wurde (s. die klassischen Arbeiten von Gedroiz), so wird heute die Frage von dem Diapason des adsorbierten Wasserstoffs im Boden, der in der Kalkungspraxis unbedingt berück-

sichtigt werden muss, mit vollem Recht aufgeworfen und experimentell gelöst. Ganz ebenso unbedingt notwendig ist die Lösung der Frage nach dem Diapason der adsorbierten Basen im Boden, die bei der Kalkungspraxis berücksichtigt werden müssen. Zur Aufklärung dieser Frage wenden wir uns zu dem Schema des adsorbierenden Bodenkomplexes—Fig. 1. Aus dem Schema sieht man, dass in der Praxis bei der Lösung der Fragen der Bodenkalkung wir z. Z. auf die Berechnung des gesamten adsorbierten H verzichten und diesen nur im Diapason der hydrolytischen Bodenazidität (und manchmal nur der Austauschazidität) bestimmen. Die Frage ist an der Hand, ob es nötig ist, in Zwecken der Praxis, die Gesamtmenge der adsorbierten Basen im Boden immer zu berechnen, und ob es nicht richtiger wäre in einer Reihe von Fällen, sich mit der Bestimmung bestimmter, mobilster Fraktionen der adsorbierten Basen des Bodens zu begnügen.

Zu dieser Folgerung kommt in seinen interessanten Arbeiten Goy (18), der es für möglich erachtet „die Menge der adsorbierten Basen nur in der Zone, die für Zwecke der Praxis von Bedeutung ist“, zu bestimmen; „von Bedeutung für die Praxis ist aber hauptsächlich, die Menge der adsorbierten (oder der fehlenden) Basen in der Zone der schwerlöslichen Säuren ( $\text{pH } 5,5 - 7,7$ )“.

Zur Bestimmung dieser Menge und zur Festsetzung der „Pufferungszahlen“ empfiehlt Goy die von ihm ausgearbeitete Methode der elektrometrischen Titrierung des Bodens.

Aus obenangeführtem Zitat sieht man, dass Goy für die Ziele der Bodenkalkungspraxis nicht für nötig hält die Gesamtmenge der adsorbierten Basen im Boden zu bestimmen und sich mit der Bestimmung bloss der allermobilsten Fraktion der adsorbierten Basen beschränkt (die bis  $\text{pH } 5,5$  titriert werden und der schwerlöslichen Zone, d. h. der hydrolytischen Bodenazidität, entsprechen).

Interessante Angaben zur Bewertung der Beweglichkeit einzelner Fraktionen der adsorbierten Basen findet man in der Arbeit von Bauer und Scarseth (19) mit elektrometrischem Titrieren elektrodialysierter Bodensuspensionen, und in der Arbeit von S.Mattson (20). Aus dem letztgenannten Werke, speziell, folgt es, dass die Bodenkolloide mit hohem  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnis bei bestimmter Reaktion, weniger mobile adsorbierte Basen enthalten, als die Kolloide mit kleinem  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Daher muss die agronomische Bedeutung gleicher Mengen adsorbieter Basen in Böden mit verschiedenem  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnis als ganz verschieden angesehen werden.

Aus obenangeführtem Material sehen wir, dass die Untersuchung des Kationteils des adsorbierenden Bodenkomplexes, die bis heute sich hauptsächlich auf die Feststellung der Zusammensetzung und der Menge der adsorbierten Bodenkationen beschränkte — im weiteren durch eine Erforschung deren Beweglichkeit, als eines ihrer wesentlichen Merkmale, das, anscheinend, von grosser praktischer Bedeutung ist, ergänzt werden muss.

## V. Schlussfolgerungen

1. Bei der Untersuchung des Kationenteils des adsorbierenden Bodenkomplex muss gleichzeitig mit der Bestimmung der Zusammensetzung und der Gesamtmenge der adsorbierten Bodenkationen, auch deren Qualität oder Beweglichkeit berücksichtigt werden.

2. Die literarischen Angaben über die Beweglichkeit der adsorbierten Kationen berühren hauptsächlicherweise, nur eines aus der Zahl der adsorbierten Kationen, und zwar, den Wasserstoff. Die Frage nach der Beweglichkeit des adsorbierten Wasserstoffs ist in der Lehre von den Bodenaziditätsformen durchgearbeitet. Angaben über die Beweglichkeit der adsorbierten Basen fehlen in der Literatur fast gänzlich.

3. Die von den Autoren erhaltenen experimentellen Materialien weisen auf eine verschiedene Beweglichkeit der adsorbierten Basen in verschiedenen Böden und in verschiedenen Fraktionen der adsorbierten Basen einer einzelnen Bodenart hin.

4. Die Frage nach der Beweglichkeit der adsorbierten Kationen, im allgemeinen, und der adsorbierten Basen, speziell, ist von grosser agronomischer Bedeutung. Es werden Angaben angeführt, welche auf die Bedeutung dieser Frage speziell bei der Bestimmung des Kalkbedürfnisses des Bodens hinweisen.

## LITERATUR

- (1) K. K. Gedroiz. Der adsorbierende Bodenkomplex und die adsorbierten Bodenkationen als Grundlage der genetischen Bodenklassifikation. Lig. 38/80, Nossowka Vers. Station.
- (2) K. K. Gedroiz. Die Lehre von der Adsorptionsfähigkeit des Bodens, 1932.
- (3) H. Page. The nature of soil acidity. Trans. of the II Com. of the Int. Soc. of S. S. Groningen, 1926.
- (4) D. L. Askinasi. Wesen der Bodenazidität. Vortrag auf d. Konferenz der Sowjet Sekt. der Intern. Bodenkundl. Ges. 1933.
- (5) D. N. Prjanischnikow und M. K. Domontowitsch. Agrochemie in der UdSSR. 1928.
- (6) F. W. Parker. Method for the determination of the amount and avidity of exchangeable hydrogen in soils. Proc. a. pap. of the I Cong. of S. S. Washington. 1928.
- (7) Truog. Journ. Indus. Engin. Chem. Vol. 8 p. 341 (nach Parker)
- (8) R. Gans. Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate. Zentralbl. f. Miner., Geol. u. Paläont. 1913.
- (9) F. O. Anderegg and R. P. Lutz. A study of base exchange in soils with the aid of the quinhydrone elektrode. Soil Science, Vol. XXIV, № 6, 1927.
- (10) H. W. Kerr. The identification and composition of the soil alumino-silicate active in base exchange and soil acidity. Soil Sci. 26.
- (11) A. P. Vanselow. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. Soil Science, Vol. XXXIII, № 2, 1932.
- (12) S. M. Lipatow. Die Lehre von den Kolloiden. 1933.
- (13) B. P. Nikolsky. Vortrag auf der Konferenz der Sowjet Sekt. der I. B. G. 1933.
- (14) E. N. Gapon. Quantitätsgesetze in der Lehre von der Adsorptionsfähigkeit der Böden. J. Chemister. a. soz. Landwirtsch. № 11—12, 1932.
- (15) K. K. Gedroiz. Chemische Bodenanalyse. 1932.

- (16) G. Wiegner. Zum Basenaustausch in der Ackererde. Journ. f. Landwirtschaft. 1912. H. 2.
- (17) F. W. Parker und W. W. Pate. Base exchange in soil colloids and the availability of exchangeable calcium in different soils. Journ. of the Amer. Soc. of Agr. 1926. Vol. 18. № 6.
- (18) S. Goy und O. Roos. Kalkarbeit. XIX Zeitschr. f. Pfl. Düng. und Bodenkd. B. 20, H. 1/2. 1931.
- (19) L. D. Bauer and G. D. Scarseth. The nature of soil acidity as affected by the  $\text{SiO}_2$ -sesquioxide ratio. Soil Science, Vol. XXXI, № 3, 1931.
- (20) S. Mattson. Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  ratio. Proc. and Pap. of the I Int. Congr. of Soil Science. Washington, 1928.
- 21) Michaelis. Die Wasserstoffionenkonzentrationen. 1922.

die gezeigt werden kann, dass die aktiveren Bodenarten am stärksten adsorbiert haben. Es ist damit eine Möglichkeit der Anionenabsorption aus dem Boden zu schließen, was natürlich auch mit einer endlichen Lösungsmöglichkeit von  $\text{OH}^-$  bis  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zusammenhängt, wenn man weiß, dass sich die  $\text{OH}^-$ -Ionen auf dem Boden verteilen. Es ist nicht möglich, dass die  $\text{OH}^-$ -Ionen auf dem Boden verteilt sind, wenn sie nicht in der Lage wären, einen Boden zu binden. Es ist daher eine Möglichkeit, dass die  $\text{OH}^-$ -Ionen auf dem Boden verteilt sind, aber sie können nicht binden.

## BINDUNG DER ANIONEN UND DES KALZIUMS DURCH BÖDEN UND IHRE KOMPONENTEN BEI VERSCHIEDENEN pH-WERTEN

I. N. ANTIPOV-KARATAEV, A. P. WISCHNJAKOV  
und W. G. SOTSCHEWANOV

Leningrad

In unserer letzten Arbeit (2) haben wir eine kurze geschichtliche Übersicht über die Frage nach der Bindung der Anionen durch den Boden gegeben. In dem vorliegenden Aufsatz sehen wir daher hiervom gänzlich ab. Die erwähnte Arbeit hatte zum Ziel, die Abhängigkeit der Umladung der in der UdSSR am weitesten verbreiteten Bodenarten von der Anionenadsorption zu untersuchen. Es war daher natürlich, dass wir in saurem Medium gearbeitet haben. Bei den Versuchen wurden als Säuren  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_4$  gewählt. Es wurden folgende Bodenarten untersucht: Tschernosem, podsoliger Boden, gelber podsoliger Boden, Alkali-Boden und Krasnosem (Roterde). Die Versuche der Umladung der Böden mit Säuren haben gezeigt, dass der Krasnosem aus Tschakwa durch alle untersuchten Säuren am leichtesten umgeladen wurde; ihm folgten in dieser Hinsicht die Proben des podsoligen und des gelben podsoligen Bodens (Sotschi). Weder der Alkali-Boden, noch der Tschernosem konnten durch Säuren umgeladen werden, während Methylenblau alle Bodenproben umgeladen hat. In der Fraktion der Teilchen mit dem Durchmesser  $< 1 \mu$  konnte kein Parallelismus zwischen der Umladungsfähigkeit der Böden und dem Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$  festgestellt werden. Es wurde eine direkte Abhängigkeit der Leichtigkeit, mit der die Umladung der untersuchten Böden vorsieht, von den in ihnen vorhandenen beweglichen  $\text{R}_2\text{O}_3$ -Formen, gefunden, die mittels des Tammschen Oxalat-Auszugs und des 5% KOH-Auszugs von Gedroiz bestimmt werden. Wir nahmen an, dass die Ursache der Umladung der Böden in dem Dissolutionseffekt zu suchen sei, d. h. in der Bildung salzartiger Verbindungen der Säurenionen mit den Sesquioxiden und der Adsorption dieser Verbindungen durch die Bodenteilchen, wodurch die neuen Kolloidteilchen des Bodens einen amphotyiden Charakter erhalten. Wir ließen aber auch die Möglichkeit offen, dass in manchen Fällen solche amphoty-

toide Teilchen, welche im sauren Medium eine positive Ladung aufweisen müssen, ursprünglich vorhangen sein können. Die Versuche der Anionenbindung haben gezeigt, dass zwischen der Umladungsfähigkeit der Böden und ihrer Fähigkeit  $\text{PO}_4^{''''}$ ,  $\text{SO}_4^{''''}$ ,  $\text{Cl}'$ , und  $\text{NO}_3'$  zu adsorbieren kein starker Parallelismus beobachtet werden kann. Auch jene Bodenproben, welche in den entsprechenden Säuren nicht umgeladen wurden, haben eine Bindung der Anionen, besonders von  $\text{PO}_4^{''''}$  und  $\text{SO}_4^{''''}$  aufgewiesen. Doch eine Abhängigkeit der Umladung selbst von der Anionenbindung konnte nicht beobachtet werden. Die Menge der gebundenen Anionen hängt im sauren Medium hauptsächlich von der Menge der mobilen  $\text{R}_2\text{O}_3$ -Formen, die im Boden vorhanden sind, und dem Löslichkeitsgrad ihrer salzartigen Verbindungen die sich bilden ab. In dieser Hinsicht ist ein gewisser optimaler pH-Wert (nicht unter 2,2) gefunden worden. Bezüglich ihrer Adsorbierung verhielten sich die einzelnen Anionen folgendermassen:

a)  $\text{PO}_4^{''''}$  wurde durch alle untersuchten Bodenarten gebunden wobei maximale Bindung beim Krasnosem bei  $\text{pH}=1,9$  (74 Milliäquiv. je 100 g Boden), die minimale beim Tschernosem bei  $\text{pH}=2,9$  (14 Milliäquiv. je 100 g Boden) beobachtet wurde;

b) das  $\text{SO}_4^{''''}$ -Anion wird durch alle Böden, nur in geringerem Masse gebunden; die grössten Mengen werden auch hier beim Krasnosem bei  $\text{pH}=2,4$  (14,5 Milliäquiv. je 100 g Boden) und dem gelben podsoligen Boden bei  $\text{pH}=2,2$  (16,3 Milliäquiv. je 100 g Boden) beobachtet; minimale Adsorption zeigte der Tschernosem beim pH-Wert = 2,8 (3,0 Milliäquiv. je 100 g Boden);

c) das  $\text{NO}_3'$ -Anion wurde durch die allermeisten Bodenarten negativ adsorbiert. Bei den Versuchen mit Böden, welche sich in Salpetersäure umladen, konnte hinsichtlich des  $\text{NO}_3'$ -Ions keine bestimmte Aussage gemacht werden;

d) einige Bodenarten, die sich nicht umladen, adsorbierten  $\text{Cl}'$ -Ionen ebenfalls negativ. Es wurden, aber auch solche Fälle beobachtet, wo  $\text{Cl}'$  positiv adsorbiert wurde sowohl durch die sich umladenden, als auch die sich nicht umladenden Böden. Die maximale Menge des durch 100 g Boden gebundenen Cl wurde beim Krasnosem bestimmt (4,9 Milliäquiv.).

Wir haben unsere Befunde von zwei Standpunkten aus betrachtet: 1) dem des rein chemischen Zusammenhangs zwischen Anionen mit den Bodenkörpern und 2) dem physikalisch-chemischen (Adsorption). Die Tatsache der Umladung einiger Böden weist an und für sich schon auf das Vorhandensein der letzteren Form des Zusammenhangs zwischen Anionen und Böden hin. Ist nun aber in diesem Fall die getrennte Betrachtung der beiden Zusammenhangsformen richtig, d. h. werden sie dabei nicht künstlich getrennt? Welche Bodenkörper sind am wirksamsten bei der Anionenbindung? Welches sind die Bedingungen der Anionen und Kationenbindung? Ist es möglich bei gleicher Reaktion des Mediums mittels ein und desselben Adsorbenten eine äquivalente Adsorption der verschiedenwertigen Anionen zu erhalten? Diese Fragen wurden bei unseren

auf-  
stü-  
' zu-  
uch  
ige-  
D<sub>4</sub>  
lbst  
nge  
von  
den  
die  
Vert  
iten  
  
den  
niv.  
(14)  
  
rem  
tas-  
sem  
' g  
eim  
  
ten  
in  
ine  
  
II-  
ch-  
en-  
ale  
no-  
  
tet:  
mit  
rp-  
ind  
im-  
in-  
ien  
che  
ig?  
ig?  
ind  
eren

Untersuchungen behandelt; die Ergebnisse dieser letzteren bilden unsere Zweite, vorliegende, Mitteilung.

Bei der Ausführung des analytischen Teils der Arbeit haben M. M. Stschodro und N. W. Astafiev tätig mitgewirkt, wofür die Autoren ihnen ihren innigsten Dank aussprechen. Die Arbeit wurde im Laboratorium für Düngersforschung und agronomische Bodenkunde, bei materieller Unterstützung des Komitees für Chemisierung des Rats der Volkskommissare der UdSSR ausgeführt.

### I. Objekte und Methodik der Untersuchung

Es wurden als Adsorbenten folgende von uns künstlich dargestellte Gele gewählt:  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , Gele des Alumosilikats und des Eisensilikats, und zwei Bodenproben — Solonetzartiger Tschernosem (II. Horiz.) und Krasnosem aus Tschakwa (III. Hor.). Das  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ -Gel wurde durch Fällung aus der  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lösung mittels HCl und nachträgliches Auswaschen des Niederschlages mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der  $\text{Cl}^-$ -Reaktion im Filtrat, dargestellt. Das bei der Temperatur von 30 — 40°C getrocknete  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ -Gel wurde in einer Flasche mit geschliffenem Propfen aufbewahrt. Das gekaufte  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ -Gel wurde von  $\text{SO}_4^{2-}$  Spuren befreit, unter denselben Bedingungen wie  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  getrocknet und in eine Flasche mit geschliffenem Propfen getan. Das Eisenoxydhydrat wurde aus einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung durch Fällung mittels  $\text{NH}_4\text{OH}$  und nachfolgendes Auswaschen des Chlors aus dem Niederschlag mit destilliertem Wasser dargestellt. Die Eisen- bzw. Aluminiumsilikate wurden durch Zusammengießen von  $\text{FeCl}_3$ - bzw.  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen mit der  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lösung und ein darauffolgendes Auswaschen des Chlors aus den Niederschlägen mit destilliertem Wasser erhalten. Die Bodenproben wurden zerrieben und durch ein Sieb mit einer Imm-Lochung getrieben. Die Ausführung der Versuche der Anionenbindung geschah ungefähr 6 Monate nach der Herstellung der erwähnten Präparate. Die Versuche dauerten ungefähr zwei Jahre. Im Laufe dieser Zeit konnten selbsterklärend gewisse Umwandlungen in unseren künstlich hergestellten Präparaten vor sich gehen, doch müssten diese, unseres Erachtens, nach den ersten 6 Versuchsmonaten relativ klein sein und sollten deshalb keinen wesentlichen Einfluss auf die Untersuchungsergebnisse haben. In Tabelle 1 wird eine chemische Charakterisierung der Objekte gegeben.

Wir möchten jedes Objekt kurz charakterisieren.

1)  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Aus der Literatur ist bekannt (31, 68 u. a.) dass je nach der Darstellungsweise und der Art der Ausgangsstoffe, das Kieselsäuregel verschiedene Mengen von Hydrat- und Adsorptionswasser enthalten kann. Simon und Rath (68) haben mit gasförmiger HCl auf  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  eingewirkt und dabei bestimmte  $\text{SiO}_2$ -Hydrate erhalten, welche folgenden Säureformen entsprechen:  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Orthokieselsäure,  $\text{SiO}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ -Pyrokieselsäure und  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Metokieselsäure. Außerdem war selbstverständlich auch noch adsorptiv

Gesamte chemische Zusammensetzung der Adsorbenten in % der Trockensubstanz.

Tabelle 1

| Adsorbent   | Hygrosk.<br>Wasser | Glühver-<br>lust | Humus | Chemisch<br>gebund.<br>Wasser | SiO <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O<br>nach der<br>Differenz | SiO <sub>2</sub><br>R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      |
|---|--------------------|------------------|-------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|---|---|------|
| 1) SiO <sub>2</sub> nH <sub>2</sub> O . . . . .               | 75,67              | 4,39             |       | 4,39                          | 94,94            |                                |                                |      |      |      |   |   |      |
| 2) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O . . . . . | 11,61              | 23,00            |       | 28,00                         |                  | 72,55                          |                                |      |      |      |   |   |      |
| 3) FeO <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O . . . . .               | 8,22               | 10,59            |       | 10,59                         |                  |                                | 90,09                          |      |      |      |   |   |      |
| 4) Aluminiumsilikat . . .                                     | 18,35              | 7,85             |       | 7,85                          | 52,77            | 39,13                          |                                |      |      |      |   |   | 2,29 |
| 5) Eisenstilikat . . . . .                                    | 32,65              | 7,57             |       | 7,57                          | 59,62            |                                | 32,71                          |      |      |      |   |   | 4,86 |
| 6) Solonetzartiger Tscher-<br>nosem . . . . .                 | 10,53              | 6,23             | 2,88  | 3,75                          | 70,96            | 8,58                           | 7,72                           | 0,39 | 1,31 | 0,50 | 3,91  |   | 8,93 |
| 7) Krasnosem aus Tschak-<br>wa (III Hor.) . . . . .           | 12,23              | 10,76            | 0,45  | 10,31                         | 42,2             | 24,89                          | 19,73                          | 0,70 | 0,42 | 0,83 | 0,15  |   | 1,11 |

gebu  
Gel,  
entsp  
Den  
Nach  
Dialy  
es ac  
das ]  
Pauli  
den  
haber  
sen.  
das !  
2 das  
Kra  
ratur  
miscl  
und  
Mitar  
und  
Selb  
3 Fe<sub>2</sub>C  
fir  
trock  
ethyl  
weist  
Ausz  
und  
seine  
das )  
(sein  
rung  
H<sub>4</sub>O  
tister  
Berei  
Aus  
nahe  
4 bindi  
das ,  
getro  
von  
(16)  
von  
SO<sub>3</sub>  
habe

gebundenes Wasser vorhanden. Das von uns dargestellte lufttrockene Gel von  $\text{SiO}_2$  entsprach  $\text{SiO}_2 + 2,8 \text{H}_2\text{O}$ . Nach dem Trocknen bei  $105^\circ$  entsprach das Verhältnis  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  folgender Formel:  $\text{SiO}_2 \cdot 0,244\text{H}_2\text{O}$ . Den Gehalt an anderen Stoffen haben wir nicht analytisch untersucht. Nach Pauli (50) entspricht das  $\text{SiO}_2$ -Sol nach der gewöhnlichen Dialyse folgender Formel:  $x(\text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}), y\text{SiO}_3^- + y\text{Na}^+$ , d. h. dass es adsorbiertes  $\text{Na}^+$  enthält. Nur durch längere Elektrodialyse wird das  $\text{Na}^+$  entfernt und durch das Wasserstoffion ersetzt. Anionen (in Paulis Fall-C1',  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) sind in dem Sol nicht gefunden worden. Lottermoser und Kiehn und Grundmann (20) haben auf das Vorhandensein von Chlorionen in dem Sol hingewiesen. Die Frage nach der Bindung der Anionen durch das Gel und das  $\text{SiO}_2$ -Sol bleibt jedoch ungelöst.

2)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{n H}_2\text{O}$ . Die Zusammensetzung war  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3,09\text{H}_2\text{O}$  für das Ausgangsgel und  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2,18\text{H}_2\text{O}$  für das bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknete. Kraut (31) nimmt an, dass ein solches Gel (mit einem bei Temperaturen über  $100^\circ$  beständigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt bis zu 27%) ein chemisches Individuum ist. Zu den gleichen Schlüssen kamen Balagew und Krastew (6). Nach den Angaben von Hüttig und seiner Mitarbeiter (25,26) ist unser Gel dem Hydrargillit nah. Ausser  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  haben wir in unserem Gel keine anderen Stoffe bestimmt. Selbstredend konnte es noch  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen enthalten.

3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{nH}_2\text{O}$ . Aus den Angaben der Tabelle 1 können folgende  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse im Gel abgeleitet werden:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,85\text{H}_2\text{O}$  für das Ausgangsgel und  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,81\text{H}_2\text{O}$  für das bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknete. Thiessen und Koerner (66) haben aus dem Ferriäthylat ein hydrophobes Eisenhydroxydsol erhalten. Dieses Beispiel beweist, dass das Wesen des sich bildenden Eisenhydroxyds von der Art der Ausgangverbindungen abhängt. Die Untersuchungen von Balarew und Krastew (6) und die zahlreichen Arbeiten von Hüttig und seinen Mitarbeitern haben gezeigt, dass unter normalen Bedingungen das polyhydrate Eisenhydroxyd zum Übergang in Hydrohematit strebt (seine Zusammensetzung:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ ). Die isobare Dehydratisierung des Limonits hat gezeigt, dass das Wasser, solange mehr als 1 Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorhanden ist, leicht abgegeben wird; bei weiterer Dehydratisierung zeigt sich, dass eine beständige Menge des Wassers im Bereich zwischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$  festgehalten wird. Aus diesen Befunden folgt, dass unser Eisenhydroxyd dem Limonit nahe steht. Es konnte möglicher Weise auch Chlorionen enthalten.

4) Das Aluminiumsilikat kann als folgende provisorische Verbindung ausgedrückt werden:  $\text{SiO}_2 \cdot 0,437\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,65\text{H}_2\text{O}$  (für das Ausgangsgel) und  $\text{SiO}_2 \cdot 0,437\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,49\text{H}_2\text{O}$  (für das bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknete). In den in letzter Zeit erschienenen interessanten Arbeiten von Schwarz und Brenner und von Schwarz und Walcker (16) wurde die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Niederschlags von  $m\text{Al}_2\text{O}_3 \text{nSiO}_2$  von der Reaktion des Mediums und dem  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ -Verhältnis der Ausgangslösung untersucht. Die letzteren Autoren haben in neutraler Lösung beim Ausgangsverhältnis in der Lösung

$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1,6$  einen amorphen Niederschlag von der Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Beim Altern ging diese amorphe Masse in eine kaolinförmige über. Die Zusammensetzung unseres Gels war folgende:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,29\text{SiO}_2 \cdot 3,79\text{H}_2\text{O}$ , was einer Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,29\text{SiO}_2 \cdot 1,12\text{H}_2\text{O}$  des bei  $105^\circ$  getrockneten Gels entspricht. Somit kann man mehr oder weniger bestimmt von dem amorphen und nicht stöchiometrischen Charakter unseres Aluminosilikats reden.

5) **Eisensilikat.** Zusammensetzung unseres Präparates:  $\text{SiO}_2 \cdot 0,205\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,29\text{H}_2\text{O}$  (für das Ausgangsgel),  $\text{SiO}_2 \cdot 0,206\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,43\text{H}_2\text{O}$  (für das bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknete Gel). Nach den Angaben von Ray und Ganguly (55) werden bei der Titration der  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lösung mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung echte Eisensilikate erhalten (wenn man nach der Reaktionswärme urteilt). Dies wird auch von anderen Autoren bestätigt. In unserem Fall haben wir einen beträchtlichen Überschuss von  $\text{SiO}_2$  über der stöchiometrischen Menge  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Folglich ist ein Teil von  $\text{SiO}_2$  augenscheinlich frei.

6) **Der solonetzartige Tschernosem** (II. Hor.) hat ein ausserordentlich weites  $\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (= zirka 9). Der Humusgehalt ist gering — zirka 3%. Die Zusammensetzung der austauschfähigen Basen in % Milläquiv. ist folgendermassen: Ca — 17,41; Mg — 14,21; Na + K — 4,56; Summe — 35,18, d. h. 49,5% von der Summe entfallen auf Ca, 40,4% auf Mg und 10,1% auf N + K. Diese Zusammensetzung ist charakteristisch für die solonetzartigen Horizonte der Böden der Steppe.

7) **Der Krasnosem aus Tschakwa** (III. Hor.) zeichnet sich durch ein ausserordentlich enges  $\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (1,11) aus. Sowohl dieser Umstand als auch Angaben der Literatur (s. unsere erste Mitteilung, 2) beweisen das Auftreten freier Hydrate, in diesen Objekte, der Sesquioxyde. Alle diese Eigenschaften bedingen, dass der untersuchte Adsorbent deutlich die Merkmale eines Ampholytoiden zeigt. Hieraus folgt auch die charakteristische Zusammensetzung der Austauschbasen (nach Gedroiz): Ca — 0,98; Mg — 0,38; H — 20,51; Summe — 21,87 in Milläquiv. pro 100 g Boden. Wir sehen somit, dass 93,7% der Summe die Wasserstoffionen bilden, welche bei der Reaktion bis zu  $\text{pH} = 6,2$  neutralisiert werden.

**Die Bestimmung des isoelektrischen Punktes.** Wir bestimmten die Ladung der Teilchen der Adsorbenten wie früher (1 Mittl.) mit Hilfe der Elektroosmose. Die Vorteile dieser Methode im Vergleich mit der Kataphorese werden in unserer 1. Mitteilung (2) besprochen. Der Apparat von Umetsu eignet sich wohl zur Bestimmung der Ladung der tonigen Bodenmassen, ist aber fast unverwendbar bei der Untersuchung der meisten unserer künstlich hergestellten Präparate: die Herstellung einer beständigen Membrane und deren Festhaltung in dem engen Teil der Röhre des Umetsuschen Apparats erwies sich als unmöglich. Der erstere von uns hat einen Elektroosmoseapparat konstruiert (Fig. 1.), mit dem man die Ladung der Teilchen beliebiger pulverförmiger Stoffe bestimmen kann. Die Handhabung des Apparats ist sehr einfach: in dem engen Teil *b* der U-förmigen Röhre *a* wird

gewöhnliche oder Glaswatte gebracht und die Suspension eingegossen. Durch Ansaugen mit einer Pumpe wird die Suspension durch die Watte filtriert. Durch mehrfaches Aufgiessen und Filtrieren der Suspension wird die Bildung dichter Membranen in beiden Armen der U-förmigen Röhre erreicht. Nun wird das Filtrat auf die Membranen aufgegossen und dann werden beide Enden mit Gummistöpseln verschlossen. Durch diese führen Glaskröpfchen, die zur Herstellung der elektrischen Verbindung, mit Agar + KCl-Lösung gefüllt sind (elektrolytischer Schlüssel). Von beiden Armen der U-förmigen Röhre zweigt je ein Röhrchen seitlich ab, sodass die beiden Röhrchen parallel zu einander angebracht sind (*c*, *c*). An den Enden dieser letzteren sind graduierte Kapillaren

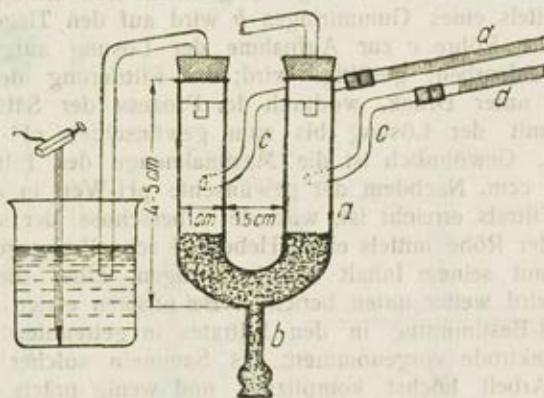


Fig. 1.

angebracht (*d*, *d*) und mit Gummischläuchen angeschlossen. Da zwei parallele Röhren vorhanden sind erlaubt der Apparat eine Differenzab-lesung, da die Differenz der Entfernung zwischen den Menisken der Flüssigkeit in den beiden Röhren sich additiv aus den Bewegungen in einer Röhre zusammensetzt. Bewegt sich nämlich die Flüssigkeit in einer Röhre nach der einen Seite, so bewegt sie sich in der zweiten mit der gleichen Geschwindigkeit in der entgegengesetzten Richtung.

Nachdem die Membrane sich gebildet hat, wird das untere kurze Ende des Apparates mit einem Gummischlauch, der einen Quetschhahn trägt, verschlossen. *e* — Cu SO<sub>4</sub>-Lösung mit Elektroden.

Die Versuchsanordnung war die folgende.

5 g des Adsorbenten wurden in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mit 100 ccm einer zirka 0,05-n-Säurelösung (bei niedrigen pH-Werten mit einer konzentrierteren) übergossen; durch Zugabe verschiedener Mengen von NaOH wurden gewünschte pH-Werte eingestellt. Nach 24 Stunden wurde der grössere Teil des durchsichtigen Filtrats abdekantiert. Der Rest wurde mit Absaugung durch den Apparat zur elektroosmotischen Bestimmung filtriert. Auf die dichte Membrane wurde vorsichtig der abdekantierte Teil aufgegossen. Die weiteren Operationen waren einfach. Es wurde zwei solche pH-Werte

aufgesucht so, dass bei dem einen der Boden positiv geladen wurde und bei dem anderen — negativ. Den Sinn dieser Aufladung konnte man nach der Bewegung des Filtrats in den kapillarischen Röhren beurteilen: in dem ersten Fall fand sie zur Anode, in dem zweiten zur Katode statt. Durch Anwendung von Übergangsmengen der Na OH - Lösung, die zu der entsprechenden Säure ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) zugegeben wurde, strebte man dem Umladungspunkt möglichst näher zu kommen.

**Die Versuche zur Untersuchung der Bindung der Anionen und des Ca durch die Böden** wurden in folgender Weise durchgeführt.

Versuch 1 (s. Fig. 2). Etwa 4-5g des Adsorbenten werden in einem gewogenen Gooch'schen Tiegel *a* gebracht und mit einem Filter zugedeckt; mittels eines Gummiringes *b* wird auf den Tiegel eine 50 cm hohe, weite Röhre *c* zur Aufnahme der Lösung aufgesetzt mit welcher der Adsorbent gesättigt wird; die Filtrierung der Lösung verläuft somit unter Druck, wodurch der Prozess der Sättigung des Adsorbenten mit der Lösung bis zum gewünschten pH-Wert sehr verkürzt wird. Gewöhnlich ist die Maximalmenge des Filtrats nicht mehr als 200 ccm. Nachdem der gewünschte pH-Wert in der letzten Portion des Filtrats erreicht ist, wird der Überschuss der sättigenden Lösung aus der Röhre mittels eines Hebers *d* schnell abgegossen. Der Tiegel wird mit seinem Inhalt sofort gewogen. Über die weiteren Operationen wird weiter unten berichtet. Bei unseren ersten Versuchen wurde die pH-Bestimmung in den Filtraten in getrennten Portionen mittels Glaselektrode vorgenommen; das Sammeln solcher Portionen machte die Arbeit höchst kompliziert und wenig präzis. W. Sotschewa nov hat eine Methode der ununterbrochenen pH-Bestimmung des Filtrats mittels Wasserstoffelektrode vorgeschlagen. Es wurde von ihm auch ein spezieller Mikroapparat zu diesem Zwecke konstruiert (Fig. 2). Das Filtrat kommt in ein schenkeliges Rohr *e*, in dem sich dem Flüssigkeitsstrom ein  $H_2$ -Gasstrom entgegenbewegt, der die Flüssigkeit sättigt; ferner geht das Filtrat an einer winzig kleinen Platin-Elektrode *f* vorbei, die ununterbrochen von einem  $H_2$ -Strom umspült wird, der durch die Kapillare *k* zuströmt. Die Röhre mit der Elektrode hat eine kurze Abzweigröhre, die nach vorne gerichtet ist *l* und ein Ende eines Dreiwegrohres *m* bildet. Dieses ist einerseits mit einer Kalomelektrode durch Agar + KCl, *n*, anderseits mit einer Vorlage *o* verbunden.

Die angestellten Versuche mit Puffern haben gezeigt, dass in unserem Mikroapparat mit einer Wasserstoffelektrode (platinisiertes Platin) die Konstanz des Potentials nach 1-2 Minuten erreicht wird. Dies ist für das gestellte Ziel schnell genug. Die Sättigung einer Einwage bis zu dem gewünschten pH-Wert der Gleichgewichtslösung wurde unter diesen Bedingungen im Laufe eines Tages erreicht.

Die pH-Werte, bis zu denen die Auswaschung der Adsorbenten geführt wurde, waren folgende: 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 8,5 und 10,0. Die Konzentration der Ausgangslösungen, mit denen wir unsere Objekte sättigten, war bezüglich des Anions ungefähr 0,05-n. Zur Erreichung der pH-Werte 2,0; 3,0 und manchmal von 5,0 (je nachdem ob der Adsorbent selbst sauer oder alkalisch war) wurde die Auswaschung

im Gleichgewichtsfiltrat mit einer saureren Lösung vorgenommen (Lösung № 1); die neutralen pH-Werte erhielt man durch Auswaschen mit der Lösung № 2 und endlich wurde die Lösung № 3 zur Erreichung alkalischer Reaktionen (pH-8,5 u. 10,0) verwendet. Zur Sättigung wurde Kalziumsulfat, Kalziumnitrat oder Kaliumphosphat gewählt.

Die Menge des gebundenen Ca und des Anions ( $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{NO}_3'$  und  $\text{SO}_4''$ ) wurde auf folgende Weise bestimmt. Nach der Sättigung mit

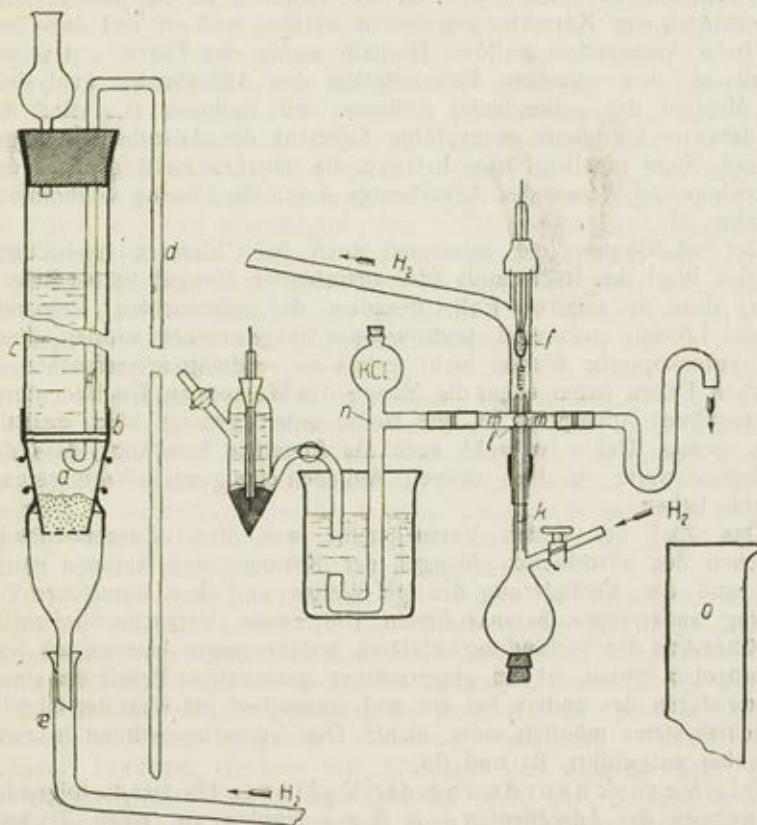


Fig. 2.

der Lösung und dem Auswiegen wurde der Gehalt des Gooch-Tiegels mit folgenden Lösungen behandelt: mit  $\text{HCl}$ -Lösung im Falle von  $\text{CaSO}_4$ , mit  $\text{HNO}_3$ -Lösung bei  $\text{K}_2\text{PO}_4$  und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung im Falle von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . In einem aliquoten Teil der Lösung wurden entsprechende Anionen, in einem anderen — die Menge des Ca bestimmt;  $\text{SO}_4''$  wurde gravimetrisch,  $\text{NO}_3'$  — kolorimetrisch bestimmt,  $\text{PO}_4'''$  — nach der Methode von Lorentz in der modifizierten Form von Scheffer und Ca — gravimetrisch nach der Oxalatmethode bestimmt. Um die adsorbierte Menge ausrechnen zu können, muss

man von der gefundenen Gesamtmenge die mit der Lösung mechanisch zurückgehaltene Menge abziehen. Dazu muss man aber die Menge der Lösung selbst kennen. Wir haben angenommen, dass als Folge des Auswaschens das gesamte hygrokopische Wasser des Adsorbenten durch die Lösung unseres Elektrolyts ersetzt worden ist. Da das Gewicht der Trockensubstanz des Adsorbenten im Gooch-Tiegel bekannt ist, ist es möglich das Gewicht der im Tiegel zurückgehaltenen Lösung zu bestimmen. Es musste aber selbstverständlich an der Einwage des Adsorbenten eine Korrektur angebracht werden, weil ein Teil desselben sich beim Auswaschen auflöst. Deshalb wurde das Filtrat auf seinen Gehalt an den einzelnen Bestandteilen des Adsorbenten analysiert. Die Mengen der gebundenen Anionen und Kationen (Ca) sind auf die derweise korrigierte ausgeglühte Substanz des Adsorbenten umgerechnet. Nicht in allen Fällen hat sich die Annahme bestätigt, dass das hygrokopische Wasser des Adsorbenten durch die Lösung vollkommen ersetzbar ist.

Der bei Nitraten und manchmal auch bei Chloriden beobachtete negative Wert des Rückstands (der adsorbierten Menge) ist ein Beweis dafür, dass in unserem Fall, trotzdem die untersuchten Präparate mit der Lösung andauernd, portionsweise ausgewaschen wurden, diese das hygrokopische Wasser nicht restlos zu verdrängen vermochte; in manchen Fällen nahm sogar die Menge des Wassers zu. Die Bedeutung der negativen Adsorption ist, wie weiter unten gezeigt wird, deshalb gross genug. Daher ist wohl auch die Annahme berechtigt, dass die Adsorptionswerte in allen unseren Angaben eine gewisse Verringerung erfahren haben.

Das Ziel der ersten Versuchsreihe war, den Zusammenhang zwischen den adsorbierten Mengen der Kationen und Anionen einerseits und der Veränderung des pH-Wertes und dem Vorzeichen der Ladung andererseits herauszufinden. Die zweite Versuchsreihe sollte den Charakter der Verbindung aufklären, welche unsere Anionen mit dem Adsorbenten bilden; ist ein gegenseitiger quantitativer Ersatz des einen Anions durch das andere bei ein und demselben pH-Wert des Gleichgewichtssystems möglich oder nicht? Die Versuche wurden in zwei Varianten ausgeführt, IIa und IIb.

Die Versuchsordnung der Variante IIa war die folgende: 2 Einwagen des Adsorbenten — je 5 g — wurden auf einen Trichter mit Filter („hart“) gebracht, und mit einer (ungefähr) 0,05-n Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung gespült, deren pH-Wert für die eine Versuchsreihe 3,0, für die andere 5,0 war. Die Auswaschung dauerte bis zur Einstellung des pH-Wertes 3,0 (bzw. 5,0) im Filtrate. Die Sättigung wurde ohne Druck ausgeführt und nahm 20-30 Tage in Anspruch. Hiernach wurde der Salzüberschuss mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf NO<sub>3</sub> (mit Reagens: Diphenylamin) ausgewaschen. Beide Filtrate (№1) wurden auf den Gehalt der Adsorbenskomponenten untersucht, um die „Korrektur“ der Einwage zu bestimmen. Das adsorbierte NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion wurde mit einer 0,05-n-CaSO<sub>4</sub>-Lösung verdrängt, die für die erste Versuchsreihe den pH-Wert 3,0, für die zweite pH-5,0 hatte. Die

Verd  
auf 2  
nach  
destil  
ausge  
Besta  
besti  
Lösü  
Reak  
analy  
HCl  
sind  
ständ  
auch  
mit  
dem  
Doch  
unter  
mehr  
des  
Fälle  
wurd  
pH =  
mit  
dem  
aufge  
und P  
wurd

D  
ausg  
Ausw  
Besti  
der  
Sulfat  
trock  
Nitrat  
Unter  
des  
wie

In a  
die  
zu  
Sub  
von  
geze

Verdrängung wurde bis zum Verschwinden des pH-Wertes des Filtrats auf 2,0 (5,0) durchgeführt. Im Filtrat (Nr 2) wurde  $\text{NO}_3'$  kolorimetrisch nach Grandvall-Lajoux bestimmt. Der  $\text{CaSO}_4$ -Überschuss wurde mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf  $\text{SO}_4''$  ausgewaschen. Im Filterat Nr 2 und in dem Waschwasser wurden die Bestandteile der eingewogenen Substanz zur „Korrektur“ der Einwage bestimmt.  $\text{SO}_4''$  wurde durch Behandlung mit einer 0,05 n- $\text{CaCl}_2$ -Lösung (mit pH-3,0 bzw. 5,0) bis zum Verschwinden im Filtrat der Reaktion mit  $\text{BaCl}_2$  verdrängt. Das Filtrat wurde auf den Gehalt an  $\text{SO}_4''$  analysiert. Und endlich wurden die Einwagen in Bechergläsern mit 0,5-n HCl gekocht und die Lösungen auf ihren  $\text{SO}_4''$ -Gehalt geprüft. Sulfat-Ionen sind in keinem einzigen Fall gefunden worden. Somit ist ihre vollständige Ersetzbarkeit durch andere Anionen bewiesen. Dasselbe kann auch hinsichtlich des  $\text{NO}_3'$ -Ions gesagt werden: nach der Verdrängung mit dem Sulfat-Ion wurde es weder in den Waschwässern, noch in dem Filtrat nach der Verdrängung des Sulfats durch Chlorid gefunden. Doch brauchen diese Beispiele des Anionenaustausches, wie weiter unten gezeigt wird, nicht unbedingt einander äquivalent sein, umso mehr, als durch die Behandlung mit destilliertem Wasser der pH-Wert des Gleichgewichtssystems unbedingt verschoben wird und in beiden Fällen in anderer Weise. Zwei andere Reihen der neuen Einwagen wurden auf dieselbe Weise mit einer 0,05-n- $\text{CaCl}_2$ -Lösung (mit pH = 3,0 und 5,0) mit Wasser ausgewaschen;  $\text{Cl}'$  wurde durch Waschen mit Kalium-Phosphat-Lösung (pH = 3,0 bzw. 5,0) verdrängt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde das Phosphat-Ion in 0,05-n- $\text{HNO}_3$  aufgelöst. In dieser Versuchsreihe wurden somit die adsorbierten Chlor- und  $\text{PO}_4'''$ -Mengen bestimmt. Alle ermittelten Data ( $\text{Cl}', \text{NO}_3', \text{SO}_4'', \text{PO}_4'''$ ) wurden auf die ausgeglühte Substanz umgerechnet.

Die Versuchsvariante IIb wurde in derselben Weise ausgeführt, wie die Variante IIa, nur blieben hierbei die intermediären Auswaschungen des Salzüberschusses mit destilliertem Wasser aus; zur Bestimmung der Menge der mechanisch zurückgehaltenen Lösung wurde der Trichter nebst Inhalt gewogen. So wurden z. B. bei der Nitrat-Sulfat-Chlorid-Reihe folgende Gewichte bestimmt: Trichter mit trockener Einwage, Trichter mit Einwage und Lösung nach der Nitratsättigung, und endlich das Gewicht nach der Sulfatsättigung. Unter der Annahme der Möglichkeit einer vollständigen Verdrängung des hygroskopischen Wassers der Einwage durch die Lösungen (ebenso wie im Versuche I), wurde die Adsorption berechnet.

Die Trichter wurden mit der Präzision von 0,005 g ausgewogen. In allen Fällen wurden selbstverständlich Massnahmen getroffen, um die Trichter vor der Verdunstung der in ihnen befindlichen Flüssigkeit zu schützen.

Die ermittelten Data sind auch in diesem Fall auf die ausgeglühte Substanz umgerechnet.

Nun möchten wir erklären, warum die obenerwähnten pH-Werte von uns gewählt wurden. In unserer vorhergehenden Arbeit (2) wurde gezeigt, dass die optimalen Bedingungen für die Bindung von  $\text{SO}_4''$

und  $H_2PO_4'$  im Bereich der pH-Werte 2,5-5,0 liegen. Daher sahen wir uns genötigt, diese pH-Werte bei der Bestimmung der Verbindungsart, der Ersetzbarkeit des einen Ions durch das andere, der maximalen Adsorption (Adsorptionskapazität) der Anionen durch die Böden und ihre Komponenten zu wählen.

## II. Experimentelle Angaben und ihre Besprechung

### Umladung der untersuchten Präparate

Die Ergebnisse der Versuche der Umladung sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Umladung der Böden und ihrer Komponenten in 0,05-n-Lösungen von Ca-Nitrat, Ca-Sulfat und K-Phosphat.

| Objekte                        | pH-Bereich, in dem der isoelektrische Punkt liegt bei |  |                                  |
|--------------------------------|---|--|----------------------------------|
|                                | Nitrat  | Sulfat                                 | Phosphat                         |
| 1) $SiO_2$ n $H_2O$            | keine Umladung bis zum pH = 1,0                       | keine Umladung bis zum pH = 1,0        | keine Umladung bis zum pH = 1,0  |
| 2) $Al_2O_3$ n $H_2O$          | 7,92 — 8,68   | 7,52 — 8,31                            | 1,95 — 2,63                      |
| 3) $Fe_2O_3$ n $H_2O$          | 6,37 — 7,45   | 5,79 — 6,09                            | 0,79 — 0,89                      |
| 4) Aluminiumsilikat            | 5,51 — 5,74   | konnte nicht bestimmt werden           | 2,14 — 3,22                      |
| 5) Eisensilikat                | 5,98 — 6,24   | dasselbe                               | 1,83 (+)                         |
| 6) Solonetzartiger Tschernosem |   | wurde nicht umgeladen bis zum pH = 1,0 |                                  |
| 7) Roterde aus Tschakwa        | 6,37 — 7,16   | 1,71 — 2,79                            | negative Ladung bis zum pH = 1,0 |

Auf Grund der in Tabelle 2 angeführten Angaben kann man nachstehende Schlussfolgerungen ziehen:

1. In Anwesenheit jeden Anions wurden umgeladen: das Aluminiumhydroxyd, das Eisenhydroxyd, das Aluminiumsilikat, das Eisensilikat und die Roterde aus Tschakwa; die letztere wurde aber in Gegenwart des Phosphat-Ions nicht umgeladen.

2. Das  $SiO_2$ -Gel und der solonetzartige Tschernosem wurden nicht umgeladen.

In einer früheren Mitteilung (2) haben wir gezeigt, dass die Alkaliböden und der Tschernosem sich nicht umladen; die podsoligen und die gelben podsoligen Böden wurden dagegen in Säuren umgeladen. Es wurde somit gezeigt, dass die Ampholytoidität der Bodenmassen eine weit genug verbreitete Erscheinung ist. Am Beispiel der Roterdeprobe aus dem oberen Horizont (mit 12% Humusgehalt)

wurde ebenfalls gezeigt, dass der hohe Humusgehalt an und für sich noch kein Hindernis für die Umladung darstellt (s. auch Antoniani, 4).

3. Im Umfange ein und desselben Präparats beobachtet man folgendes: der isoelektrische Punkt liegt beim Nitrat bei höherem pH als beim Sulfat-Ion, bei letzterem bei noch bedeutend höherem pH als beim Phosphat.

4. Der Vergleich verschiedener Präparate ergab, dass unsere Präparate hinsichtlich der Umladungsleichtigkeit in Anwesenheit von Nitrat-Ionen folgendermassen eingeordnet werden können:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$ ; Roterde; Eisensilikat und Aluminiumsilikat. In Gegenwart von Phosphaten ändert sich diese Reihenfolge ein wenig; sie lautet dann: Aluminiumsilikat; Aluminiumoxydhydrat; Eisensilikat und  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$ ; Roterde fällt gänzlich aus der Reihe.

In der Literatur befinden sich sogar vereinzelte Hinweise (Lottermoser, Grundmann u. a.) auf die Ampholytoidität des Kieselsäuregels. Grundmann (20) hat durch seine Untersuchungen bewiesen, dass das negative  $\text{SiO}_2$ -Gel in Anwesenheit von HCl positiv umgeladen werden und nach einigen Tagen seine negative Ladung wiedergewinnen kann. Diese Arbeit ist, soweit es uns bekannt ist, wohl die einzige, in der die Möglichkeit der Ampholytoidität des  $\text{SiO}_2$  experimentell gezeigt wird (auf Grund der Aufnahme der Menge der kataphoretisch übertragenen Kieselsäure). In allen übrigen experimentellen Arbeiten wurden nur negative Sole und Gele des  $\text{SiO}_2$  konstatiert. Unser Versuch bestätigt, dass das  $\text{SiO}_2$ -Gel bis zum pH=1,0 negativ geladen ist.

In unserer ersten Arbeit haben wir die Ursache der Umladung der Bodenmassen in Säuren durch zwei Faktoren zu erklären versucht:

a) die Dissolutionspeptisation (Wo. Ostwald, 2), d. h. eine gewisse Auflösung von  $\text{R}_2\text{O}_3$  und die Bildung ihrer basischen Salze mit dem Anion der Säure und nachfolgender Adsorption dieser Salze durch die Bodenteilchen, wodurch diese umgeladen werden; hierauf braucht aber nicht unbedingt richtige Peptisation zu folgen. Diese Ursache der Umladung wird also von uns hervorgerufen und ist in der Natur nicht ursprünglich vorhanden;

b) die ursprüngliche Ampholytoidität der gesamten Bodenmasse oder ihres grössten Teils. Formell drückt sich der ampholytische Charakter in der chemischen Zusammensetzung des Bodens durch das Überwiegen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus. Aus den zahlreichen ausgezeichneten Arbeiten von S. Mattson (38-42) ist es bekannt, dass die Lage des isoelektrischen Punktes der Bodenkolloide von dem  $\text{SiO}_2$ :  $\text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnis abhängt.

Von unseren Versuchsobjekten müssen zu den ursprünglich ampholytoiden die Aluminium- und Eisenhydroxyde, ihre Silikate und die Roterde gezählt werden. Mattson schildert die Myzellen-Ampholytide als Zwitterionen kolloider Grösse, deren Existenz in Aminosäuren festgestellt wurde (Bjerrum, 50 b). Unter Zwitterionen versteht man Ionen, welche gleichzeitig sowohl positiv (auf einer Seite) als auch negativ (auf der anderen Seite) geladen sind. Ein solches Ion stellt also von einer Seite ein Anion, von der anderen aber ein Kation dar.

So kann z.B. die Aminosäure der Zusammensetzung  $\text{NH}_2-\text{R}-\text{COOH}$  bei der Dissoziation in Wasser folgendes Ergebnis zeigen:  $\text{OH}^- + \text{NH}_3^+ \rightarrow \text{R}-\text{COO}^- + \text{H}^+$ . (Das dabei auftretende  $\text{NH}_3^+-\text{R}-\text{COO}^-$  ist ein Zwitterion). Je nach der Reaktion des Mediums wird im Zwitterion entweder die Anionen- oder die Kationendissoziation überwiegen. So wird z.B. in saurem Medium die Wasserstoffionendissoziation unterdrückt, die der Hydroxylionen verstärkt; das Zwitterion führt eine positive Ladung, d. h. es verwandelt sich in ein Kation. In einem alkalischen Medium wird das Gegenteil beobachtet: eine Verstärkung der Wasserstoffionendissoziation und eine Verringerung der Abspaltung der OH-Ionen, das Zwitterion wird also zum Anion.

Wir stimmen den Grundgedanken Mattson's über den kolloidalen und zwitterionenartigen Charakter der amphylytoiden Bodenpartikel vollkommen zu. Diesen Erscheinungen muss die Umladbarkeit dieser Partikelchen in saurem Medium zugeschrieben werden. Die Angaben von Lottermoser und Riedel (35), dass die positiven Hydroxydsole

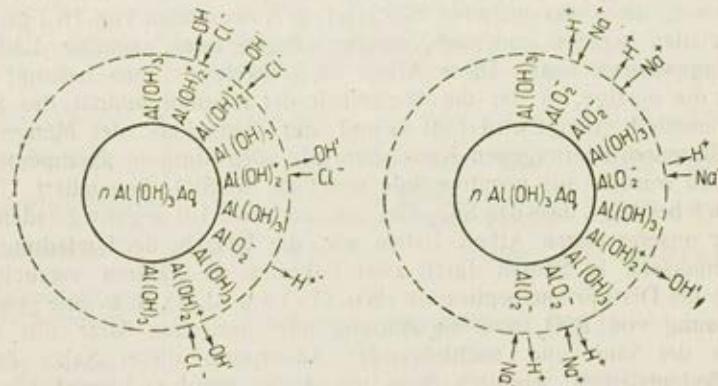
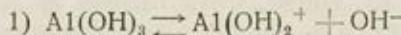


Fig. 3. Charakter der Dissoziation  $n\text{Al}(\text{OH})_3\text{Aq}$  in saurem Medium ( $\text{HCl}$ ).

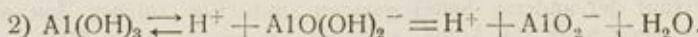
des Chroms, Aluminiums und Eisens, bei ihrer Verdünnung mit Wasser in negative umgeladen werden, sind unseres Erachtens kein Gegenbeweis gegen das amphylytische Wesen dieser Sole (wie es die erwähnte Autoren meinen); sie können im Gegenteil als direkter Hinweis un Beweis für ihre Amphylytoidität dienen: die Verdünnung mit Wasser führt zur Abnahme der Azidität des Dispersionsmediums und somit zur Steigerung der Anioneneigenschaften (negativen) der Sole.

Sehr anschaulich werden die obendargelegten Vorstellungen in dem von B. P. Nikolsky und W. I. Paramonowa (48) vorgeschlagenen Schema für die Myzelie des Aluminiumhydroxyds dargestellt (s. Fig. 3).

$\text{Al}(\text{OH})_3$  muss als Amphylyt in Wasser in zwei Weisen dissoziieren:



und



In saurem Medium (nach dem Massenwirkungsgesetz) muss die Dissoziation nach der zweiten Gleichung unterdrückt sein; der erste Dissoziationsstypus wiegt vor und die Myzelle wird positiv geladen, d. h. wird zu einem Kation von abnormal grossen Dimensionen. Wegen der Coulombschen Kräfte bildet sich um die Myzelle eine Diffusionsschicht aus Anionen (in unserem Fall  $\text{Cl}^-$ ). Ein Teil der  $\text{OH}^-$ -Ionen kann in dieser Schicht ebenfalls vorhanden sein, doch ihre Hauptmenge kann nach der anderen Type als adsorbiert gelten; sie ist gerade den spezifisch chemischen Kräften unterworfen (es sind das die nicht dissoziierten Hydroxyle der inneren Oberfläche der Myzelle). Je saurer das Medium ist, um so mehr Hydroxylionen müssen aus dem Zustande der chemischen Adsorption in die Diffusionsschicht übergehen, d. h. in den Zustand der vorwiegend durch die Coulombschen Kräfte bedingten Adsorption. Jeder Aziditätsstufe des Mediums entspricht somit ein ganz bestimmtes Verhältnis der Hydroxylionen der anderen Anionen, welche diese in der Diffusionsschicht ersetzt haben, und der Hydroxylionen in der inneren Oberfläche der Myzelle. Was die Grösse der Anionenaustauschkapazität in der Diffusionsschicht betrifft, so muss man sagen, dass diese wie wohl leicht verständlich ist, nicht konstant ist: jedem pH-Wert des Mediums entspricht eine Austauschgrenzkapazität. Man müsste vielleicht von einer Austauschgrenzkapazität sprechen, welche alle Anionen der Diffusionsschicht und alle Hydroxylionen der Myzelloberfläche umfassen muss, welche unter günstigen Bedingungen (im Medium) von dieser abdissoziieren können. Diese Bedingungen sind anscheinend bei der grössten Azidität des Mediums erreicht, bei der die Myzelle als solche weiter existieren kann ohne sich zu zerlegen und ohne sich aufzulösen. Bei den dargelegten Überlegungen haben wir die Wasserstoffionendissoziation nicht in Erwägung gezogen, was praktisch auch richtig ist; prinzipiell muss aber dieser Dissoziation Rechnung getragen werden, wie es auf der linken Seite der Fig. 3 geschehen ist. Gerade in dieser gleichzeitigen Koexistenz der beiden Dissoziationsarten—in der Einheit der Gegensätze—liegt das prinzipiell Wesentliche der neuen Anschauungen z. B. über den adsorbierenden Bodenkomplex, was noch zur Erweiterung und Vertiefung der Vorstellung von diesem beiträgt.

Analoge Betrachtungen können wir auch hinsichtlich der rechten Hälfte der Fig. 3 anstellen. In alkalischem Medium wird die erste Dissoziationsart des Aluminiumhydroxyds unterdrückt und die zweite verstärkt, d. h. dass die Myzelle negativ geladen wird und sich in ein abnormal grosses Anion verwandelt, um welches die Kationen infolge der Coulombschen Kräfte seiner Oberfläche, zurückgehalten werden (Diffusionsschicht von Kationen). In dem beschriebenen Fall bilden vorzugsweise die  $\text{Na}^+$ -Ionen und in geringem Masse die  $\text{H}^+$ -Ionen die Austauschkationen. Ausser diesen sind noch undissoziierte H-Ionen in der inneren Myzelloberfläche selbst vorhanden. Man kann sie wohl auch als adsorptiv gebunden betrachten, denn beim Steigen des pH-Wertes des Verdrängungsmittels dissoziieren sie teilweise und gehen in die Diffusionsschicht über. Hier findet Austausch derselben

gegen die Kationen des Verdrängers statt. Ihr Zusammenhang mit der Oberfläche ist rein chemischer Natur; es kann daher, anscheinend, von einem besonderen Adsorptionstypus auch hinsichtlich der Wasserstoffionen<sup>1</sup> gesprochen werden, ebenso wie es oben bezüglich der Hydroxylionen der Fall war. Es ist evident, dass man auch auf dieser Seite des Ampholytoids schwerlich von einer konstanten Kationenaustauschkapazitätsgrösse sprechen kann, denn jedem Steigen des pH-Wertes entspricht eine Zahl von Wasserstoffionen, die in die Diffusionsschicht übergehen, und deren Ersatz durch Alkalikationen. Wenn man von einer konstanten Austauschkapazität überhaupt sprechen will, so kann man als solche anscheinend nur den Grenzwert bezeichnen, welcher der Anionenaustauschgrenzkapazität in der Auffassung analog ist, wie wir sie oben dargelegt haben.

Aus Obendargelegtem folgt, dass es einen Zustand geben muss, in dem bei einer gegebenen Myzelle die Dissoziation nach beiden Typen gleich stark ist, wo also das Teilchen tatsächlich ein kolloides, polyvalentes Zwitterion vorstellt. Diesem Zustande entsprechen selbstverständlich auch bestimmte Bedingungen, im Dispersionsmedium, vor allem ein ganz bestimmter pH-Wert, durch den gewöhnlich der isoelektrische Punkt ausgedrückt wird. Auf Grund der Schlussfolgerung, dass im isoelektrischen Punkte die Anionendissoziation der Myzelle ihrer Kationendissoziation gleich sein soll, wird von Michaelis (50 b) folgende Gleichung für das [H] des isoelektrischen Punktes abgeleitet:

$$[H] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_e},$$

wobei  $K_a$  — die Konstante der Anionendissoziation der Myzelle (auf der alkalischen Seite) und  $K_b$  — die Konstante ihrer Kationendissoziation (auf saurer Seite) vorstellt.

Aus dieser Gleichung kann eine Reihe wesentlicher Schlüsse gezogen werden.

1. Je kleiner die Grösse  $K_b$ , d. h. die Dissoziationskonstante des Ampholytoids auf der sauren Seite ist, oder mit anderen Worten, je geringer die Dissoziationsfähigkeit der Verbindung mit dem Anion ist, welche die Myzelle bildet, umso grösser ist [H] und folglich umso kleiner der pH-Wert des isoelektrischen Punktes. Dies bedeutet, z. B., dass der pH-Wert des isoelektrischen Punktes in derselben Reihenfolge abnehmen wird wenn die Diffusionsschicht der Aluminiumhydroxydmyzelle auf saurer Seite (Fig. 3) in einem Fall aus Chlorionen, in einem anderen aus Sulfationen und in einem dritten aus Phosphationen besteht. So hat S. Mattson (39) den isoelektrischen Punkt für das Aluminiumhydroxyd in Gegenwart von Chlorionen bei pH=8,1 und in Gegenwart von Sulfationen bei pH=7,6 gefunden. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass wir mit Hilfe des elektroosmotischen Verfahrens ungefähr dieselben pH-Werte für den isoelektrischen Punkt bei

<sup>1</sup> Wie es auch B. P. Nikolsky tut. S. seinen Aufsatz auf S. 23 dieses Bandes.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{nH}_2\text{O}$  gefunden haben (7,92 — 8,68 für  $\text{NO}_3^-$ ; 7,52 — 8,31 für  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Sehr weit auf der saueren Seite liegt der isoelektrische Punkt für Phosphat (1,95 — 2,63). Wir sehen also, dass die Gleichung von Michaelis durch diese (und andere) Beispiele bestätigt wird: je weniger dissoziierbar die Verbindung ist, umso niedriger ist der pH-Wert des isoelektrischen Punktes. Wenn man von den  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen sagen kann, dass sie adsorptiv gebunden sind, d. h. hauptsächlich von den Coulombschen Kräften in der Diffusionsschicht zurückgehalten werden, wobei die zweiwertigen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen natürlich stärker haften als die einwertigen  $\text{Cl}^-$ -Ionen und deshalb die Vorstellung von den verschiedenen  $K_b$ -Größen hier mindestens denselben Sinn hat für beiderlei Arten der Ionen, so steht es mit dem  $K_b$ -Wert für Phosphationen anscheinend etwas anders: Gleich wie bei den Hydroxylionen muss es zwei Arten der Lage der Phosphationen geben — der grösste Teil von ihnen muss nach dem chemischen Adsorptionstypus gebunden sein; nur ein sehr unbedeutender Teil von ihnen kann in der Diffusionsschicht vorhanden sein und dies auch nur bei niedrigen pH-Werten, d. h., dass im Falle von Phosphaten die Grösse  $K_b$  einen direkteren chemischen Sinn besitzt als bei den Chloriden und Sulfaten, wo sie den Adsorptionsvorstellungen näher ist. Doch ist eine solche Einteilung selbstverständlich reichlich konventionell. Es ist daher auch verständlich, dass die Grösse  $K_b$  bei einer Reihe anderer (organischer und anorganischer) Anionen Zwischenwerte haben kann.

Der eigenartige, komplizierte Charakter der Verbindung der Phosphationen mit den Amphylytoiden kann wohl die etwas andere Reihenfolge unserer Präparate erklären, welche diese nach ihren isoelektrischen Punkten in Anwesenheit von Phosphationen aufweisen, als z. B. jene, welche bei Nitraten beobachtet wird (s. oben).

2. Die Gleichung von Michaelis muss auch Fälle mit komplizierteren amphylytoiden Myzellen erfassen, wie Mattson (39, 42) für Silikate, Phosphate, Eisen- und Aluminiumhumate, welche als Salze schwacher Säuren und schwacher Basen betrachtet werden sollen, gezeigt hat. In Wasser können sie hydrolysieren (schwach) und ergeben auf der Oberfläche der Myzellen Hydrate schwacher Basen und schwacher Säuren, die je nach ihren eigenen Dissoziationskonstanten ( $K_b$  und  $K_a$ ) im sauren und alkalischen Medium sich verhalten werden. Je grösser  $K_a$  ist, d. h. je grösser die Dissoziationskonstante der Säure, mit der z. B. Al verbunden ist, umso kleiner ist offenbar der pH-Wert des isoelektrischen Punktes der Myzelle. Es wird hieraus verständlich, dass bei dem Aluminiumhumat der isoelektrische Punkt bei einem niedrigeren pH-Wert liegen muss, als bei dem Aluminiumsilikat, d. h. dass das Humat sich ausgeprägter als Azidoid betragen muss, als das Silikat.

Ferner muss der isoelektrische Punkt der Myzelle umso tiefer liegen, je mehr Silikationen oder Humationen in ihr vorhanden sind.

Es besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen der Darstellung des Charakters komplizierter Myzellen von jener der Fig. 3. Auf Fig. 4

und 5 sieht man solche Schemata im sauren und alkalischen Medium für  $xR_2O_3$  bei  $SiO_2$ -Myzelle und  $xR_2O_3$  bei der Humusmyzelle.

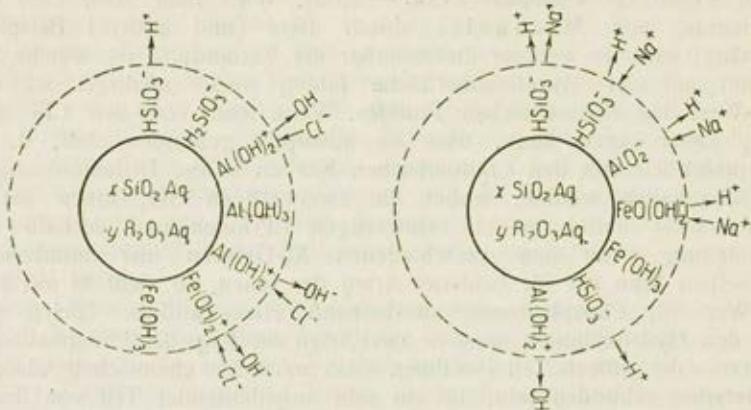


Fig. 4. Charakter der Dissoziation  $xR_2O_3ySiO_2$  in saurem Medium (HCl).

Nach dieser Abweichung von der Besprechung unserer Angaben (Tab. 2) kehren wir nun wieder zu diesen zurück.

Der für  $SO_4^{''}$  gefundene isoelektrische Punkt des Aluminiumhydroxyd-gels unterscheidet sich, wie oben bereits erwähnt, von den in der

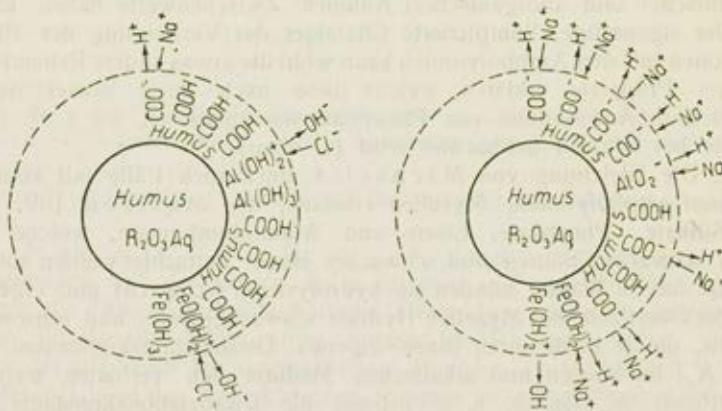


Fig. 5. Charakter der Dissoziation  $xR_2O_3yHumus$  in saurem Medium (HCl).

Literatur vorhandenen Angaben nicht und stimmt vollkommen mit den oben dargelegten Vorstellungen überein. In Anwesenheit von  $NO_3^-$  haben wir den isoelektrischen Punkt bei fast demselben pH-Wert gefunden, wie Mattson für  $Cl^-$ . Bei Aluminiumphosphaten hat dieser Forscher (mittels Kataphorese) den isoelektrischen Punkt im Bereich von  $pH = 5,0$  bis  $6,8$  gefunden; wir haben hingegen mit Hilfe der Elektroosmose den Umladungsbereich des Aluminiumhydroxyds durch das Phosphation zwischen  $pH = 1,95$  und  $2,63$  beobachtet.

Dasselbe kann auch hinsichtlich des Eisenhydroxyds gesagt werden. Der isoelektrische Punkt liegt in Anwesenheit von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen im Bereich von  $\text{pH} = 6,37 - 7,45$  (nach Mattson beim  $\text{Cl}^-$ -Ion bei  $\text{pH} = 7,15$ ), in Gegenwart von  $\text{SO}_4^{2-}$  beim  $\text{pH} = 5,79 - 6,09$  (nach Mattson = 7,05); das Phosphation hat bei unseren Versuchen  $\text{pH} = 0,79 - 0,89$  umgeladen, während Mattson isoelektrische Niederschläge der Eisenphosphate beim pH von zirka 4,0 erhalten hat. Diese Abweichung der Angaben von Mattson für Eisen- und Aluminiumphosphate von unseren Data für das Aluminiumhydroxyd in Anwesenheit von Phosphationen hängt gewiss sowohl mit der verschiedenen Genesis der Präparate beider Laboratorien als auch mit den verschiedenen Verfahren zur Messung der Partikelladung zusammen.

In dieser Beziehung ist das Verhalten des Aluminium- und des Eisensilikats ausserordentlich anschaulich. Diese zeigen sogar etwas höhere pH-Werte beim isoelektrischen Punkt in Anwesenheit von Phosphaten, als es bei den entsprechenden Hydroxyden (2,14 — 3,22 für Aluminiumsilikat und 1,83 für das Eisensilikat) der Fall ist.

Trotz der beträchtlichen Grösse des  $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses (für Aluminiumsilikat = 2,29 und für Eisensilikat = 4,86), haben beide Silikate in Anwesenheit von Nitrationen einen hohen pH-Wert beim isoelektrischen Punkt (5,51 — 5,74 für  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{SiO}_2$  und 5,98 — 6,24 für  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y \text{SiO}_2$ ). Bezeichnend ist, dass in Anwesenheit von Sulfationen beide Silikate negativ geladen bleiben, wenn der pH-Wert unter 3,5 liegt. Diese Erscheinung erklärt sich wohl dadurch, dass sich die Silikate in ihre Bestandteile zersetzen, wobei Al und Fe molekular in Lösung gehen müssen und  $\text{SiO}_2$  die übrig gebliebene Masse negativ aufladen muss.

Der hohe pH-Wert des isoelektrischen Punktes der Roterde (6,37 — 7,16 beim Nitrat) ist wohl verständlich. Er stimmt mit unseren früheren Angaben überein und bestätigt die früher ausgesprochene Vermutung von der Möglichkeit des Existierens in der Natur von positiv-geladenen Bodenmassen, sei es auch in einzelnen Jahreszeiten.

Trotz des geringen Wertes von  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3} = 1,11$ , im Vergleich zu den der Aluminium- und Eisensilikate, wurde die Roterde in Anwesenheit von Phosphationen, zum Unterschied von Silikaten, gar nicht umgeladen. Dies muss ebenfalls durch die verschiedene Ursprungs geschichte, den verschiedenen Zustand der Ampholytoide in den untersuchten Präparaten erklärt werden.

Das Ausbleiben der Umladung von  $\text{SiO}_2$  und des solonetartigen Tschernosems ist aus den obenangeführten Schemen verständlich, nämlich durch das starke Überwiegen des azidoiden Teils in diesem Falle vor dem basoiden.

#### Die Anionenbindung bei lang dauerndem Auswaschen

In Tabelle 3 sind die Angaben über die Bindung der  $\text{Cl}^{'}, \text{NO}_3^{'}, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^{'}$ -Ionen beim pH-Wert = 3,0 und 5,0 aus 0,05-n-Lösun-

gen mit unseren Adsorbenten zusammengefasst, wobei die Sättigung durch Durchspülten (langsame, ohne Anwendung von Druck) ohne und mit nachträglichem Auswaschen des Überschusses von Elektrolyten mit Wasser erreicht wurde.

In den Angaben der Tabelle 3 finden wir direkte Hinweise bezüglich der Lösung der Frage nach dem Wesen der Verbindung zwischen den Anionen und unseren Adsorbenten. Aus diesen Data ist ersichtlich, dass:

1) bei einer ausserordentlich langwierigen, allmählichen Behandlung der Adsorbenteneinwagen mit 0,05-n-Lösungen von Sulfaten und Phosphaten, ein, allem Anschein nach, vollständiger Ersatz des hygroskopischen Wassers der Adsorbenten durch die Lösungen eintritt. Hierin kann man eine Analogie mit der dehydratisierenden Wirkung dieser Anionen auf die Oberfläche der Myzellen sehen (s. Ungerer, 69, 70, 71, 72); dagegen zeigen die Nitrate und Chloride keinen restlosen Ersatz des hygroskopischen Wassers, weshalb sie in manchen Fällen eine scheinbar negative Adsorption aufweisen. Dies bedeutet aber noch gar nicht, dass ihre Adsorption an der Myzellenoberfläche nicht stattfindet. Bei der Ausführung vorliegender Arbeit konnten wir uns leider nicht eingehender mit der Ausarbeitung und der Auswahl von Methoden beschäftigen, welche zur Eliminierung des Einflusses der Hydratationen der Myzellen bei der Erforschung der Adsorption der Chlor- und Nitrationen, am besten geeignet wären. Die Untersuchung dieser Frage bildet den Gegenstand unserer weiteren Arbeiten.

Aus den Angaben der Tabelle 3 ist deutlich zu ersehen, dass auch in den Fällen, in denen wir nach dem Versuch IIb (ohne Auswaschung) eine scheinbar negative Adsorption von  $\text{Cl}'$  und  $\text{NO}_3'$  haben, der Versuch IIa (mit Auswaschung) eine klar ausgeprägte positive Adsorption aufweist. Diese scheinbare Abweichung wird im Falle der Sulfate und der Phosphate nicht beobachtet: die Zahlendata, welche ohne und mit Auswaschung erhalten werden, sind ebenbürtig. Die beobachteten Divergenzen finden eine andere zufriedenstellende Erklärung.

2) obgleich sich die Eisen- und Aluminiumphosphate beim  $\text{pH} = 3,0$  am besten auflösen (G a a r d e r, 17; A n g e l e s c u u n d B a l a n e s c u, 1; Britton; 10), vermögen unsere Adsorbenten bei diesem pH-Wert mehr  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  zu binden als beim  $\text{pH} = 5,0$ . Im letzteren Fall kann schon von der Bindung von  $\text{HPO}_4''$ <sup>1</sup> die Rede sein (S o m m e r a n d M e n o s, 64). Dieser Umstand und die Angaben über die Umladung der Adsorbenten im Beisein von Phosphationen bilden unseres Erachtens einen hinreichenden Beweis dafür, dass in diesem Fall gerade die  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen in der diffusen Schicht der Myzellen vorhanden sind. Das Auswaschen mit Wasser und das Verschieben des pH-Wertes über 4,5 hinaus genügen bereits um diese  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Formen (in adsorbiertem Zustande und in der intermyzellaren Flüssigkeit, im letzteren Fall in Form löslicher Eisen- und Aluminiumphosphate) in schwerlösliche

<sup>1</sup> Das Umwandlungsgebiet  $\text{H}_2\text{PO}_4' \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4''$  liegt beim pH zirka 4,5.

Tabelle 3

Menge des gebundenen  $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_4''$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  bei pH = 3,0 und 5,0 in Milliequiv. der ausgeglühten Substanz.

| Adsorbente <sup>1</sup>                                  | Nach der Sättigung nicht ausgewaschen: |       |                |     |                 |      |                          |      | Nach der Sättigung mit Wasser ausgewaschen: |      |                |      |                 |      |                          |        |
|--|--|-------|----------------|-----|-----------------|------|--------------------------|------|---|------|----------------|------|-----------------|------|--------------------------|--------|
|  | $\text{Cl}'$                           |       | $\text{NO}_3'$ |     | $\text{SO}_4''$ |      | $\text{H}_2\text{PO}_4'$ |      | $\text{Cl}'$                                |      | $\text{NO}_3'$ |      | $\text{SO}_4''$ |      | $\text{H}_2\text{PO}_4'$ |        |
|  | pH 3,0                                 | 5,0   | 3,0            | 5,0 | 3,0             | 5,0  | 3,0                      | 5,0  | 3,0   | 5,0  | 3,0            | 5,0  | 3,0             | 5,0  | 3,0                      | 5,0    |
| $\text{SiO}_2$ n $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .          |  |       |                |     | 2,3             |      | 2,8                      | 1,1  | 1,2   | 4,6  | 0,14           | 0,11 | 2,5             | 5,0  | Spuren                   | Spuren |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ n $\text{H}_2\text{O}$ . . . . . |  | 14,3  |                |     |                 |      | 125,1                    | 79,9 | 5,4   | 4,0  |                |      |                 |      | 174,0                    | 127,0  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ n $\text{H}_2\text{O}$ . . . . . |  |       |                |     | 14,7            | 16,0 | 87,7                     | 62,2 | 28,8  | 27,7 | 13,89          | 23,7 | 13,5            | 13,9 | 107,1                    | 57,8   |
| Aluminumsilikat . . . . .                                | 4,6                                    | - 8,9 |                |     |                 |      | 56,5                     |      | 10,6  |      |                |      |                 |      |                          |        |
| Eisensilikat . . . . .                                   | 8,0                                    | - 3,4 | - 10,8         | 4,9 | 12,3            | 10,8 | 157,2                    |      | 2,6   | 0,9  | 0,11           | 0,03 | 2,0             | 3,0  | 232,0                    |        |
| Roterde aus Tschakwa . . .                               |  | 2,6   |                |     | 8,0             | 6,5  | 32,7                     | 5,2  | 2,3   | 2,0  | 0,14           | 0,05 | 2,3             | 4,8  | 23,1                     | 15,8   |
| H-Kaolin . . . . .                                       | 5,1                                    | - 3,7 |                |     | 2,5             |      | 7,37                     | 12,4 | 8,6   | 1,4  | 3,6            |      | 2,4             |      |                          |        |
| Aluminiumhumat . . . . .                                 |  |       |                |     |                 | 26,0 |                          |      |   |      |                | 18,4 |                 | 17,5 |                          |        |

<sup>1</sup> Bei diesen Versuchen fehlte der soloneirartige Tschernosem. Zu den Hauptadsorbenten wurden noch folgende hinzugefügt: Kaolin, mit Wasserstoff gesättigt (HCl-Behandlung mit nachträglichem Auswaschen mit Wasser); Aluminiumhumat, durch Kaogulieren des Humussäuresols mit  $\text{AlCl}_3$ -Lösung dargestellt.

Verbindungen von  $\text{HPO}_4^{2-}$  überzuführen. Dies ist die Ursache weshalb beim Versuch IIa ein Anwachsen der Menge der gebundenen Phosphationen beobachtet wird. Beim pH = 5,0 tritt dieser Prozess natürlich weniger deutlich hervor. Das zweiwertige  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ion muss somit eher nach dem chemischen Adsorptionstypus gebunden sein, als durch gewöhnliche Coulombsche Kräfte;

3) was  $\text{SO}_4^{2-}$  betrifft, so verhält sich dieses Anion gegen Eisen und Aluminium bei unseren beiden pH-Werten (3,0 und 5,0) verschieden: beim pH = 3,0 sind die Aluminium- und Eisensulfate gut löslich (Britton, Joffe und Mitarbeiter, 29; Gaarder, 17), während beim pH = 5,0 die basischen Salze ausfallen. Wir sehen somit, dass auch im Falle des  $\text{SO}_4^{2-}$  wir zwei Arten der Bindung haben müssen: nach dem chemischen Typus (vorwiegend bei pH = 5,0) und nach dem Adsorptionstypus (vorwiegend bei pH = 3,0). Da die Adsorbenten im Beisein der Sulfate umgeladen werden, kann man den Schluss ziehen, dass  $\text{SO}_4^{2-}$  in der diffusen Schicht der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Myzellen, bei den pH-Werten > 5,0, vorhanden ist;

4) mit noch grösserer Berechtigung kann letzteres hinsichtlich  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  gesagt werden;

5) man kann also anscheinend annehmen, dass die maximale Anionenbindung durch die Bodenkomponenten (ihrer Adsorptions- „Kapazität“) beim pH-Wert 3,0 festgestellt werden kann (bei Phosphaten und Sulfaten). Dabei verlaufen beide Adsorptionstypen (chemische Kräfte und Adsorptionskräfte) vorwiegend in der diffusen Schicht der Anionen. Das eine Anion wird sowohl beim pH-Wert 3,0 als auch beim pH = 5,0 durch ein anderes leicht und restlos verdrängt;

6) in bezug auf Adsorptionskapazität können unsere Präparate in 2 Gruppen eingeteilt werden: a) die Gruppe der maximalen Adsorption, das sind die Eisen- und Aluminiumoxyhydrate, ihre Silikate, das Aluminiumhumat und die Roterde aus Tschakwa, also Adsorbentien mit scharf ausgeprägter Ampholytoidität und b) schwache Adsorbente:  $\text{SiO}_2$ , H-Kaolin — Azidoide (nach Michaelis).

Hinsichtlich der Cl-Ionen liefert die erste Gruppe die maximale Bindung von zirka 29% Milliäquiv. ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Der Durchschnittswert beträgt etwa 5% Milliäquiv. Die Azidoide enthielten ebenfalls Chlor, das mit Wasser nicht ausgewaschen werden konnte. Diese Angaben stimmen mit den bereits in der Literatur vorhandenen vollkommen überein (Grundmann, 20; Lottermöser und Kiehn). Wie oben schon erwähnt, wurde das ganze adsorbierte Chlor durch Phosphationen verdrängt, was ebenfalls den literarischen Angaben entspricht (Balaew und Krastew, 6). In der Literatur finden wir aber auch viele Hinweise darauf, dass die Verbindungen des Cl mit den Al- und Fe-Hydroxyden, die bei der Fällung letzterer aus den Chloriden erhalten werden, von zweierlei Art sein können: der eine Teil des Chlors ist nach diesen Angaben in den Kernen der Myzellen gebunden, der andere befindet sich in der diffusen Schicht und kann gegen andere Anionen ausgetauscht werden (Pauli, 50b u. a.; Schikorr, 69; Wassiliew und Rabinowitsch, 75; Weiser, 79).

Hinsichtlich der  $\text{NO}_3^-$ -Ionen kann man sagen, dass sie in unbedeutenden Mengen adsorptiv gebunden werden (oder genauer gesagt sie bleiben beim Auswaschen mit Wasser zurück). Nur im Falle des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde eine bedeutendere  $\text{NO}_3^-$ -Ionenbindung (bis 24% Milläquiv.) beobachtet, anscheinend als basisches Salz nicht stöchiometrischer Art (Müller, 44). Wir möchten nochmals wiederholen, dass diese Angabe nur den Festigkeitsgrad der Verbindung der  $\text{NO}_3^-$ -Ionen mit dem Adsorbenten beschreiben, nicht aber die absoluten gebundenen Mengen, welche infolge der Veränderung der Hydratation der Adsorbenten beim Waschen derselben mit Salzlösungen maskiert werden;  $\text{SO}_4^{''}$  wird durch die erste Adsorbentengruppe in beträchtlichen (bis 16% Milläquiv.) und dabei im Vergleich mit  $\text{Cl}'$  und  $\text{NO}_3'$  natürlich in viel grösseren Mengen gebunden. Die Azidoide adsorbieren nur wenig (s. Mehrode und Dhar, 43).  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  und  $\text{HPO}_4^{''}$  werden durch die erste Gruppe in kolossalen Mengen gebunden (bis 150% Milläquiv.), durch die zweite hingegen nur wenig;

7) eine Äquivalenz der Anionenbindung bei gleichen pH-Werten ist nicht festgestellt worden; sie könnte auf Grund folgender theoretischer Erwägungen auch nicht erwartet werden; wenn die Dissoziation der Hydroxylionen von der Teilchenoberfläche von z. B.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in saurem Medium bei dem gegebenen pH-Wert im Beisein von  $\text{Cl}'$ -Ionen eine bestimmte Grösse vorstellt und  $\text{Cl}'$ -Ionen auf ihr ausgetauscht werden, so muss bei demselben pH-Wert zu der genannten Menge der  $\text{OH}'$ -Ionen im Beisein von  $\text{SO}_4^-$ -Ionen noch eine gewisse Menge dieser Ionen hinzugegeben werden, die von der Myzellenoberfläche in grösserem Ausmass verdrängt sind als  $\text{Cl}'$  und  $\text{NO}_3'$ , welche von den  $\text{SO}_4^{''}$ -Ionen chemisch adsorbiert werden. Bei Phosphationen wird nach der Verdrängung einer ergänzenden Menge von Hydroxylionen von der Myzellenoberfläche eine noch grössere Menge von  $\text{SO}_4^-$ -Ionen gebunden werden. Somit ist die Austauschäquivalenz bei der Anionenadsorption äusserlich nicht zu sehen, weil sie sich in komplizierterer Weise ausdrückt.

Analoge Erwägungen können auch auf die alkalische Seite der Ampholytoide ausgedehnt werden. Bei langdauernder Behandlung zweier Einwagen ein und desselben Adsorbenten dessen Kationen sich hinsichtlich ihrer Adsorptionsfähigkeit voneinander scharf unterscheiden, haben wir, bei gleichem pH-Wert, gar nicht unbedingt zu erwarten, dass die Adsorption beider Kationen gleich sein wird: das „stärkere“ Kation, z. B. Al oder noch besser La wird die H-Ionen aus ihrem undissoziierten Zustande nachträglich verdrängen und wird von ihnen bis zur Äquivalenz nachträglich selbst adsorbiert werden.

#### Die Bindung von Anionen und Ca bei verschiedenen pH-Werten

In den Tabellen 4—10 und den Fig. 6—12 sind die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Adsorption von Anionen ( $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_4^{''}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  und  $\text{PO}_4^{''}$ ) und Ca bei verschiedenen pH-Werten der Gleichgewichtslösung durch unsere Adsorbenten zusammenge stellt.

Tabelle 4

Absorption von Anionen und Ca durch das Aluminiumhydroxyd in %  
der Milläquivalente von der ausgeglühten Substanz.

| pH   | Ca aus<br>CaSO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> ' aus Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                     | SO <sub>4</sub> '' aus CaSO <sub>4</sub> |                     | $\frac{P_2O_5}{6}$ aus K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |                     |
|------|-----------------------------|---|---------------------|--|---------------------|---|---------------------|
|      |                             | % Milli-<br>äquiv.                                      | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                       | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                                    | Ladungs-<br>zeichen |
| 2,00 | -5,3                        | 2,3   |                     | 145,5                                    |                     |   | +                   |
| 2,48 |                             |   |                     |  |                     |   | ±                   |
| 3,0  | -5,1                        |   |                     | 148,5                                    |                     |   | -                   |
| 5,0  | 0,9                         |   |                     | 106,3                                    |                     | 150,0   |                     |
| 6,93 | 8,4                         |   |                     | 54,7                                     |                     |   |                     |
| 7,00 |                             |   |                     |  |                     |   |                     |
| 7,06 |                             | -2,3  | +                   |  |                     | 84,0  |                     |
| 8,28 |                             | -3,5  | ±                   |  | -                   |   |                     |
| 8,50 | 128,0                       |   | -                   | 25,3                                     |                     | 48,0  |                     |
| 9,80 | 146,0                       |   |                     | 17,4                                     |                     |   |                     |
| 10,0 |                             | -3,5  |                     |  |                     | 13,2  |                     |

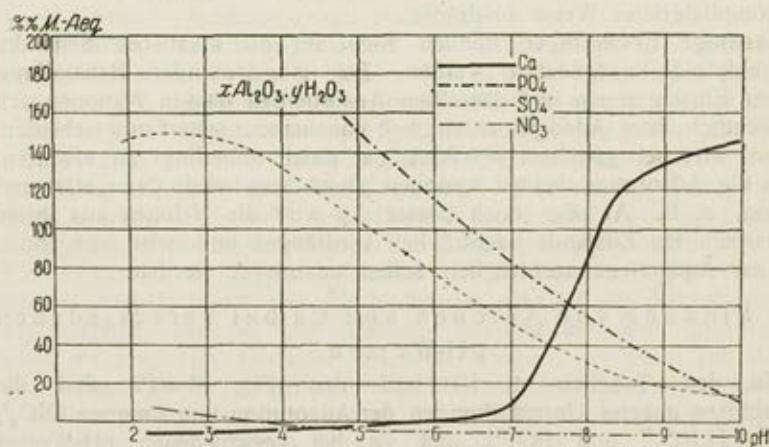


Fig. 6. Zu der Tabelle 4.

Tabelle 5

Adsorption von Anionen und Ca durch das  $\text{SiO}_2$ -Gel in % der Milliaquivalente von der ausgeglühten Substanz.

| pH   | Ca aus<br>$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | NO <sub>3</sub> ' aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ |                     | SO <sub>4</sub> '' aus $\text{CaSO}_4$ |                     | $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{6}$ aus $\text{K}_3\text{PO}_4$ |                     |
|------|--------------------------------------|--|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|
|      |                                      | % Milli-<br>äquiv.                               | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                     | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.   | Ladungs-<br>zeichen |
| 2,40 | — 12,9                               |  | —                   | 0,65                                   | —                   | —  | —                   |
| 2,67 |                                      |  |                     |  |                     |  |                     |
| 2,70 |                                      |  |                     |  |                     | 15,0   | —                   |
| 5,0  |                                      |  |                     |  |                     | 3,6  | —                   |
| 5,17 | 28,2                                 | — 15,3   | —                   |  |                     |  |                     |
| 7,0  |                                      |  |                     | 4,1                                    | —                   | — 6,0  |                     |
| 7,29 |                                      | — 13,3   | —                   |  |                     |  |                     |
| 8,20 |                                      |  |                     |  |                     |  |                     |
| 8,50 |                                      |  |                     |  |                     | — 12,0   |                     |
| 8,74 | 46,7                                 | — 10,6   |                     | 2,6                                    | —                   |  |                     |
| 9,87 |                                      |  |                     | 2,8                                    |                     |  |                     |
| 10,0 | 48,6                                 | — 8,2  |                     |  |                     | — 12,0   |                     |

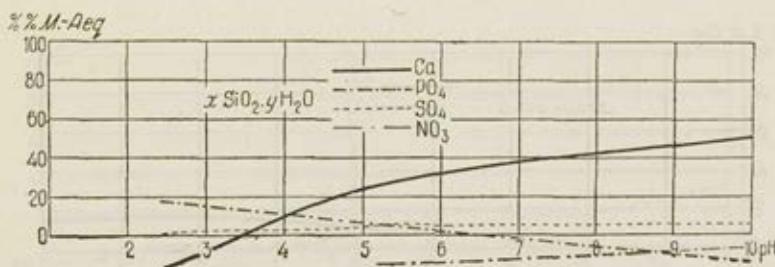


Fig. 7. Zu der Tabelle 5.

Tabelle 6

Adsorption von Anionen und Ca durch das Eisenhydroxydgel in % der Milläquivalente von der ausgeglühten Substanz.

| pH    | Ca aus<br>CaSO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> ' aus Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                     | SO <sub>4</sub> '' aus CaSO <sub>4</sub> |                     | $\frac{P_2O_5}{6}$ aus K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |                     |
|-------|-----------------------------|---|---------------------|--|---------------------|---|---------------------|
|       |                             | % Milli-<br>äquiv.                                      | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                       | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                                    | Ladungs-<br>zeichen |
| 3,40  | 5,8                         | nicht<br>bestimmt                                       | +                   | 4,92                                     |                     |   | —                   |
| 5,00  | 3,2                         | •   | +                   | 1,1                                      | +                   |   | —                   |
| 5,50  |                             |   | ±                   | 1,2                                      | +                   | 16,8  |                     |
| 6,62  | 13,8                        | •   | —                   |  | —                   |   |                     |
| 7,50  |                             |   |                     |  | —                   | 0,0   | •                   |
| 8,29  | 14,5                        | •   |                     |  |                     |   |                     |
| 8,50  |                             |   |                     |  |                     | 0,6   |                     |
| 10,00 | 13,6                        | •   |                     |  |                     | —7,8  |                     |

% M-Ag

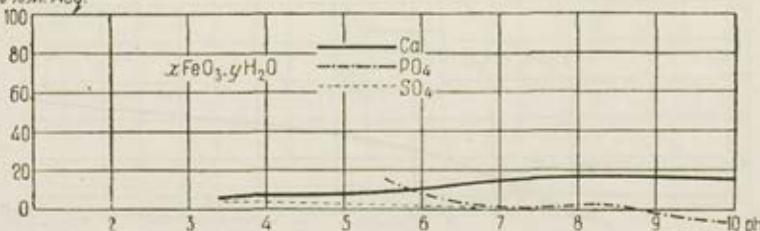


Fig. 8. Zu der Tabelle 6.

Tabelle 7

Adsorption von Anionen und Ca durch Aluminiumsilikat in % der Milliequivalente von der ausgeglühten Substanz.

| pH   | Ca aus<br>CaSO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> ' aus Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                     | SO <sub>4</sub> '' aus CaSO <sub>4</sub> |                     | $\frac{P_2O_5}{6}$ aus K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |                     |
|------|-----------------------------|---|---------------------|--|---------------------|---|---------------------|
|      |                             | % Milli-<br>äquiv.                                      | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                       | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                                    | Ladungs-<br>zeichen |
| 2,47 |                             | — 10,5  |                     |  | —                   | nicht bestimmt  | +                   |
| 3,08 |                             |   |                     | 34,5                                     | —                   | —   | ±                   |
| 4,80 |                             |   |                     |  |                     | —   | —                   |
| 4,92 | 13,7                        | — 5,2   |                     |  |                     | —   |                     |
| 5,00 |                             |   | +                   | 10,8                                     |                     | —   |                     |
| 6,70 |                             | — 17,4  | —                   |  |                     |   |                     |
| 6,77 |                             |   | —                   | 14,2                                     |                     | —   |                     |
| 7,00 |                             |   |                     |  |                     | —   |                     |
| 7,87 |                             |   |                     | 4,42                                     |                     | —   |                     |
| 8,50 | 19,0                        | — 22,2  |                     |  |                     |   |                     |
| 8,60 |                             |   |                     |  |                     | —   |                     |
| 8,70 |                             |   |                     | 10,6                                     |                     |   |                     |
| 9,88 |                             |   |                     |  |                     | —   |                     |
| 10,0 | 34,8                        | — 18,1  |                     | 9,43                                     |                     | —   |                     |

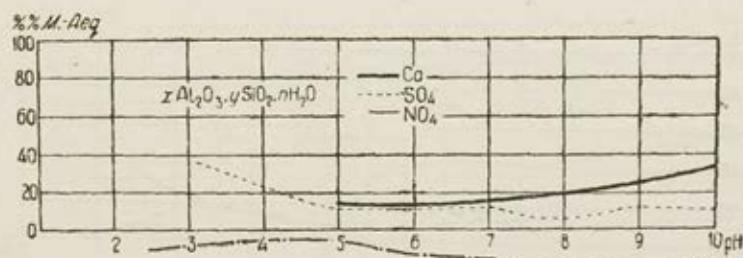


Fig. 9. Zu der Tabelle 7.

Tabelle 8

Adsorption von Anionen und Ca durch das Etsensilikat in % der Milliequivalente von der ausgeglühten Substanz.

| pH   | Ca aus<br>Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | NO <sub>3</sub> ' aus Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                     | SO <sub>4</sub> '' aus CaSO <sub>4</sub> |                     | $\frac{P_2O_5}{6}$ aus K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |                     |
|------|---|--|---------------------|--|---------------------|---|---------------------|
|      |   | % Milli-<br>äquiv.                                       | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                       | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                                    | Ladungs-<br>zeichen |
| 2,44 |   |  |                     |  |                     |   | +                   |
| 3,00 |   | 14,5   |                     | 9,2                                      | —                   | 8,4   |                     |
| 5,00 | 7,4   | 10,9   | +                   | 1,0                                      |                     |   |                     |
| 6,96 | 11,6  | 1,6  | —                   |  |                     | 24,6  |                     |
| 7,00 |   |  | —                   | 1,7                                      |                     |   |                     |
| 8,43 | 36,3  | 1,9  |                     |  |                     | 3,0   |                     |
| 8,50 |   |  |                     | 7,3                                      |                     |   |                     |
| 10,0 |   | 1,3  |                     | 3,3                                      |                     | 4,2   |                     |

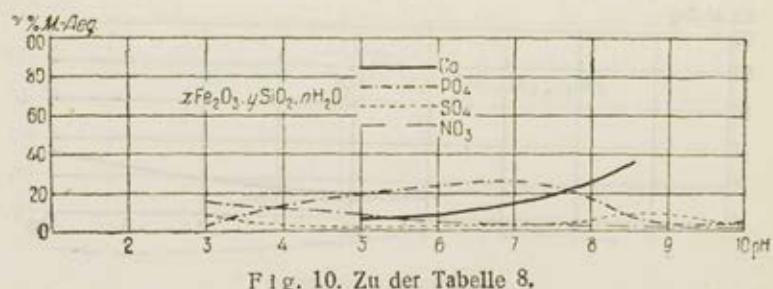


Fig. 10. Zu der Tabelle 8.

Tabelle 9

Adsorption von Anionen und Ca durch den solonetartigen Tschernosem  
in % der Milliäquivalente von der ausgeglühten Substanz.

| pH   | Ca aus<br>$\text{CaSO}_4$ | $\text{NO}_3'$ aus<br>$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{SO}_4''$ aus<br>$\text{CaSO}_4$ | $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{6}$ aus $\text{K}_3\text{PO}_4$ |
|------|---------------------------|--|--|--|
| 2,52 |                           | — 3,6  | 2,18                                   |  |
| 3,28 |                           |  |  | 2,4  |
| 5,0  | 20,1                      | — 4,4  | 1,34                                   |  |
| 6,62 | 25,8                      |  | 1,1                                    |  |
| 7,0  |                           | — 2,3  |  | 8,4  |
| 8,5  | 29,1                      | — 4,9  | 1,5                                    | 16,8   |
| 10,0 | 40,9                      | — 3,0  | 0,5                                    | 18,0   |

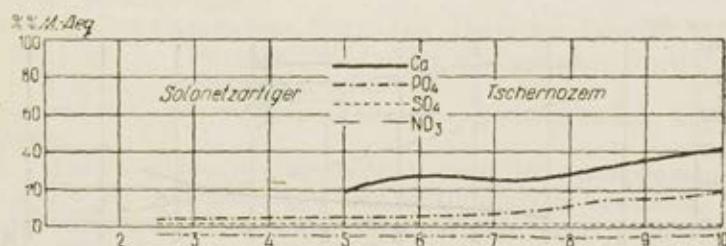


Fig. 11. Zu der Tabelle 9.

Tabelle 10

Adsorption von Anionen und Ca durch die Roterde aus Tschakwa in % der Milliequivalente von der ausgeglühten Substanz.

| pH   | Ca aus<br>Ca SO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> ' aus Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                     | SO <sub>4</sub> '' aus CaSO <sub>4</sub> |                     | $\frac{P_2O_5}{6}$ aus K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |                     |
|------|------------------------------|--|---------------------|--|---------------------|---|---------------------|
|      |                              | % Milli-<br>äquiv.                                       | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                       | Ladungs-<br>zeichen | % Milli-<br>äquiv.                                    | Ladungs-<br>zeichen |
| 2,6  |                              | - 0,4  |                     |  | +                   | 66,0  | -                   |
| 3,04 | 1,5                          |  |                     | 5,94                                     | -                   |   |                     |
| 5,12 | 11,8                         | - 0,4  | +                   | 3,0                                      |                     |   |                     |
| 7,0  | 13,0                         |  | ±                   |  |                     | 24,0  |                     |
| 7,04 |                              |  |                     | 5,6                                      |                     | 24,0  |                     |
| 7,74 | 22,8                         | - 0,3  | -                   |  |                     |   |                     |
| 8,44 |                              | - 1,4  |                     |  |                     |   |                     |
| 8,5  | 28,2                         |  |                     | 1,8                                      |                     | 7,2   |                     |
| 10,0 |                              | - 3,6  |                     | 1,9                                      |                     | 7,5   |                     |

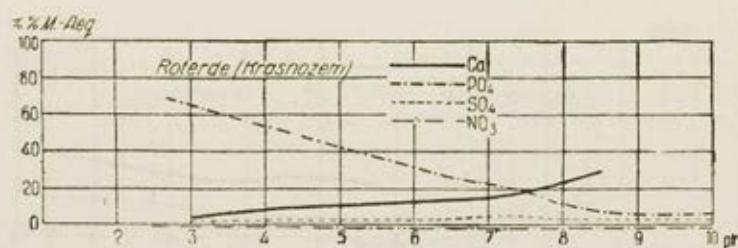


Fig. 12. Zu der Tabelle 10.

Der Vergleich der Data der Tabelle 4 mit Angaben der Tabellen 5—11 führt zu folgendem Ergebnis:

1. Der Prozess der Sättigung der Adsorbenten mit den Anionen (und Kationen) ist eine langsame Reaktion:

a) die Verdrängung des hygrokopischen Wassers durch das Reagens wird im Laufe eines Tages oder sogar mehrerer Tage nicht erreicht; bei Nitraten und Chloriden wird sie sogar im Laufe eines Monats nicht erreicht. Durch diese Umstände wird die Erforschung der Grösse und des Wesens der echten Anionenadsorption und besonders der Nitrate und Chloride sehr kompliziert. Im Falle der letzteren stieg sogar im Laufe eines Tages die Hydratisierung der Einwagen beim Auswaschen mehrmals an, wovon man nach den bedeutenden Werten der negativen Adsorption z. B. von  $\text{NO}_3$  durch das  $\text{SiO}_2$ -Gel (15,3% Milliäquiv.) urteilen kann. Die Berechnungen dieses Falles zeigen, dass das  $\text{SiO}_2$ -Gel, welches in lufttrockenem Zustande der Formel  $\text{SiO}_2 + 2,8\text{H}_2\text{O}$  entsprach, nach sechsstündiger Behandlung mit 0,05-n  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bereits viel mehr Wasser haben und mindestens der Formel  $\text{SiO}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$  entsprechen müsste.

b) außerdem muss man auf Grund theoretischer Voraussetzungen über das Wesen der Verbindung zwischen den Anionen und der Myzellenoberfläche annehmen, dass die Anionenadsorption selbst eine ausserordentlich langsame Reaktion ist, besonders in jenem Teil, den wir als Adsorption nach dem chemischen Adsorptionstypus bezeichnen. Wir wollen also tatsächlich die in Tabelle 4 für  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  angeführte bei  $\text{pH} = 5,0$  adsorbierte Menge von  $\text{PO}_4 = 79,9\%$  Milliäquiv. mit

der  $\text{PO}_4$ -Menge der Tabelle 5 vergleichen, wo  $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{6} = 150\%$  Milliäquiv.

oder in  $\text{H}_2\text{PO}_4' = 50\%$  Milliäquiv. beträgt. Aus diesem Vergleich ist ersichtlich, dass sich bei einer eintägigen Auswaschung nur zirka 60% der möglichen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Menge mit der Masse des Adsorbenten zu verbinden vermochte. Diese Grösse muss selbsverständlich auf Kosten des verschiedenen Grades der Verdrängung des hygrokopischen Wassers in den beiden Fällen korrigiert werden. Eine analoge Erscheinung beobachtet man auch beim Kationenaustausch: es sei die Methode der ebenfalls sehr langsamen Verdrängung des adsorptiv gebundenen Wasserstoffions aus dem Boden nach Gedroiz ins Gedächtnis zurückgerufen;

2. Aus allen Darlegungen folgt, dass den in den Tabellen 4—10 und den Fig. 6—12 angeführten Angaben nur eine vergleichende relative Bedeutung beigemessen werden darf.

Nun möchten wir zu einer kurzen Besprechung dieser Angaben übergehen.

1. Vor allem möchten wir die Art des Verlaufs der Adsorptionskurven des Ca und der Anionen durch unsere Adsorbenten betrachten. Aus den Angaben von S. Mattson (38) kann man bereits ersehen, dass die Adsorption der Anionen durch die Bodenkolloide auf der positiven Seite vom isoelektrischen Punkt anwächst und die Kationenadsorption

abnimmt; auf der negativen Seite wird das Entgegengesetzte beobachtet, was vollkommen mit der Theorie der Ampholytoide übereinstimmt. Dieser Umstand schliesst die Möglichkeit der Bindung solcher Anionen wie z. B. der Phosphationen auch auf der negativen Seite von dem isoelektrischen Punkt nicht aus, denn dieser ist kein Pfeiler, der das negative Gebiet vom positiven scharf abgrenzt. Die Vorstellung von der Koexistenz positiver und negativer Punkte auf der Oberfläche ein und derselben Myzelle gibt eine recht zufriedenstellende Erklärung der Möglichkeit des Vorhandenseins solcher Anionenadsorption auch auf der summarisch negativen Seite von dem Isopunkt; je grösser der Abstand von dem Isopunkt ist, umso mehr Kationen werden selbstverständlich adsorbiert. Auf der positiven Seite liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hierdurch wird der Verlauf unserer Kurven verständlich, nämlich ihr Steigen in der Richtung nach links für die Anionen und in der Richtung nach rechts für das Ca. Was die Azi-doiden ( $\text{SiO}_2$ , Tschernosem) betrifft, so müssen die Anionen hier natürlich keine Bindungskurven ergeben, die für die Ampholytoide charakteristisch sind.

2. Es ist verständlich, dass bei gleichen pH-Werten keine Äquivalenz der Bindung von Anionen verschiedener Valenz vorhanden ist. Dabei ist die Reihe der Adsorptionsleichtigkeit ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ ) gesetzmässig und kann durch die obendargelegten theoretischen Erwägungen in befriedigender Weise erklärt werden.

3. Bindung von Phosphationen. Die Literatur der Frage der Bindung von Phosphaten durch Tone und Böden ist sehr reichhaltig. (Rostworowsky und Wiegner 57; Rauterberg, 54; Berl und Schmittner, 7; Weidemann, 76; Stephenson, 65; Müller, 45; Gaarder, 17; Gosch und Bhattacharyya, 18; Gedroiz, u. viele andere). Aus unseren Angaben folgt, dass sogar  $\text{SiO}_2$  eine gewisse Menge von  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu binden vermag. Nach den Angaben der Tabelle 4 können sich auch andere Anionen mit  $\text{SiO}_2$  verbinden. Eine Erklärung hierfür ist schwer zu finden. Willey und Gordon (65) erklären die Bindung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  durch Silikagel durch die schwere Auswaschbarkeit von  $\text{PO}_4^-$ -Ionen aus den ausserordentlich feinen Poren des  $\text{SiO}_2$ -Gels.

Die grössten Mengen von Phosphationen werden bei niedrigen pH-Werten und besonders durch Eisen- und Aluminiumhydroxyde und ihre Silikate aus Böden durch Roterden adsorbiert. Müller und Gaarder haben bewiesen, dass die Aluminiumphosphate im Bereich der pH-Werte 3,5—5,0 am besten gefällt werden, die Eisenphosphate hingegen bei pH 2,5—4,0. Hierdurch wird auch vom rein chemischen Standpunkt aus die erhöhte  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bindung durch jene Präparate, welche Sesquioxide enthalten, auf der sauren Seite, verständlich. Mit der Anlaugung des Mediums fällt die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bindung, sowie es den obendargelegten Erwägungen entspricht. Bei den pH-Werten 7,5—8,0 nimmt die Teilnahme der Sesquioxide an der Bindung des  $\text{P}_2\text{O}_5$  beträchtlich ab: das Aluminium geht als Aluminat in Lösung und das Eisen geht in kompliziertere Hydrate über.

Das Anwachsen der Bindung der Phosphationen im Tschernosem mit der Anlaugung des Mediums wird nun klar: es bilden sich hier immer weniger lösliche Ca- und Mg-Phosphate (mit den austauschfähigen Ca und Mg des gegebenen Bodens) (s. auch Rossmann, 56). Die aus den Zeichnungen und Tabellen ersichtliche negative Adsorption der Phosphationen — die scheinbare negative Adsorption — erklärt sich durch die oben angeführten Ursachen. Dieselben Ursachen erklären auch die geringen Mengen des durch einige unserer Adsorbenten wie z. B. das Eisensilikat scheinbar gebundenen  $P_2O_5$ . Die Anomalie des Anwachses der  $P_2O_5$ -Bindung beim pH-Wert = 6,96 unter dem Einfluss dieses Adsorbenten und des Fallens nach beiden Seiten von diesem Punkte an, hat wohl dieselben Gründe.

4. Bindung von  $SO_4^{''}$  und  $NO_3'$ -Ionen. Mehroote und Dhar (43) haben gezeigt, dass Bindung von  $NO_3'$  und  $SO_4^{''}$ -Ionen durch frischgefällté Kieselsäure bis zu 1 — 0,5% gebunden wird. Nach unseren Angaben (Tabelle 4) erreicht die enge der durch die Kieselsäure gebundenen  $Cl'$ - und  $SO_4^{''}$ -Ionen 5% Milliäquiv. (beim pH = 5,0). Die anderen Präparate zeigten ebenfalls eine positive Bindung der genannten Ionen; das Eisenhydroxyd hielt besonders viel  $Cl'$ ,  $NO_3'$  und  $SO_4^{''}$  zurück (nach dem Auswaschen des Überschusses des Verwendeten Elektrolyten, wurden in gebundenem Zustande gefunden:  $Cl'$  zirka 28% Milliäquiv., 14 — 24% Milliäquiv. von  $NO_3'$  und 14% Milliäquiv. von  $SO_4$ . (s. Tabelle 4). In verhältnismässig geringer Menge wurden diese Ionen durch das Eisensilikat und die Roterde gebunden. Das Aluminiumhydroxyd (s. Tabelle 5 und 6) hielt eine sehr grosse Menge von  $SO_4$  zurück (bis 148% Milliäquiv. bei pH = 3,0). Die Abhängigkeit der Adsorptionsgrösse von dem pH-Wert ist beim Aluminiumhydroxyd in besonders anschaulicher Weise zu sehen (s. Tabelle 5, Fig. 6). Sie ist auch beim Aluminiumsilikat ersichtlich (Fig. 9).

Die scheinbar negative Adsorption der  $NO_3'$ -Ionen verschleiert die Gesetzmässigkeit der Bindung dieses Ions durch die Adsorbenten, weshalb man hierüber leider nur allgemeine Erwägungen anstellen kann.

5. Es sind noch einige Worte von der Abhängigkeit der Bindung des Kalziums von der Verschiebung des pH-Wertes der Lösung durch unsere Adsorbenten zu sagen. Ähnliche Arbeiten wurden von vielen Bodenkundlern ausgeführt: es seien nur einige erwähnt: Bradfield, 9; MacIntire und Shaw, 37 u. a.

MacIntire und Shaw haben festgestellt, dass das Gleichgewicht der Reaktion zwischen dem Kalziumhydroxyd und dem  $SiO_2$ -Gel ausserordentlich langsam erreicht wird. Die quantitativen Verhältnisse ( $x$  und  $c$ ) werden durch die Formel der Isotherme von Freundlich wiedergegeben. Diese Verfasser meinen, dass  $Ca(OH)_2 + CaSO_4$  mit dem  $Al_2O_3$ -Gel bestimmte Verbindungen liefert, z. B. folgender Type:  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 33H_2O$ .

Bradfield hat durch seine Versuche mit Tonen bewiesen, dass die Kalziumadsorption von dem pH-Wert des Gleichgewichtsmediums abhängig ist: die Zunahme des durch den Ton adsorbierten Kalziums verlief bis zum pH-Wert von zirka 7,0 langsam, hiernach aber stieg die

Kurve bis zum pH-9,0 sehr schroff an, und dann wurde die Zunahme wieder langsamer.

Wir haben oben bereits die theoretischen Erwägungen über die mögliche Natur dieser Erscheinung dargelegt. Nun wollen wir unsere Angaben betrachten. In allen Fällen wächst die Kalziumadsorption zugleich mit dem Steigen des pH-Wertes: beim Aluminiumhydroxyd liegt der steilste Anstieg im Bereich der pH-Werte 7,0—8,0, das Maximum bei pH=10,0 bei einer Menge von 146% Milliäquiv. adsorptiv gebundenen Kalziums.  $\text{SiO}_3$  ergab eine allmählich ansteigende Kurve bis zum pH=10, wobei die Adsorption 48,6% Milliäquiv. erreichte (es sei nochmals hervorgehoben, dass man beachten muss, dass diese Zahlen infolge der Annahme der Unvollständigkeit der Verdrängung des hygrokopischen Wassers zu niedrig berechnet sind). Das Eisenhydroxyd vermag nur noch kleinere Mengen Kalzium zu lösen (15% Milliäquiv.). Das Aluminium und das Eisensilikat haben bis zu 36% Milliäquiv. gebunden. Der Tschernosem hat seine Austauschkapazität um 20% Milliäquiv. auf Kosten einer ergänzenden Menge (über der Menge der austauschbaren Mg und Na+K) des gebundenen Kalziums vorgerossen: wenn ursprünglich die Summe der adsorbierten Basen im Tschernosem 35,18% Milliäquiv. betrug, so stieg sie beim pH=10,0 bis auf die Menge von 56% Milliäquiv. Die Roterde wurde restlos neutralisiert und hat nachträglich bis 6,4% Ca adsorbiert (beim pH=6,2 beträgt die Summe der austauschfähigen Kationen in der Roterde 21,87%, beim pH=10,0 sehen wir bereits 28,2% Milliäquiv.).

### III. Schlussfolgerungen

1. Die Ampholytoidität der Böden ist eine ziemlich verbreitete Erscheinung in der Natur. Die Roterden, die gelben podsoligen Böden und die podsoligen Böden (einige Horizonte) besitzen einen bestimmt ampholytoiden Charakter, im Tschernosem dagegen ist diese Eigenschaft nicht festgestellt worden.

2. Die Ursache der Ampholytoidität ist in dem Vorwiegen der mobilen Formen der Sesquioxide in dem chemischen Bestande des Bodens zu suchen.

3. Auf dieser Eigenschaft basiert eine Reihe theoretischer Erwägungen über das zweifache Wesen des adsorbierenden Bodenkomplexes, die Einheitlichkeit der Gegensätzlichkeit — die Koexistenz der Adsorption der Kationen und Anionen; die Frage besteht nur in dem Vorwiegen des einen dieser Adsorptionstypen gegenüber dem anderen in Abhängigkeit von der Reaktion des Mediums.

4. Der Austausch der Kationen ist am eingehendsten erforscht worden. Die Adsorption der Anionen ist bis jetzt nur ausserordentlich wenig untersucht. Die Frage der Anionen, die in den Boden eingeführt werden bei der Ausführung der kolossalen Massnahmen der Sowjetregierung auf dem Gebiete der Chemisierung der Böden, besitzt außer einer rein theoretischen Bedeutung einen grossen praktischen Wert.

5. Bei der Bindung der Anionen durch die Bodenkomponenten müssen zwei Adsorptionsformen unterschieden werden: a) die physikalisch-chemische, die eigentliche Adsorption, wo die adsorbierten Anionen, in der Diffusionsschicht durch die Coulombschen Kräfte ( $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ ,  $\text{SO}_4''$ ) vorwiegend zurückgehalten werden sollen, und b) die Absorption nach der Typus chemischer Verbindung, wo die Anionen durch chemische spezifische Kräfte der Oberflächenionen und der Myzelienatome ( $\text{HPO}_4''$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{PO}_4'''$  u. a.) zurückgehalten werden, den Wasserstoffionen der Humussäuren und den Alumosilikaten analoge, welche bei dem Kationenaustausch nur bei hohen pH-Werten (verschiedene Bodenaziditätsformen) verdrängt werden können.

6. Bei der Berechnung der Äquivalenz des Anionenaustausches ebenso wie des Kationenaustausches muss auch die chemische Form der Adsorption berücksichtigt werden. So werden wir z. B. beim Auswaschen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bis zu einem bestimmten pH-Wert mit einem Chlorid einerseits und einem Sulfat andererseits verschiedene Mengen verdrängter Hydroxyde erhalten: das Chloridion wird eine kleinere Menge verdrängen als  $\text{SO}_4''$ , da dieses noch nachträglich OH-Ionen von der Myzellenoberfläche verdrängen wird. Ein analoges Bild müsste theoretisch auch bei der Adsorption der Kationen beobachtet werden. So werden wir z. B. bei der Behandlung von 2 Einwagen eines sauren Bodens mit Lösungen von  $\text{NaCl}$  und  $\text{LaCl}_3$  bis zu einem bestimmten pH-Wert des Gleichgewichtsmediums, beobachten, dass die Adsorption von Na und La nicht in äquivalenten Mengen erfolgt. (Es liegt ungleiche „Austauschkapazität“ nach Gedroiz vor). La muss in grösserer Menge adsorptiv gebunden werden, da es H-Ionen aus dem Zustande der Adsorption nach dem chemischen Typus nachträglich verdrängen kann.

7. Auf den dargelegten Vorstellungen basieren die Versuche zur Erforschung der Adsorption der  $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{HPO}_4''$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen durch einige Bodenarten und einige Bodenkomponenten wie z. B. die Gele der Kieselsäure, der Aluminium- und Eisenhydroxyde und -Silikate. Die Versuche wurden auf folgende Weise durchgeführt: die Adsorbenten wurden mit 0,05-n-Lösungen der Salze der entsprechenden Anionen bis zu einem gewünschten pH-Werte des Filtrats ausgewaschen. Es wurden folgende pH-Werte gewählt: 3; 5,0; 7,0; 8,5 und 10,0. Bei der einen Versuchsreihe wurde der Überschuss der Elektrolyte nach der Einstellung des pH-Gleichgewichts ausgewaschen, bei der anderen nicht. Die Menge des adsorbierten Ca und der Anionen wurden aus der Differenz zwischen ihrer Gesamtmenge, die von der Einwage zurückgehalten wird, und derjenigen, die in dem zurückgehaltenen Volum der Ausgangslösung enthalten ist, berechnet. Als Menge der Ausgangslösung ist bedingungsweise der Zuwachs des Gewichts im Vergleich zur trockenen Einwage angenommen worden (zur Einwage der lufttrockenen Substanz ohne hygroskopisches Wasser).

8. Es wurde bewiesen dass die Schwierigkeit der Untersuchungsmethodik der Anionenadsorption in dem verschiedenen Grad der Hydratation der Adsorbenten bei ihrer Behandlung mit verschiedenen

Salzen zu suchen ist. Hierdurch erklärt es sich, dass das sogenannte hygroskopische Wasser des Adsorbenten durch die Lösungen nicht in gleicher Weise ersetzt wird. In manchen Fällen wird es anscheinend überhaupt nicht ersetzt. Dies führt zur negativen (scheinbar negativen) Adsorption der Anionen. Die Methode des Auswaschens des Überschusses der Elektrolyte nach der Sättigung der Einwage zeigt in solchen Fällen eine positive Adsorption, doch widersteht diese Methode nicht der Kritik: das Auswaschen führt zur Hydrolyse und der Entfernung der adsorbierten Anionen, da sich im Laufe des Prozesses der Auswaschung der pH-Wert des Mediums verändert.

Die Methode der Eliminierung der verschiedenen Grade der Myzellenhydratation in verschiedenen Lösungen wird uns die Möglichkeit gewähren, der Lösung der Frage der Anionenadsorption näher zu kommen.

9. Der Charakter der Adsorptionskurven der Anionen und des Ca, die in dem vorliegenden Aufsatz angeführt werden, beweisen trotz ihrer relativen vergleichenden Bedeutung die vollste Abhängigkeit der Adsorption der Anionen und des Kalziums von der Wasserstoffionenkonzentration des Mediums, oder genauer von dem Grad der Ampholytoidität der Adsorbenten.

10. Die in § 9 ausgesprochene Schlussfolgerung wurde mit den Angaben der Bestimmung des isoelektrischen Punktes der untersuchten Objekte verglichen. Eine bedeutende Rolle spielen die Eisen- und Aluminiumhydroxyde bei der Anionenadsorption, eine geringere ihre Silikate. Bei der Kalziumadsorption ist die Rolle der Aluminiumhydroxyde und des  $\text{SiO}_2$  besonders gross.

#### LITERATUR

- (1) Angelescu und Balanescu. Über das Festhalten von Phosphorsäure durch Eisenhydroxyd in Gegenwart wechselnder Mengen von Ammoniak. *Kolloid-Zeitschrift* 47, 3 (1929).
- (2) Antipov-Karataev, I. N. und Rabinerson A. Umladung der Boden durch Säuren und Anionenbindung. *Proceed. of the Second Int. Congress of Soil Science*, Bd. 2 (1930) und *Abhandl. der Leningrad. Abteilung des Instituts für Düngung und Bodenkunde*, Lfr. 17 (1933).
- (3) Antipov-Karataev, I. N. und Rabinerson A. I. Bodenkolloide und Methoden zu ihrer Untersuchung. *Abh. der Leningr. Abt. des Inst. für Düngung und Bodenkunde*, Lfr. 10 (1920).
- (4) Antoniani, C. Atti R. Accad. Lincei Rend. 13, 524—526 (1931).
- (5) Arrhenius, O. Ton als ein Ampholyt. *Journ. Amer. Chem. Soc.* 44 521 (1922).
- (6) Balarev, D. und Krastew, S. Über die Bindungsart des Wassers im Eisen- und Aluminiumhydroxydgel. *Kolloid-Zeitschrift* 51, 3 (1930).
- (7) Berl, E. und Schmittner. Die Einwirkung wasserlöslicher Mono- und Diphosphate auf Permutit. *Ztsch. f. angewandte Chemie*, 42, 351 (1929).
- (8) Bisalski, E. Beitrag zur Natur des Basenaustausches. *Ztsch. f. anorg. und allg. Chemie*, 160, 107 (1927).
- (9) Bradfield, R. The effect of the hydrogen ion concentration upon the absorption of Calcium by a colloidal clay. *Soil Science* 24, 5 (1927).

- (10) Britton, H. T. S. Hydrogen ions, London (1929).
- (11) Brown, I. and Byers, H. G. The fractionation, composition and hypothetical constitution of certain colloids. Technical Bull. 319 (1932).
- (12) Cameron and Hurst. The action of water and saline solutions upon certain slightly soluble phosphates. Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 885 (1904).
- (13) Charkravarti and Dhar. Studies on adsorption XIX. Journ. of Phys. Chem. 31, 2 (1927), pp 997.
- (14) Dorfmann, W. und Scerbaewa, D. Ionenantagonismus an kolloiden Modellen. Kolloid-Zeitsch. 59, 3 (1930).
- (15) Dumanski, A. W. und Solin, A. I. Über Gewöhnung und Sensibilisierung des kolloiden Eisenhydroxyds. Kolloid-Zeitschrift 59, 3 (1932).
- (16) Eitel, W. Physikalische Chemie der Silikate. Verlag Voss (1929).
- (17) Gaarder, T. Die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden. Meddelelse Nr 14 fra Vestlandets forstlige Forsokstation, 14, Bergen (1930).
- (18) Ghosh, J. C. and Bhattacharyya, P. B. Soil Science 29, 4 (1930).
- (19) Ghosh, J. C. and Dhar. Journ. of the Physic. Chem. 31, 1 (1927).
- (20) Grundmann, W. Untersuchungen über die elektrischen Eigenchaften des Kieselsäuresols. Koll.-Beilage 18, 3 - 8 (1923).
- (21) Halvorson, H. O. and Starkey, R. I. Studies on the transformation of iron in nature. I Theoretical considerations. Journ. of Physic. Chem. 31, 1 (1927), pp 626.
- (22) Hazel, F. and Ayres, G. H. Journ. Phys. Chem. 35, 2930 (1931).
- (23) Hendricks, S. B. and Fry, W. H. Soil Science 29, 451 - 480 (1930).
- (24) Heymann, E. Kinetische Untersuchungen vom System: kolloides Eisenhydroxyd — Salsäure — Wasser. Kolloid-Zeitsch. 68, 1 (1929).
- (25) Hüttig, G. und Peter, A. Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXV. Kolloid-Zeitsch. 54, 2 (1931).
- (26) Hüttig, G. Kolloid-Zeitsch. 58, 1 (1932).
- (27) Hüttig, G. und Zörner, A. Zeitsch. f. Elektrochemie 35, 259 - 268 (1930).
- (28) Jander, G. und Heukeshoven, W. Über Kieselsäuren und gelöstes Siliziumdioxyhydrat in alkalischen und sauren Lösungen. Ztsch. f. anorgan. Chemie 201, 361 (1931).
- (29) Joffe, S. S. and McLean. Soil Science 26, 1 u. 4 (1928).
- (30) Kelley, W. P., Dore, W. H. and Brown, S. Soil Science 31 (1931).
- (31) Kraut, H. Hydrate und Hydrogele. Kolloid-Zeitsch. 49, 4 (1929).
- (32) Kriukow, P. A. und Avsewitsch, G. P. Hydrolyse und Oxidations-Reduktionspotential des Systems Ferri-Ferro. Leningrad-Abteilung des Inst. f. Düng. u. Bodenkunde, № 17 (1933).
- (33) Lottermoser, A. und May, K. Studien über die Flockung kolloider Lösungen, I. Koll.-Ztsch. 58, 1 (1932).
- (34) Lottermoser A. und May, K. Studien über die Flockung kolloider Lösungen, II. Kolloid Ztsch. (1932).
- (35) Lottermoser A. und Riedel, B. Kolloid-Ztsch. 51, 1 (1930).
- (36) Magistad, O. C. The aluminium content of the soil solution and its relation to soil reaction and plant growth. Soil Science 20, 181 (1925).
- (37) MacIntire, W. H. and Shaw, W. M. The adsorption of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  —  $\text{CaSO}_4$  by soil as a possible index to colloidal Aluminia and Silica. Proceedings and papers. of the 1th Internat. Congress of Soil Science (1927).

- (38) Mattson, S. Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$  ratio. Proceedings and papers of the First International Congress of Soil Science, Washington (1927).
- (39) Mattson, S. The laws of soil colloidal behavior: III Isoelectric precipitates. *Soil Science* 30 (1930).
- (40) Mattson, S. VI. Amphoteric Behavior. *Soil Science* 32, 5 (1931).
- (41) Mattson, S. IX. Amphoteric reactions and isolectric weathering. *Soil Science* 34, 3 (1932).
- (42) Mattson, S. Isoelektrische Niederschläge und ihre Eigenschaften. *Kolloid-Zeitschrift* 58, 3 (1932).
- (43) Mehrotra, M. R. und Dhar, N. R. Adsorption von Säuren, Basen und Salzen durch frisch gefällte Kieselsäure. *Zeitsch. f. anorg. Chemie* 153, 4 (1926).
- (44) Müller, E. Das Eisen und seine Verbindungen (1927).
- (45) Müller, L. P. *Soil Science* 26, 435 (1928).
- (46) Muttone, F. und Pauli, W. Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie XXV *Kolloid-Ztsch.* 57, 3 (1931).
- (47) Nikitin, M. Über die Adsorption von Ammoniak durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Zeitsch. f. anorg. Chemie* 155, 4 (1926).
- (48) Nikolsky, B. P. und Paramonova, V. I. *Zeitsch. f. physik. Chemie A*, 159, 1 (1932).
- (49) Parberry, N. H. and Mattson, S. ElectrocINETICS and base-exchange capacity of some inorganic colloids. *Soil Science* 33, 2 (1932).
- (50) Pauli, W. *Kolloid Zeitsch.* 36, 334 (1924), 38, 289 (1924).
- (50b) Pauli, W. und Valko. *Elektrochemie der Kolloide*. Verlag Julius Springer, Wien (1929).
- (51) Peterson, B. and Storks, K. The adsorption of chromate ions by colloidal aluminium hydrxide. *Journ. of Physic. Chem.* 35, 2 (1931).
- (52) Rakowsky, A. W. Abh. des Instituts f. reine chemische Reagenzmittel. Lfg. 12 (1931).
- (53) Ramanan. *Zeitsch. f. Pflanzen-, Düng. und Bodenkunde A* 3, 4.
- (54) Rauterberg, E. *Fortschritte der Landwirtschaft*, 3, (1932).
- (55) Ray, R. C. and Ganguly, P. B. The optimum conditions for formation of silica gel. *Journ. of phys. Chem.* 34, 1 (1930), 352; 35, 1, 596 (1931).
- (56) Rossmann, C. *Soil Science* 24 (1927).
- (57) Rostworowsky und Wiegner, G. Die Adsorption der Phosphorsäure durch Zeolith. *Journ. f. Landwirtschaft* 60, 223 (1912).
- (58) Shaw, W. M. and MacIntire, W. H. The nature of Calcium-hydroxidadsorption by hydrated silica. *Soil Science* 29, 6 (1930).
- (59) Schikorr. Das gelbe Eisen (III) Hydroxydsole. *Kolloid-Zeitsch.* 52, 1 (1930).
- (60) Sen, K. Sh. Adsorption von Säureionen in Beziehung zu ihrem Koagulationsvermögen und zu ihrer Stärke. *Ztsch. f. anorg. Chemie* 182, 118 (1929).
- (61) Sen, K. Die Adsorption von Metallhydroxyden VII. Natur der Adsorption von Säuren und Basen durch Hydroxyde. *Zeit. f. anorg. Chemie* 182, 129 (1929).
- (62) Sen, K. Adsorption by metallic hydroxydes. *Journ. Phys. Chem.* 31, 1 (1927), pp. 418, 686, 922, 1840.
- (63) Simon, A. und Rath, R. Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. *Zeitsch. f. anorg. Chemie* 202, 191, 200 (1932).
- (64) Sommer, H. I and Menos, I. *Journ. of Dairy Science* 14, 2 (1931).
- (65) Stephenson, R. E. *Soil Science* 28, 3 (1929).
- (66) Thiessen, P. A. und Koerner, O. Kolloides Eisenoxyd. *Zeitsch. f. anorg. Chemie* 180, 115 (1929).

- (67) Tillmans, I., Hirsch, P. und Schilling, K. Adsorption von Kohlensäure durch Ferrihydroxyd. *Kolloid-Zeitsch.* **47**, 2 (1929).
- (68) Turner, P. E. Replaceable Iron and Aluminium in soils. *Soil Science* **32**, 6 (1931).
- (69) Ungerer, E. Austauschreaktionen schwerlöslicher Erdalkaliphosphate mit Permutiten und Tonen. *Kolloid-Ztsch.* **48**, 3 (1929).
- (70) Ungerer, E. Die Abhängigkeit des Basenumtausches mit Permutiten von der Natur des Anions. *Ztsch. f. Pflanzen-, Düng. und Bodenkunde* **18**, 5/6 (1930).
- (71) Ungerer, E. Austauschreaktionen schwerlöslicher Phosphate und Sulphate mit Permutiten. *Koll.-Zeitsch.* **52**, 2 (1930).
- (72) Ungerer, E. Die Abhängigkeit des Basenumtausches mit Permutiten von der Natur des Anions. *Ztsch. f. Pflanz. Düng. und Bodenkunde* **21**, 5/6 (1932).
- (73) Valko, P. und Weingarten, W. Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. XXIV. *Kolloid-Zeitsch.* **48**, 1 (1929).
- (74) Flerow, K. W. Zur Frage nach der Adsorption der Nitrate durch Böden. *Pedology*, 4 (1927).
- (75) Wassiliew, P. S. und Rabinowitsch, A. J. Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide. *Kolloid-Zeitschrift* **56**, 3 (1931).
- (76) Weidemann. *Soil Science* **26**, 281 (1928).
- (77) Weiser and Middleton. *Journ. of Physic. Chem.* **14**, 30 (1920).
- (78) Weiser, H. B. *The colloidal salts. International Series*. London (1928).
- (79) Weiser, H. B. *Journ. Phys. Chem.* **35**, 1—26 (1931).

## ZUR FRAGE DER METHODIK DER BESTIMMUNG DER ADSORPTIONSKAPAZITÄT DER BÖDEN

M. M. GODLIN

Zwei Methoden müssen erwähnt werden: die Gedroizsche Universalmethode der Bestimmung des Austauschkapazität des Bodens mittels Chlornatriumsättigung, und die Methode von Kelley zur Bestimmung der Adsorptionskapazität mittels Sättigung des Bodens mit dem Ammoniumchlorid.

In Hinsicht der adsorbierten Kationen Na und  $\text{NH}_4$  muss erwähnt werden, dass in demselben Mass wie die Na-Bestimmung (Gedroizsche Methode) kompliziert, die  $\text{NH}_4$ -Bestimmung mittels  $\text{NH}_3$ -Entfernung (nach Kelley) leicht und schnell ist.

Auf Grund dieser Erwägungen habe ich bei meinen Untersuchungen auf dem Gebiete der Erscheinungen des Austausches und der Adsorption in Böden, die Kelleysche Methode als Ausgangsmethode gewählt. Im Laufe der Arbeiten habe ich manche wesentliche Veränderungen eingeführt, was mir erlaubt eine Modifizierung dieser Methode vorzuschlagen.

Die erste Aufgabe, die ich mir stellte bei der Ausarbeitung der Methode zur Bestimmung des  $E_H$ -Wertes<sup>1</sup> mittels Sättigung des Bodens mit Ammoniumchlorid, mit nachträglicher Berechnung des adsorbierten  $\text{NH}_4$ , war, ein Verfahren zur Einführung der Korrektur hinsichtlich der Menge des vom Boden fixierten  $\text{NH}_4$ -Ions in Form von Ammoniumchlorid, herauszufinden (auf Grund der obendargelegten Erwägungen beschloss ich das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach der Sättigung des Bodens damit, nicht zu entfernen).

Da der mit einem monovalenten Kation gesättigte Boden (in unserem Fall mit  $\text{NH}_4$ ) bei seiner Behandlung mit Wasser sich zerstäubt und ein mit Humusstoffen angefärbtes Filtrat liefert, musste man solch ein Reagenzmittel finden, das kein angefärbtes Filtrat liefern, kein  $\text{NH}_4$  enthalten und der Bestimmung des im Boden bei seiner Behandlung mit überschüssigem Ammoniumchlorid nicht entgegenwirken würde. Es hat sich herausgestellt, dass am besten den obendargelegten Forderungen die Lösung des Gips entspricht.

<sup>1</sup>  $E_H$  bezeichnet hier die Menge der Adsorptionskapazität der Böden.

Im weiteren habe ich bei der Bestimmung des  $\text{NH}_4$ -Ions des Reagenzmittelüberschusses die Suspension in zwei Teile geteilt, wobei in dem einen mittels  $\text{NH}_4$ -Destillation das gesamte  $\text{NH}_4$ -Ion, sowohl der adsorbierte, als auch der des Reagenzmittelüberschusses bestimmt wurde, in dem anderen aber nur das Cl des Überschusses des verwendeten Reagenzmittels. Diese Einteilung der Suspension in zwei Hälften habe ich aus der Erwägung ausgehend vorgenommen, dass an der Adsorption nur feine tonige und kolloidale Partikelchen teilnehmen, welche in der Flüssigkeit nach dem Schütteln sich ziemlich gleichmäßig verteilen und längere Zeit nicht sedimentieren.

Zur Bestätigung dessen, dass die feinen Bodenteilchen nach zirka 30-fachem Aufschütteln, in den Händen, der Suspension, sich in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilen, wurde folgender Versuch durchgeführt: 10 g sandlehmigen Bodens wurden mit überschüssigem 1-n- $\text{NH}_4\text{Cl}$  behandelt bis zur Sättigung mit dem  $\text{NH}_4$ -Ion; hiernach wurden zum Boden 500 ccm einer gesättigten Gipslösung beigegeben. Die nach 30-fachem Aufschütteln erhaltene Bodensuspension wurde in 2 Teile, je 250 ccm, geteilt. In jedem wurde  $\text{NH}_3$  mittels Destillieren mit  $\text{MgO}$  bestimmt.

1. Auf die  $\text{NH}_3$ -Bindung in den ersten 250 ccm der Suspension wurde verbraucht — 27,9 ccm 1,0-n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Auf die  $\text{NH}_3$ -Bindung in den zweiten 250 ccm der Suspension wurde verbraucht — 27,85 ccm 1,0-n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Dieser Versuch und die weitere mehrfache Bestimmung von  $\text{NH}_4$  in der im Kolben nach der Zerteilung zurückgebliebenen Hälfte der Suspension, sowohl als auch die Chlorbestimmung in der anderen abgegossenen Hälfte mit veränderter  $\text{NH}_4$ - und Cl-Bestimmung in den Parallelanalysen (in der zurückgebliebenen Hälfte wurde Cl, in der abgegossenen  $\text{NH}_4$  bestimmt), haben mich von der Möglichkeit der Anwendung dieses Verfahrens zur  $\text{NH}_4$ - und Cl-Berechnung, zwecks Einführung der Korrektur auf  $\text{NH}_4$  des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Überschusses, überzeugt. Es sei unter anderem noch erwähnt, dass dieses Verfahren sich als sehr nützlich erwies bei der Berechnung des Überschusses des Reagenzmittels, das zur Sättigung des Bodens verwendet wurde, und auch zur Berechnung anderer E-Formen bei meinen weiteren Arbeiten.

Es muss gesagt werden, dass bei der Berechnung des Überschusses des einen der Ionen des Reagenzmittels nach der Menge des mit ihm verbundenen anderen Ions, in unserem Falle des  $\text{NH}_4$ -Ions nach dem Cl-Ion, es ganz unbedingt notwendig ist ihr Verhältnis zueinander in den verwendeten Reagenzmitteln vorher zu bestimmen, ohne sich auf ihre Reinheit zu verlassen. In dem zu meiner Verfügung gewesenen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  habe ich folgende Verhältnisse der Ionen beobachtet: auf eine Einheit von Cl entfielen 0,946—0,970 des Ammoniums.

Zur Verdrängung aus dem Boden des adsorbierten  $\text{HN}_4$  wurde  $\text{MgO}$  verwendet.

Die von mir vorgeschlagene Modifizierung der Kelleyschen Ammoniummethode der  $\text{E}_\text{H}$ -Bestimmung besteht, schliesslich, aus folgendem: 5 g eines tonigen oder 10 g eines sandigen Bodens, in ei-

ner Porzellanschale mit einer 1,0-n-NH<sub>4</sub>Cl-Lösung angefeuchtet, werden mit demselben Reagenzmittel ausgewaschen und allmählich durch Dekantierung auf einen Filter übertragen, wo die Auswaschung nach Verschwinden der Reaktion auf Ca, beendet wird. Um den Überschuss der NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, die vom Boden und dem Filter zurückgehalten ist zu verringern, wird diese Lösung entfernt, entweder durch Absaugen, oder durch 1—2-maliges Ausspülen des Bodens mit 0,2-n-NH<sub>4</sub>Cl.<sup>1</sup>

Nach dem Entfernen des Flüssigkeitsüberschusses wird der Boden von dem Trichter mit einer gesättigten Gipslösung oder einer Gipssuspension mit Hilfe einer Spritzflasche in einen 500 ccm fassenden Messkolben abgespült. Der am Filter haften gebliebene Boden wird mit Hilfe eines Glasstäbchens und der Gipslösung möglichst quantitativ in den Messkolben überführt. Die Flüssigkeit wird im Messkolben bis zum Strich mit der Gipslösung aufgefüllt.

Die Suspension wird durch 30-maliges energisches Umkippen des Kolbens tüchtig durchgeschüttelt, sorgfältig vermischt und in 2 Hälften eingeteilt, wobei aus dem Kolben 250 ccm der Suspension in einen 250 ccm fassenden Messzylinder schnell abgegossen werden. Die eine Hälfte wird quantitativ mit destilliertem Wasser in einen Kolben zwecks Ammoniakdestillation überführt, derweise, dass in dem Kolben zirka 400 ccm Flüssigkeit sei. Nach der Zugabe in den Kolben von 0,5—1 g frisch-ausgeglühten MgO wird der Ammoniak im Laufe von 30—40 Minuten (vom Anfang des Siedens gerechnet) in einen konischförmigen Kolben mit 50 ccm 0,1-n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Bindung von NH<sub>3</sub>, destilliert. Der Überschuss der sich nicht fixierten Säure wird mit 0,1-n-NaOH abtitriert, mit Methylrot als Indikator.

Aus der anderen Portion der Suspension werden zirka 120 ccm der Flüssigkeit abfiltriert und in ihr Cl nach der Methode von Mohr bestimmt, durch Titrieren von 50 ccm des Filtrats mit 0,1-n-AgNO<sub>3</sub> mit Zugabe eines Tropfens der gesättigten K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung. Die Titrierung wird in 2 Portionen, je 50 ccm, durchgeführt.

Die Berechnung der Adsorptionskapazität E<sub>H</sub> kann nach folgender Formel vorgenommen werden:

$$E_H = \frac{(A - B) \cdot 0,002}{C} = 100 \text{ (bei Umrechnung auf Ca%)} \text{, oder}$$

$$E_H = \frac{A - B}{C} \cdot 10 \text{ (in Milligrammäquivalenten), wo } A = \text{die auf die Bindung des Ammoniaks, der aus 250 ccm der Suspension abdestilliert wurde, verbrauchte Menge der 0,1-n-H}_2\text{SO}_4\text{-Lösung, in ccm; } B = \text{die auf die Bindung des in 250 ccm der Suspension vorhandenen Cl verbrauchte Menge der 0,1-n-AgNO}_3\text{-Lösung, in ccm; } 0,002\text{-n NH}_3 \text{ entsprechend 1 ccm H}_2\text{SO}_4 \text{ (nach Umrechnung auf g Ca).}$$

Das Chlor kann auch mittels Elektrotitrierung bestimmt werden, die erlaubt Chlor in trüben und gefärbten Flüssigkeiten zu bestimmen.

<sup>1</sup> Schwächere sind nicht dafür geeignet da sie mit Humusstoffen angefärbtes Filtrat erleben.

Bei der Ausarbeitung und Prüfung der beschriebenen Modifizierung der Ammoniumchlorid-Methode der Bestimmung des  $E_H$  wurden Proben verschiedener Bodenarten genommen. In diesen Böden wurde vordem  $E_H$  nach der Methode von di Gleria bestimmt, bei welcher per Neutralsalzüberschuss ( $BaCl_2$ ) durch Behandlung des Bodens mit 0,05-n $HNO_3$  entfernt wird. In diesen Böden wurden auch die adsorbier-ten Ca und Mg bestimmt, in den Tschernosems auch das adsorptiv gebundene  $NH_3$ .

Es seien hier die Resultate dieser Bestimmungen angeführt, sowohl als auch zum Vergleich die Ergebnisse der  $E_H$ -Bestimmungen nach der von mir empfohlenen Modifizierung.

Tabelle 1

| Böden   | Adsorbierte Kationen in Milligrammäquiv. |      |        |       | $E_H$ in Milligrammäquiv. |                      | Humus<br>in % | $CO_2$<br>in % |
|---|--|------|--------|-------|---------------------------|----------------------|---------------|----------------|
|   | Ca                                       | Mg   | $NH_3$ | S     | Nach<br>God-<br>lin       | Nach<br>di<br>Gleria |               |                |
| Tschernosem. Horiz.<br>0—20 (Kagarlyk)  | 44,63                                    | 7,56 | 1,10   | 53,59 | 54,50                     | 54,35                | 8,50          | 0,036          |
| Tschernosem. Horiz.<br>0—20 (Soliwonki)   | 23,35                                    | 3,90 | —      | 27,25 | 27,60                     | 27,80                | 4,65          | —              |
| Dunkelbrauner<br>Waldsteppenlehm.<br>Horiz. 0—20<br>(N. Tschartoria)            | 15,60                                    | 2,23 | —      | 17,83 | 18,55                     | 18,40                | 3,46          | —              |
| Podsoliger Sand-<br>lehm (feinstaubiger).<br>Horiz. 0—20 (Vers.<br>St. Radowel) | 7,50                                     | 1,60 | —      | 9,10  | 12,28                     | 12,32                | 2,40          | —              |
| Hellgrauer pod-<br>soliger leichter<br>Lehm. Horiz. 0—20<br>(Golossewo)         | 2,74                                     | 0,90 | —      | 3,64  | 6,24                      | 6,24                 | 1,37          | —              |

Die obenangeführten Data zeugen davon, dass die nach der Methode von di Gleria bestimmten und nach der Summe der adsorbierten Kationen (für die mit Basen gesättigten Böden) berechneten  $E_H$ -Werte mit jenen nach der vorgeschlagenen Modifizierung der Chlorammonium-Methode ermittelten, übereinstimmen. Hierdurch wird also die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Ammoniumchlorid-Methode der  $E_H$ -Bestimmung zu den gewählten Böden, d. h. karbonatlosen Böden bestätigt.

Das Ziel meiner weiteren Versuche war die Ausarbeitung solch einer Methode, welche die  $E_H$ -Bestimmung in allen anderen Bodenarten (karbonathaltigen, versalzten) und den verschiedenen Bodenhorizonten ermöglichen würde. Ich habe dazu zunächst dieselben Bodenproben

ausgenützt, in denen der  $E_H$ -Wert bestimmt wurde, und speziell den Tschernosem aus Kagarlyk. Ich habe diese Böden mit Neutralsalzen und Karbonaten versalzt durch Zugabe von  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{NaCl}$  in einer Menge, die 10% des Bodengewichts ausmacht. Nach der Zugabe der Salze und des Wassers wurde der Boden mit diesen sorgfältig vermischt und am nächsten Tage mit 1,0-n- $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Sättigung mit dem  $\text{NH}_4^+$ -Ion bis zum Verschwinden der Reaktion auf Kalzium, gespült. Die mit  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{NaCl}$  versalzten Böden konnten, wie es auch zu erwarten war, leicht und schnell ausgewaschen werden, während es uns nicht gelang die Bodenproben mit  $\text{CaCO}_3$  zum Verschwinden der Reaktion auf Ca zu bringen. Wir sahen uns daher genötigt zu ihrer Auswaschung doppelte Mengen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu nehmen im Vergleich zu jenen, welche die Bodenproben bis zum Verschwinden der Ca-Reaktion bringen. In den karbonatlosen auf diese Weise vorbereiteten Böden wurde  $E_H$  nach der von mir empfohlenen Methode bestimmt.

Es seien hier die Ergebnisse dieser Analysen angeführt.

Tabelle 2

| Böden                                  | Bodeneinwage und<br>Menge des zugege-<br>benen Salzes               | $E_H$ in Milligrammäquiv. |
|--|---|---------------------------|
| Tschernosem aus<br>Kagarlyk, Hor. 0-20 | 5g  | 54,50                     |
|  | 5g + 0,5g $\text{CaSO}_4$   | 54,36                     |
|  | 5g + 0,5g $\text{NaCl}$   | 55,28                     |
|  | 5g + 0,5g $\text{BaCO}_3$   | 46,95 und 48,20           |
|  | 5g + je 0,5g ( $\text{CaCO}_3$ +<br>$\text{CaSO}_4 + \text{NaCl}$ ) | 47,80 und 49,36           |
| Tschernosem aus<br>Solwonok Hor. 0-20  | 5g  | 24,80 und 25,40           |
|  | 5g + je 0,5g ( $\text{CaCO}_3$ +<br>$\text{CaSO}_4 + \text{NaCl}$ ) |                           |

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Zugabe von  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{NaCl}$  in einer Menge von 10 Gewichtsprozenten auf den  $E_H$ -Wert ohne Wirkung bleibt.

Was die Wirkung des eingeführten  $\text{CaCO}_3$  betrifft, einzeln und mit anderen Salzen gleichzeitig beigegeben, so sieht man aus der Tabelle, dass die  $E_H$ -Werte durch ihn niedergedrückt werden, dabei verschieden, sowohl in den Parallelbestimmungen, als auch in Bodenproben ein und desselben Bodens, die aber zu verschiedenen Zeiten analysiert worden sind. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, dass es unmöglich ist in Anwesenheit von  $\text{CaCO}_3$  die adsorbierten Kationen des Bodens durch das  $\text{NH}_4^+$  des Chlorammonium zu ersetzen, dass diese Sättigung in verschiedener Weise verläuft, je nach dem Löslichkeitsgrad von  $\text{CaCO}_3$  in 1,0-n- $\text{NH}_4\text{Cl}$ , und von der Zeit und der Technik der Auswaschung abhängig ist.

Auf Grund der erhaltenen Versuchsergebnisse kann man also sagen, dass die Ammoniumchlorid-Methode in der empfohlenen Modifizierung zu  $E_H$ -Bestimmungen angewandt werden kann, aber nur in Böden, die mit leichtlöslichen Salzen versalzt sind, nicht in karbonathaltigen Böden. Ein analoger Fehler besteht wohl bei  $E_H$ -Bestimmungen in karbonathaltigen Böden nach der universalen Methode von Gedroiz, insbesondere, im Fall, wenn diese Böden genügende Mengen  $MgCO_3$  enthalten, das in 1,0-n-NaCl merklich löslich ist.

Der einzige Ausweg aus dieser Lage ist, unseres Erachtens, die Zerstörung der Karbonate des Bodens, mittels eines Reagenzmittels das auf die Veränderung des  $E_H$ -Wertes wenig Einfluss hat, dessen Wirkung aber auf die Karbonate zerstörender ist als die von 1,0-n- $NH_4Cl$  oder 1,0-n-NaCl.

Die präliminaren Versuche haben gezeigt, dass die Essigsäure (auch von N. B. Wernander<sup>1</sup> zu diesem Zweck verwendet) in der Konzentration von zirka 0,2-n, zum Zerstören der Karbonate der Böden ein passendes Reagenzmittel darstellt.

Da ich im weiteren bei der  $E_H$ -Bestimmung  $NH_4Cl$  zum Ersatz aller absorbierten Bodenkationen, darunter auch des  $H^+$ -Ions, das wohl in den Bodenkomplex durch die  $CH_3COOH$ -Behandlung eingeführt wurde, anwandte, musste man nachprüfen, ob die sich im Prozesse dieses Ersatzes bildende Salzsäure auf den adsorbierenden Komplex nicht zerstörend wirken wird. Ich habe dazu das Filtrat, das beim Auswaschen des, vordem mit Essigsäure behandelten Bodens mit Ammoniumchlorid erhalten wurde, genommen und in diesem den Fe- und Al-Gehalt bestimmt. Der Versuch fiel negativ aus.

Die Resultate der beschriebenen Versuche in Rücksicht ziehend, habe ich im weiteren zum Zerstören der Bodenkarbonate 0,02-n  $CH_3COOH$  verwendet. Es hat sich herausgestellt, dass man dazu, im Vergleich zu der nach  $CO_2$  der Karbonate theoretisch notwendigen Menge der Essigsäure, sogar dreimal so grosse Mengen anwenden kann. Ich habe die Menge von 150 ccm der 0,2-n- $CH_3COOH$  genommen, beim Gehalt von  $CaCO_3$  im Boden = 15%. Hierdurch wurde die Notwendigkeit einer präliminaren  $CO_2$ -Bestimmung in den analysierten Böden umgegangen.

Als Resultat der ausgeführten Arbeit hat sich die folgende Modifizierung der  $E_H$ -Bestimmung in karbonathaltigen Böden ange-deutet:

5 g Boden der humuskarbonathaltigen Horizonte und 10 g der humuslosen Horizonte wurden zwecks Zerstörung der Karbonate in einer Porzellanschale mit 150 ccm einer 0,2-n- $CH_3COOH$ -Lösung, bei öfterem Mischen bis zum völligen Verschwinden der  $CO_2$ -Blasen behandelt (2-3 Stunden). Der auf diese Weise vorbehandelte Boden, wird zwecks seiner Sättigung mit dem  $NH_4$ -Ion mit 1,0-n  $NH_4Cl$ , bis zum Verschwinden der Reaktion auf Ca, behandelt; man nimmt

<sup>1</sup> N. B. Wernander. Zur Frage der Methoden der Analyse der karbonathaltigen Böden, Charkow. 1930.

dafür die nach der Zerstörung der Karbonate abgeklärte Flüssigkeit und filtriert sie durch einen dichten Filter; in die Schale mit Boden giesst man eine kleine Menge (zirka 25 ccm) von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzu, mischt alles sorgfältig durch; nach dem Abstehen giesst man die Flüssigkeit wieder auf den Filter. Somit wird, durch wiederholtes Dekantieren, der Boden mit Ammoniumchlorid bis zum Verschwinden der Reaktion auf Ca ausgewaschen; danach wird er quantitativ auf den Filter übertragen. Nach 1-2-maligem Durchspülen des Bodens auf dem Filter mit einer 0,2-n- $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wird er mit einer Gipslösung in einen Messkolben (500 ccm) übertragen zur Zerteilung der Suspension. Ferner werden  $\text{NH}_4$  und Cl ebenso wie in den karbonatlosen Böden bestimmt.

Weiter unten werden Data der Bestimmung der  $E_H$ -Werte im Humushorizont des mit  $\text{CaCO}_3$  künstlich bereicherten Tschernosems, im Karbonathorizonte des Tschernosems und in dem den Tschernosem unterlagernden Lössen angeführt.

| Bodenproben  | $E_H$ in Milläquiv | Mittel aus der Zahl der Bestimmungen |
|--|--------------------|--------------------------------------|
| Tschernosem Hor. 0—20 cm Einwage<br>5 g . . . . .    | 54,50              | 5                                    |
| Dasselbet. + 0,5 g Einwage $\text{CaCO}_3$ . . . . . | 54,80              | 5                                    |
| Tschernos. 80—90 cm . . . . .                        | 36,50              | 2                                    |
| Löss 180—195 cm . . . . .                            | 27,45              | 2                                    |

Aus den Tabellendata ist ersichtlich, dass bei Anwendung der Essigsäure zur Zerstörung der Karbonate, man sowohl für den Humushorizont des mit  $\text{CaCO}_3$  künstlich bereicherten Tschernosems als auch für den karbonatlosen Ausgangshorizont einander nahe  $E_H$ -Werte erhält und dass der  $E_H$ -Wert im Tschernosem mit der Abnahme der Humusmenge ebenfalls kleiner wird, bis er in dem unterlagernden Gestein, dem Löss, sein Minimum erreicht.

Zum Vergleich der Resultate der  $E_H$ -Bestimmung in gewachsenen Karbonatböden, nach der empfohlenen Methode ermittelt, mit den Ergebnissen, mittels anderer Methoden erhaltenen, habe ich die  $E_H$ -Werte in den Karbonatböden der Oktober-Sowjetwirtschaft des Zuckerindustrievereins bestimmt. Die erwähnten Bodenproben wurden mir zu diesem Zwecke liebenswürdig von dem Bodenkundler W. I. Samburow zur Verfügung gestellt. In der nachstehenden Tabelle führe ich die von W. I. Samburow erhaltenen Data der  $E_H$ -Bestimmung nach der Modifizierung von Askini-Kaniwetz<sup>1</sup> der Chlorkalzium-Methode an, sowohl als auch die nach meiner Modifizierung der Ammoniumchlorid Methode ermittelten.

<sup>1</sup> D. L. Askini, Die Methoden zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit und der Azidität der Böden. Pedology, 5, 1930.

| Nr. der Bodenproben | $E_H$ in Milliaquiv.<br>nach der Askinasi-Kaniwetz Methode | $E_H$ in Milligrammäquiv.<br>nach der Methode von<br>Godlin | $CO_2\%$<br>in Böden |
|---------------------|--|---|----------------------|
| Nr. 6               | 34,65  | 35,37<br>35,40  | 0,0400               |
| Nr. 18              | 34,45  | 35,20<br>35,20  | 0,0220               |
| Nr. 9               | 34,85  | 33,84<br>33,70  | 0,149                |
| Nr. 15              | 33,45  | 33,68<br>33,70  | 1,012                |
| Nr. 12              | 33,30  | 33,92<br>33,00  | 0,874                |

Die obenangeführten Data der  $E_H$ -Bestimmungen, die nach verschiedenen Methoden, in verschiedenen Laboratorien und von verschiedenen Arbeitenden ausgeführt wurden sind im Bereiche der zulässigen Analysengenauigkeit einander ziemlich nah, daher muss die Frage, welche der zwei Methoden zur Bestimmung des  $E_H$ -Wertes in den karbonathaltigen Böden gewählt werden muss, auf Grund anderer Merkmale gelöst werden.

Wenn man die Umständlichkeit der Methode Askinasi-Kaniwetz im Vergleich mit der vorgeschlagenen Modifizierung der Kelleyschen Methode in Rücksicht zieht, so scheint uns die Frage nach der Wahl zwischen beiden Methoden sich ganz von selbst zu lösen.

Es muss noch hinzugefügt werden, dass bei der Askinasi-Kaniwetz-Methode schwer festzustellen ist, bis zu welchem Momente man den Boden (z. B. den karbonathaltigen Alkaliboden) mit  $CaCl_2$  behandeln muss, um den Ersatz aller Basen durch Ca zu erzielen. Auch das Auswaschen des Überschusses des Reagenzmittels ( $CaCl_2$ ) spricht nicht zu Gunsten der Askinasi-Kaniwetz-Methode.

Wir sehen somit, dass die von uns empfohlene Modifizierung der Ammoniumchlorid-Methode der  $E_H$ -Bestimmung von Kelley sich durch Schnelligkeit der Ausführung der Analyse selbst auszeichnet; dies zugleich mit ihrer Universalität spricht zu ihren Gunsten. Wenn man noch hinzufügt, dass die Verdrängung von  $NH_3$  nach Kelley's Angaben, mit 5%  $Na_2CO_3$  im kalten, mittels Luftstrom, ausgeführt werden kann, was nebenbei bemerkt, mit im vollen Masse niemals gelang, so kann dieser Umstand die Verdrängung von  $NH_3$  beträchtlicherweise vereinfachen, wodurch sie für die Ausführung von Massenanalysen geeignet gemacht wird.

Noch einen Vorteil der Ammoniumchloridmethode der  $E_H$ -Bestimmung bildet die Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung des adsorbierten Ca und Mg im Filtrate nach der Sättigung der karbonatlosen Böden mit  $NH_4Cl$ .

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die empfohlene Modifizierung der  $E_H$ -Bestimmung nicht nur bei Untersuchungen der  $E_H$ -Dynamik in Böden, die gekalkt, versalzt und «osmolodely» werden, Verwendung

gefunden hat, sondern sich auch nützlich erwies bei meinen weiteren Arbeiten auf dem Gebiete der Berechnung anderer  $E_H$ -Formen und besonders bei der Bestimmung des Grades der Fixierung durch den Boden des Ba der  $Ba(OH)_2$ , d. h. bei der Feststellung dessen, in welchem Masse das in den Boden eingeführte Ba des Barits im weiteren auf die Neutralsalze ausgetauscht wird.

### Schiussfolgerungen

1. Man muss zu den Methoden für die Bestimmung der Adsorptionskapazität der karbonathaltigen Böden vor allem die Gedroizsche, sogenannte Universalmethode der Bestimmung der Adsorptionskapazität mittels Sättigung des Bodens mit Natrium des Chlornatriums und die Kelleysche Methode der Bestimmung der Adsorptionskapazität der Böden mittels Sättigung des Bodens mit dem Ammonium des Ammoniumchlorids, zählen.

3. Bei der Ausspülung des mit Basen ungesättigten Bodens mit Chlornatrium bis zum Verschwinden der Reaktion auf Ca, wie es Gedroiz bei der Beschreibung seiner Methode empfiehlt, gelingt es nicht immer die im Boden vorhandenen Austauschkationen aufs Na-Ion zu ersetzen.

4. Der unvollständige Ersatz der adsorbierten Kationen des Bodens durch dass  $NH_4$ -Ion wurde auch bei der Ausspülung der karbonathaltigen Böden mit der  $NH_4Cl$ -Lösung festgestellt.

5. Um keine Störung der sich eingestellten Verhältnisse im System feste Phase:Lösung hervorzurufen muss man die Entfernung des Überschusses des Reagenzmittels, das zur Sättigung des Bodens mit dem Kation dieses Salzes angewandt wird, vermeiden.

6. Die vom Verfasser vorgeschlagene Modifizierung der Kelleyschen Ammoniumchlorid-Methode der  $E_H$ -Bestimmung erlaubt die Entfernung des Reagenzmittelüberschusses ( $NH_4Cl$ ) umzugehen, durch die Einteilung der Boden Gipssuspension in 2 Teile nach der Sättigung des Bodens mit dem  $NH_4$ -Kation. Die zur Entfernung des Ammoniaks angewandte  $MgO$ -Menge verringert die  $NH_3$ -Mengen auf Kosten der organischen Bodensubstanz nicht.

7. Zur  $E_H$ -Bestimmung in karbonathaltigen Böden ist eine präliminare Zerstörung der Karbonate notwendig, da in Anwesenheit der letzteren keine volle Sättigung des Bodens mit dem Kation des Neutralsalzes erreicht werden kann (ausser Ca, offenbar). Zur Zerstörung der Karbonate kann man ganz ohne Gefahr dreimal so grosse Mengen der  $0,2-nCH_3COOH$ -Lösung anwenden im Vergleich mit jenen, die nach dem  $CO_2$ -Gehalt im analysierten Boden theoretisch notwendig zu sein scheinen.