



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ÜBER DIE KOLLOIDALEN EIGENSCHAFTEN DER SAUREN BÖDEN IN JAPAN
Author(s)	TADOKORO, T.
Citation	The journal of the College of Agriculture, Tohoku Imperial University, Sapporo, Japan, 6(2), 27-50
Issue Date	1914-06-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12522
Type	departmental bulletin paper
File Information	6(2)_p27-50.pdf



ÜBER DIE KOLLOIDALEN EIGENSCHAFTEN DER SAUREN BÖDEN IN JAPAN

von

T. Tadokoro, *Nōgakushi*.

In jüngerer Zeit wurden von verschiedenen Autoren kolloid-chemische Arbeiten am Boden vorgenommen, und viele beachtenswerte Untersuchungsergebnisse geben uns interessante wissenschaftliche Aufschlüsse. Über die kolloidalen Eigenschaften der in Europa sehr ausgedehnten humusreichen sauren Böden wurden in neuester Zeit viele Berichte erstattet, und die Bedeutung der Kolloide für die saure Eigenschaft einigermaßen erklärt. Mit humusarmen, mineralischen sauren Bodenarten wurden von amerikanischen und japanischen Forschern verschiedene Versuche unternommen. Besonders Prof. Dr. G. Daikuhara¹⁾ hat sich mit dem Ursprung, dem Nachweis und der Bestimmungsmethode der Acidität des mineralischen sauren Bodens in Japan befasst. Aber bis jetzt sind von ihm noch keine Untersuchungsergebnisse über kolloidale Eigenschaften mitgeteilt worden.

Über die kolloidalen Substanzen im Boden: Zunächst haben wir zwischen festen kolloidalen Substanzen und kolloidalen Lösungen zu unterscheiden. Erstere sind amorphe Körper mit geringer Kohäsion und letztere, von weit grösserer Wichtigkeit, die mit einem Lösungsmittel extrahierten. Um die allgemeine Beschaffenheit der kolloidalen Substanzen im Boden zu erkennen, haben wir zunächst die folgenden Versuche angestellt, die sich auf die erste Gruppe beziehen. Über die kolloidalen Lösungen wollen wir in nächster Zeit ausführlichen Bericht erstatten. Die verschiedenartigen

1) Chem. Zeitung., (1908), Nr. 98

Bulletin Imp. Centr. Agric. Exp. Station, Japan, (1914), II, 1.

[Jour. of the College of Agr., Tohoku Imp. Univ., Sapporo, Vol. VI, Pt. 2, June, 1914.]

Proben der humusarmen sauren Böden, die in meinen Versuchen verwendet wurden, hat der verstorbene Prof. Dr. S. Suzuki im letzten Jahre auf weiten Gebieten Japans gesammelt.

Wahl der Proben.

Bei der Entnahme von saurem Boden zu unsern Versuchen wurden nachfolgende 12 Proben ausgewählt. Die frischen Proben wurden an der Luft vorgetrocknet und durchgeseibt. (Dia. 0,5 mm)

Nummer der Proben	Wasser gehalt in %	Acidität n. d. Daikuhara-KCl-methode (ccm.)	Sammelort.	採 集 地
1	2,85	23,88	Fukuiken Matsudaira Landw. Versuchstation.	福井縣松平農事試驗場
2	3,00	46,68	Niigataken Landw. Versuchstation.	新潟縣農事試驗場
3	5,00	171,10	Shizuokaken, Shidagun.	靜岡縣志太郡岡部町岡部字札澤
4	4,59	70,63	Shizuokaken, Hikisagun.	靜岡縣引佐郡西濱名村日比澤字駄荷野
5	3,76	61,49	Shigaken, Kogagun.	滋賀縣甲賀郡大野村字大野
6	2,88	45,07	Shigaken, Kogagun.	同上 水口町大字水口
7	6,78	43,26	Hokkaidō, Iburinokuni.	北海道膽振國虻田郡俱知安村基線通西八號
8	8,50	44,36	„ „	同上
9	5,99	73,55	Naraken, Yoshinogun.	奈良縣吉野郡吉野村字丹治
10	13,38	323,60	Ishikawaken, Hasakugun.	石川縣羽咋郡比色知村字神子原
11	5,34	90,55	Ishikawaken, Ishikawagun.	石川縣石川郡弓取村字安江
12	4,95	79,02	Ishikawaken, Kahokugun.	同上河北郡花園村字朝日

Versuch 1. Quellung.

Ein Kolloid vergrößert sein Volumen bei der Berührung mit Wasser, es quillt. Die Quellung ist eine physikalisch-chemische Eigenschaft der

Gallerten, der hydrophyilen Kolloide, besonders organischen Ursprunges. Eine ähnliche Regel dürfte für Laugen gelten, und zwar ist die Quellung in Alkalien stärker als die in Salzlösungen. Die kolloiden Substanzen organischen Ursprunges, wie Eiweiss und Stärkearten, haben viele Autoren wie J. Reinke¹⁾, F. Hofmeister²⁾, E. Rodewald³⁾, Wo. Pauri⁴⁾, K. Spiro⁵⁾, E. Overton⁶⁾, W. Ostwald⁷⁾, H. Fischer⁸⁾, u. s. w. untersucht.

Quellungserscheinungen wurden ebenfalls bei den Bodenkolloiden bemerkt, wie K. Stremme⁹⁾, der die Allophatone in Mineralböden untersuchte, nachgewiesen hat. Daher haben wir mit einigen chemischen Lösungen die verschiedenen Bodenarten geprüft und nachfolgende Resultate gefunden.

Zur Prüfung des Quellungsvermögens dieser Proben wurde ein Gemisch von 5 g des Bodens mit 15 ccm der Reagenien 30 Minuten lang geschüttelt und nach 24 Stunden das vergrößerte Volumen bestimmt

Tabelle 1.

Nummer der Proben	Quellung mit Alko ho	Quellung mit Wasser	mit 5 % Na Phos- phatlösung	mit 5 % Na Acetat- lösung	mit 5 % Na Tar- taratlösung	mit 5 % Na Car- bonatlösung	mit 5 % NaOH	mit 5 % HCL	mit 5 % Essigsäure
1	5,3	5,7	5,3	5,1	5,3	5,4	5,4	5,7	5,7
2	5,1	5,0	5,4	4,9	5,1	5,0	6,1	5,4	5,2
3	5,6	8,2	6,1	5,9	7,5	7,0	7,1	7,1	6,5
4	6,15	—	6,9	6,4	6,8	7,2	9,0	7,5	6,7
5	5,9	6,3	6,2	5,5	6,0	6,0	7,1	6,5	5,8

- 1) Hansteins botan. Abhandlungen, **4**, (1879), **1**.
- 2) Arch. Exp. Path. u. Pharm., **27**, (1890), 395 : **28**, (1891), **210**.
- 3) Zs Physik. Chem., **24**, (1897), **193**.
- 4) Pflügers Arch., **67**, (1897), **225**,
- 5) Beitr. Chem. Physiol., **5**, (1904), **276**.
- 6) Pflügers Arch., **105**, (1904), **176**.
- 7) Ibid, **106**, (1905), **568**.
- 8) Das Oedem im experim. u. therapeut. Unterricht der Physiologie u. Pathologie d. Wasser- bindungen in Organismen., Dresden, (1910).
- 9) Ber. d. Deutsch. geol. Ges., **122**, (1010), **128**.

6	5,8	6,1	5,6	5,6	5,7	5,9	6,8	6,0	5,5
7	7,6	7,7	8,0	8,0	8,3	9,4	13,2	8,7	8,6
8	7,65	8,6	9,3	8,5	9,2	12,1	15,8	10,5	8,6
9	6,15	7,5	6,1	6,3	6,8	7,1	8,4	7,3	7,6
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	6,9	7,8	6,3	9,0	6,4	7,0	8,0	7,2	6,5
12	5,4	5,7	5,8	5,6	5,7	6,3	7,0	6,4	5,9

Prozentzahlen der vergrößerten Volumen der geglähten Proben:

1	8,18	16,13	8,16	4,08	8,16	12,24	12,24	18,29	18,29
2	6,25	4,17	13,50	2,08	6,25	4,16	27,08	13,50	6,25
3	0	28,74	8,93	5,35	33,92	26,78	33,92	26,56	16,07
4	5,17	—	19,00	12,07	17,24	22,41	55,17	29,31	15,50
5	22,22	28,57	10,20	12,24	22,44	22,44	44,89	30,61	18,36
6	1,37	19,60	7,84	7,84	9,80	15,69	33,33	17,64	7,84
7	28,66	28,38	33,33	33,33	38,33	83,33	85,20	45,00	43,33
8	22,50	36,50	47,73	34,87	46,03	92,22	136,50	66,66	36,50
9	0,83	37,70	49,18	36,06	47,54	95,08	140,98	68,85	37,70
11	15,00	8,33	10,00	50,00	6,66	16,66	33,33	16,66	8,33
12	0	5,55	7,40	3,73	5,55	16,66	42,22	22,22	9,26

Die obigen Werte, sowie die vergrößerten Volumen, wurden in den Vergleichen aus folgenden geglähten Proben berechnet.

Tabelle 2.

Nummer der Proben	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12
Quellungs- volum in ccm	4,9	4,8	5,6	5,8	4,9	5,1	6,0	6,3	6,1	6,0	5,4

Zur Erklärung der Beziehungen der kolloiden Substanzen, die aus dem Boden mit Wasser ausgelaugt wurden, wurde der folgende Versuch zur Bestimmung des Quellungsgrades des Bodens gemacht. Die mit

Wasser extrahierten Böden wurden filtriert und mit Wasser gewaschen. Die auf dem Filter gebliebenen Reste dienten im Quellungsversuch als Proben. Die Gemische von 5 g des Bodenrestes und 15 ccm Wasser wurden 30 Minuten geschüttelt und die vergrößerten Volumen beobachtet.

Tabelle 3.

Nummer der Proben	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12
Quellungs- volumen.	5,6	5,0	7,0	—	6,3	5,9	7,8	8,7	7,3	6,7	6,0
Volumen. d. oben beschr. Proben.	5,7	5,0	8,2	—	6,3	6,1	7,7	8,6	7,5	6,5	5,7
Unterschied.	-,1	0	-,1	-	0	-,2	-,1	-,1	-,2	-,2	-,3

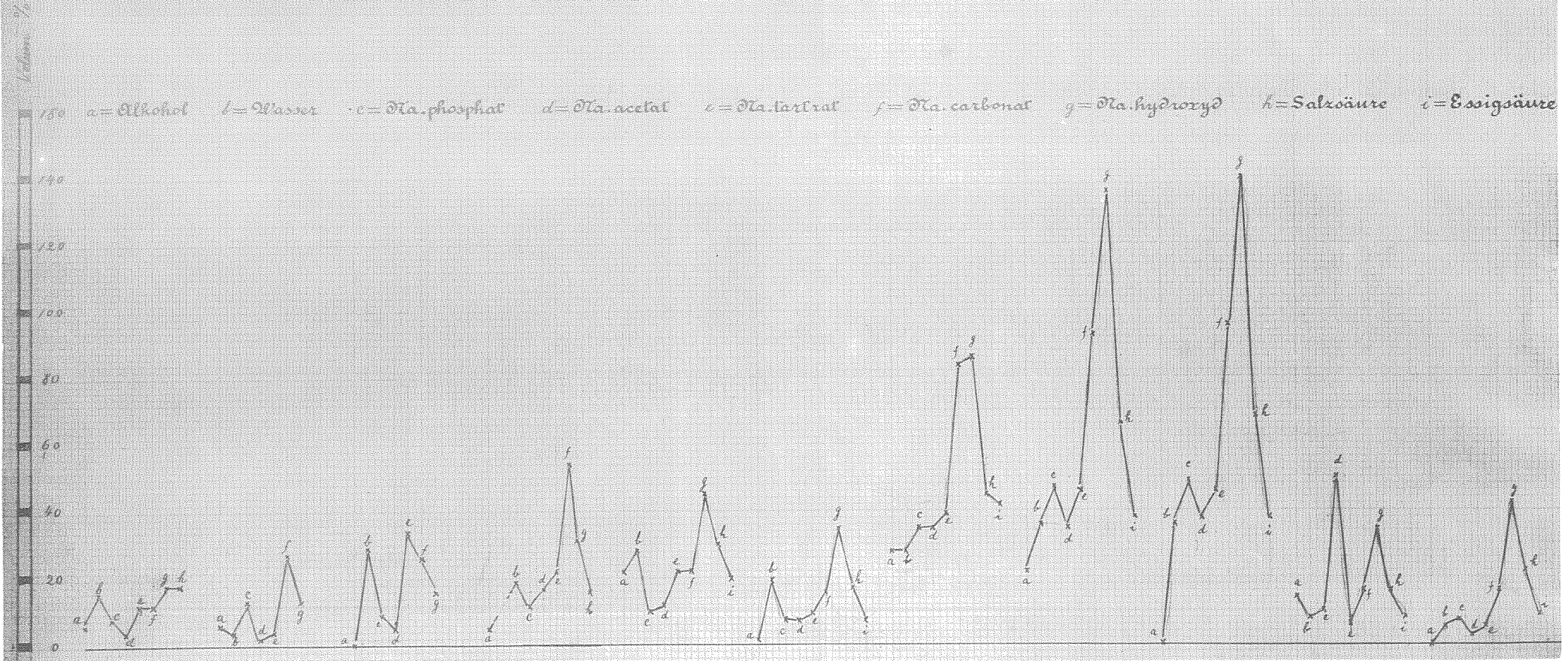
Wenn in der nebenstehenden Figur die vergrößerten Volumen auf der y Achse und die verschiedenen Reagentien auf der x Achse aufgetragen werden, so kann man aus jeder Kurve aus ihrer Entfernung von der x Achse die Werte leicht ersehen.

Der Boden hat viele Arten von Gel-bildungssubstanzen, die mit Flüssigkeiten eine Adsorptionsverbindung bilden und daher Aufquellungserscheinungen zeigen. An diesen Erscheinungen erkennen wir die Gelform und den Bau des Gels im Boden. Wie man aus der obigen Figur ersieht, sind die Quellungsgrade desselben Bodens je nach der Art des Reagens veränderlich, ein bestimmter Boden gibt ferner keine Anhaltspunkte für die Vergrößerung des Volumens anderer Böden. Diese Tatsache zeigt uns, dass die gebildeten Gelformen nach der Art des Reagens verschieden und die Gelbildungsmaterialien nicht einheitliche Substanzen sind.

Die Unterschiede der vergrößerten Volumen der originalen Proben und der dialysierten Reste sind sehr klein. Daher haben die kolloiden Substanzen, die aus dem Boden mit Wasser ausgelaut wurden, keine wichtige Wirkung auf die Quellung des Bodens.

Quellungsgrade

Str. 1 Str. 2 Str. 3 Str. 4 Str. 5 Str. 6 Str. 7 Str. 8 Str. 9 Str. 11 Str. 12



Versuch 2. Quellungswärme.

Quellungsvorgänge sind stets von Wärmeentwicklung begleitet. So fanden E. Wiedemann und Ch. Lüdeking¹⁾ bei der Quellung von Gelatine, Tragant und Gummi arabicum Temperaturerhöhungen bis zu 1,9°. Ja W. Hardy²⁾ gibt sogar an, dass beim Zusammenbringen von 1 ccm trocknen Agars mit 10 ccm Wasser Temperaturerhöhungen von mehr als 6° zu beobachten sind. Die Benetzungswärme des Bodens wurde schon von vielen Autoren bemerkt und beträgt 0,5—1,0 Kalorie für Sandboden und 4,5—10,0 Kalorien für Humusboden.

In Gegenwart von löslichen Salzen im Boden gibt es keine Quellungswärme, und da der Gehalt an gelösten Stoffen bei jeder Probe verschieden ist, so ist sie schwer messbar.

Über die Abhängigkeit der Quellungswärme vom Wassergehalt hat Rodewald³⁾ berichtet, dass die entwickelte Wärmemenge mit sinkendem Wassergehalt wächst, und dass die grösste Wärmemenge bei der Aufnahme der ersten Menge Wasser frei wird.

Bei unsern Versuchen wurden zunächst die Proben in der Dialyse ausgesalzt, dann im Wasserbade getrocknet, gepulvert und hierauf die Quellungswärme bestimmt.

Für diese Wärmemessungen wurde das Wasseräquivalent eines Kalorimeters nach der Neutralisationswärme von 1/2 Normalschwefelsäurelösung und 1/2 Normalnatriumhydroxydlösung bestimmt. Hierauf nahmen wir für den Wert der Neutralisationswärme 147,5 Kalorien und bestimmten nach folgender Gleichung das Wasseräquivalent. Es ergab 23,2.

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}, \quad \left\{ (v_1 \times d_1 + v_2 \times d_2) C + M \right\} (T - t) = 147,5$$

$M = 23,2$

„t“ bedeutet die anfängliche Temperatur des Gemisches, „t₁“ die Temperatur, „m₁“ das Mass, „v₁“ das Volumen und „d₁“ die Dichte der 1/2 N. Schwefelsäurelösung; „t₂“ die Temperatur, „m₂“ das Mass, „v₂“ das Volumen und „d₂“ die Dichte der 1/2 N. Natriumhydroxyd-

1) Bechhold, H.—Die Kolloide in Biologie u. Medizin., (1912), 122, 126.

2) Zs. f. physik. Chem., 33, (1900), 326.

3) Ibid., 24, (1897) 246.

lösung. „C“ die spezifische Wärme, „T“ die endliche Temperatur des Gemisches. „M“ ist das gesuchte Wasseräquivalent.

Die Bestimmung der Quellungswärme wurde ausgeführt an 50 g trockenem Boden und 500 g Wasser; die Temperaturänderungen wurden mit einem Beckmannschen Differential Thermometer in jeder Minute gemessen.

Die Wärmemengen, die beim Aufquellen frei werden, wurden nach den oben beschriebenen Gleichungen berechnet und folgende Resultate gewonnen.

Tabelle 4.

Nummer der Proben	1	2	3	4	5	6		8	9	10	11
Kalorie	1,65	1,76	2,95	—	3,01	2,44	2,97	6,66	3,01	—	1,80

Die Zahlen zeigen, dass die Quellungstemperatur in der Probe 8 am höchsten steigt, und die Quellungswärme ist ca. dreimal so gross wie die von Probe 1.

Vergleichung der Quellungsgrade mit der Quellungswärme.

Tabelle 5.

Nummer der Proben	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Quellungs-wärme	1,65	1,76	2,95	—	3,01	2,44	2,97	6,66	3,01	—	1,82
Quellungs-volumen	5,6	5,0	2,9	—	6,3	5,9	7,8	8,7	—	6,7	6,0
Verhältnisse Q. V./Q. W.	3,3	2,8	2,4	—	2,3	2,4	2,6	1,3?	—	—	3,2

Die Werte dieser Vergleichen zeigen gewöhnlich regelmässige Verhältnisse (ausser der Probe 8, die an Humussäuregehalt¹⁾ reich ist).

1) Die freien Humussäuremengen sind wie folgt. (% der Trockensubstanzen)

Proben	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
%	1,139	1,174	2,15	3,83	3,71	2,64	5,49	10,18	1,50	—	2,45	1,92

Daraus ersehen wir, dass die Quellungswärme dem Quellungsgrade in humusarmem saurem Boden proportional ist.

Versuch 3. Hygroskopizität.

Die Hygroskopizität ist die absorptive Bindung des Wasserdampfes durch Oberflächen und für das Studium des Kolloidgehalts der Böden bedeutungsvoll. Die Schwächen der Hygroskopizitätsbestimmung, sowie ihre grossen Vorzüge und überhaupt ihre Eignung für die Beurteilung von Böden sind von P. Vageler¹⁾ vom kolloidchemischen Standpunkt aus diskutiert worden. Die Hygroskopizität ist die Wassermenge, welche der Boden enthält, wenn seine Oberfläche mit einer Molekülschicht Wasser bedeckt ist, bezogen auf hundert Gewichtsteile des trocknen Bodens. Die Hygroskopizität ist also eine der Bodenoberfläche proportionale Grösse; die Menge des hygroskopisch gebundenen Wassers schwankt für die verschiedenen Bodenarten in sehr weiten Grenzen. Mit dem Gehalt an kolloidem Ton und an Humus wächst die Menge des hygroskopischen Wassers.

Um die Beziehungen der Hygroskopizität zum Kolloidgehalt zu erkennen, unternahmen wir folgenden Versuch. Wobei die Bestimmung der Hygroskopizität erfolgte nach dem Verfahren von H. Rodewald und A. Mitscherlich. Das Verfahren besteht aus folgenden Grundzügen: es wird zunächst der lufttrockene Boden in einem mit Phosphorpentoxyd versehenen Exsikkator behandelt und dann in den 10 % ige Schwefelsäure enthaltenden Apparat gestellt und die aufgenommene Wassermenge bestimmt. (Vergl. J. König: Unters. landw. Gewerb. Stoffe. vierte Aufl. S. 67.)

Tabelle 6.

Proben	Hygroskopizität	Proben	Hygroskopizität	Proben	Hygroskopizität
1	3,40	5	4,48	9	6,92
2	3,26	6	3,54	10	—
3	7,13	7	7,95	11	5,42
4	5,98	8	10,02	12	3,82

1) Fühlings Landw. Ztg. 61, (1912). 73.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass die Hygroskopizität in der Probe 8 am höchsten und in der Probe 2 am geringsten ist. Die durchschnittliche Zahl beträgt 5,62.

Vergleichung der Quellungsgrade mit der Hygroskopizität.

Tabelle 7.

Proben	Hygroskopizität = Hy.	Quellungsvolumen = Qv.	Verhältnisse $\frac{Qv.}{Hy.}$
1	3,40	5,7	1,6
2	3,26	5,0	1,5
3	7,13	8,2	1,2
4	5,98	—	—
5	4,48	6,3	1,4
6	3,54	6,1	1,7
7	7,95	7,7	0,98 ?
8	10,02	8,6	0,86 ?
9	6,92	—	—
11	5,42	6,5	1,2
12	3,82	5,7	1,5

Diese Vergleichen zeigen, dass die Verhältnisse einander sehr nahe kommen, ausser den Proben 7 u. 8, die an Humussäure reich sind (l. c.). Wir erkennen, dass die Hygroskopizität gewöhnlich in nahen Beziehungen zum Quellungsgrade steht.

Versuch 4. Adsorption.

Die Bestimmung der Kolloide durch Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit des Kolloides für Farbstoffe (Fuchsin, Methylenblau und Methylviolet) und Salzlösungen schliesst sich an die Versuche von F. Cornu¹⁾, K. Endell²⁾ und B. Sjollema³⁾. Mehrere andere Autoren bestimmen die

1) Koll. Zs., 4, (1909), 304.

2) Ibid., 4, (1909), 246.

3) Journ. f. Landw., 53, (1905), 67, 53, (1905), 70.

Adsorptionsfähigkeit der verschiedenen Böden durch seine Adsorptionsfähigkeit für gewisse Farbstoffe. J. König, J. Hansenbaumer und C. Hassler¹⁾ haben Methylviolett, L. Vigonon Fuchsin S. und Pikrinsäure²⁾, F. Schneider Methyleneblau B.³⁾ als Farbstoff gewählt. Der Verfasser hat beobachtet, dass für Proben von saurem Boden sich am besten Eosin ($C_{20}H_6O_5Br_4K_2$) eignet, weil dieser Farbstoff seine Färbung in einem schwachen Säure- und Alkaliummedium nur schwer verändert.

Die Konzentration des Farbstoffes muss dabei so gewählt werden, dass einerseits nicht aller Farbstoff, andererseits aber doch so viel davon adsorbiert wird, dass ein genügender Unterschied in der Färbung vor und nach der Adsorption deutlich sichtbar ist. Die Bestimmung der Farbstoffkonzentration kann zweckmässig auf kolorimetrischem Wege durch Vergleich mit den Kontroll-lösungen ausgeführt werden. Für die Farbstofflösungen werden drei Konzentrationen, nämlich 0,5, 1,0 und 2,0 g im Liter verwendet. Wenn auch die Temperatur und die Berührungszeit bei der Adsorption keine so grosse Rolle spielen wie bei anderen physikalischen und chemischen Vorgängen, so werden wir doch bei konstanter Temperatur arbeiten und die Farbstoffe stets zu gleicher Zeit einwirken lassen. Das Gemisch von 5 g Boden und 20 ccm Farbstofflösung wird jedesmal ca. 1/2 Stunde geschüttelt, 6 Stunden stehen gelassen und bei Zimmertemperatur (15—17°) geprüft.

Tabelle 8.

Nummer der Proben	Der unadsorbiert gebliebene Farbstoffmenge entsprechend, jede Farbstofflösung in 5 ccm Wasser zurücktitriert. Die Werte bezeichnen die Masse der Farbstofflösungen.			
	geglüht	original		
	1/2‰ Frbst. Lsg.	1/2‰ Frbst. Lsg.	1‰ Frbst. Lsg.	2‰ Frbst. Lsg.
I	0	4,2	5,5	10,0

1) Centralbl. Agr. Chem., Biedermann, (1912), 217.

2) Ibid, (1911), 649.

3) Internationale Mittl. Bodenk., (1912), 81.

2	1,0	4,5	5,8	9,5
3	1,0	1,5	2,8	2,0
4	—	—	—	—
5	0,5	2,8	2,5	2,5
6	1,0	2,8	2,4	5,0
7	0,5	1,7	1,2	1,5
8	1,0	0,5	1,0	1,0
9	6,0	2,0	2,2	6,8
10	6,0	0,7	0,9	1,1
11	1,0	1,2	2,0	1,7
12	1,0	2,2	3,0	4,7

Für die Herstellung des Adsorptionsgleichgewichts kommen wir dann empirisch zu der Gleichung:

$$\frac{X}{M} = K C^{\frac{1}{n}}; \quad \frac{\frac{X}{M} \text{ (Adsorbiert)}}{C^{1/n} \text{ (frei)}} = K$$

In welcher Gleichung X die Farbstoffmenge, die von 1 mg Boden aus einer Lösung adsorbiert wird und C die Konzentration (mg in 1 ccm) des Farbstoffes in Wasser nach der Adsorption und $\frac{1}{n}$ der Exponent (Vergl. Versuch 5) ist. Für die rechnerische Darstellung der Adsorptionsvorgänge wird obige Gleichung logarithmiert: so erhalten wir

$$\log K = \log \frac{X}{M} - \frac{1}{n} \log C$$

Die folgenden Werte wurden gefunden:

Tabelle 9.

Nummer der Proben	1/2 ‰ Farbstofflösung		1 ‰ Farbstofflösung		2 ‰ Farbstofflösung	
	X/M	C	X/M	C	X/M	C
1	4,08/5000	3,42	7,15/5000	7,85	10,00/5000	20,00
2	3,95/5000	3,55	6,95/5000	8,05	10,34/5000	19,66
3	5,77/5000	1,73	9,65/5000	5,36	21,43/5000	8,57
5	4,81/5000	2,69	10,00/5000	5,00	20,00/5000	10,00
6	4,81/5000	2,69	10,14/5000	4,86	15,00/5000	15,00

7	5,60/5000	1,90	12,10/5000	2,90	23,08/5000	6,92
8	6,89/5000	0,61	12,50/5000	2,50	25,00/5000	5,00
9	5,38/5000	2,14	10,42/5000	4,58	12,50/5000	17,29
10	6,58/5000	0,90	12,71/5000	2,29	24,59/5000	5,41
11	6,05/5000	1,45	10,72/5000	4,28	22,39/5000	7,61
12	5,21/5000	2,29	9,38/5000	5,62	15,46/5000	14,54

Zur Erklärung der Beziehungen, die zwischen den kolloidalen Substanzen, welche aus dem Boden mit Wasser ausgelaugt wurden und der Adsorptionsfähigkeit des Bodens bestehen, wurde folgender Versuch durchgeführt. Als Proben wurden die dialysierten Reste bei dem Versuch gebraucht und nach der oben erwähnten Methode untersucht.

Tabelle 10.

Nummer der Proben	Der unadsorbiert gebliebene Farbstoffmenge entsprechend jede Farbstofflösung in 5 ccm Wasser zurücktitriert Die Werte bezeichnen die Masse der Farbstofflösungen.		
	geglüht	original	
	1/2 ‰ Farbstofflösung	1/2 ‰ Farbstofflösung	1 ‰ Farbstofflösung
1	0	5,0	5,4
2	1,0	5,1	5,9
3	1,0	1,7	2,0
5	0,5	3,5	4,0
6	1,0	4,0	4,5
7	0,5	1,6	1,5
8	1,0	0,9	1,5
9	6,0	2,0	2,5
10	6,0	1,5	1,0
11	1,0	2,0	1,9
12	1,0	2,5	2,9

Die Bestimmung der Werte von X/M und C wurde nach den oben erwähnten Formeln vorgenommen, sie ergab folgende Zahlen :

Tabelle 11.

Nummer der Proben	1/2 ‰ Farbstofflösung		1 ‰ Farbstofflösung	
	X/M	C	X/M	C
1	3,72/5000	3,78	7,20/5000	7,80
2	3,83/5000	3,67	6,90/5000	8,10
3	5,60/5000	1,90	10,72/5000	4,28
5	4,50/5000	3,00	8,40/5000	6,60
6	3,30/5000	4,20	7,95/5000	7,05
7	5,70/5000	1,80	11,55/5000	3,45
8	6,37/5000	1,13	11,55/5000	3,45
9	5,40/5000	2,10	10,05/5000	5,00
10	5,77/5000	1,73	12,50/5000	2,50
11	5,40/5000	2,10	10,60/5000	4,40
12	5,03/5000	2,47	9,60/5000	5,40

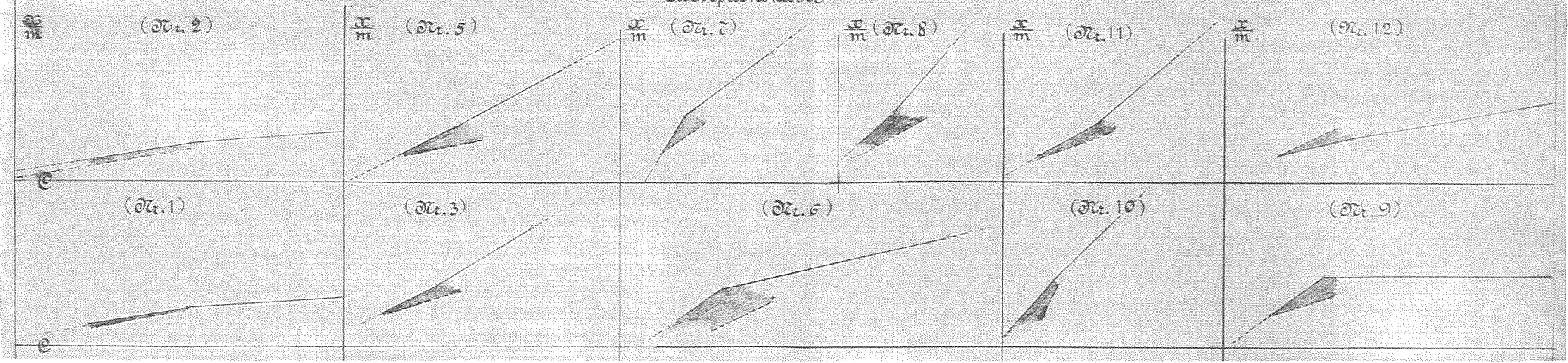
Wir wollen die graphische Darstellung dieser Vorgänge wählen; dabei ergeben sich die folgenden Daten, wobei in dem rechtwinkligen Koordinatensystem C auf die Abszisse und X/M auf die Ordinate zu stehen kommen.

In der obigen Figur zeigt die Linie (—) die Adsorptionskurve des Originals und die punktierte Linie (.....) die von der Bodenlösung befreiten Bodenreste. Der Raum zwischen den beiden Linien zeigt das Adsorptionsvermögen der kolloiden Substanzen in der Bodenlösung. Dieser Raum ist bei den humusreichen Proben grösser als bei den humusarmen.

Im Einklang mit J. M. B e m m e l n s Angabe nimmt die Adsorptionskraft für Farbstoffe wie Nährlösungen mit der Verdünnung der Konzentration ab. (Vergl. Die Adsorption von W o. O s t w a l d. Dresden 1910)



Adsorptionkurve



Vergleichung von Quellungsvolumen und Hygroskopizität mit des Adsorption von Farbstoff.

Tabelle 12.

Proben	X/M•10	Quellungs- volumen.	Hygro- skopizität.	Verhältnisse.	
				(X/M•10) : (Q. V.)	(X/M•10.) : (Hy.)
1	0,81	5,7	3,40	0,142	0,288
2	0,79	5,0	3,26	0,158	0,244
3	1,15	8,0	7,13	0,143	0,216
5	0,96	6,3	4,48	0,152	0,214
6	0,96	6,1	3,54	0,155	0,271
7	1,12	7,7	7,95	0,145	0,141
8	1,37	8,6	10,02	0,159	0,136
10	1,31	7,5	—	0,174	—
11	1,21	6,5	5,42	0,186	0,223
12	1,04	5,7	3,82	0,182	0,272

Die Verhältnisse zwischen Adsorption und Quellungsvolumen kommen einander in allen Proben sehr nahe; sowie auch die zwischen Adsorption und Hygroskopizität (ausser Proben 7 u. 8. (l. c.))

Versuch 5. Ammoniakabsorption.

Über die Absorption von Nährlösung ergeben die Versuche Königs und seiner Mitarbeiter dass die Absorptionskraft, wie bereits J. M. van Bemmeln (l. c.) angibt, mit der Verdünnung der Nährlösung abnimmt. Das Kali wird in lockerer Bindung hauptsächlich vom kolloiden Ton gebunden. Verschiedene Arbeiten behandeln die Absorptionsgleichgewichte für Böden. Nach J. H. A b e r s o n¹⁾ stellt sich bei der Bodenabsorption, welche keine chemische Wirkung im Sinne des Guldberg-Waagéschen Massenwirkungsgesetzes ist, ein Gleichgewicht zwischen absorbierten und ausgetriebenen Ionen ein. Diese Absorption wird von der Oberfläche der Teile im kolloiden Zustand veranlasst und folgt denselben Gesetzen wie

1) Koll. Zeitschr., 10, (1912), 13.

Kohle, Wolle, Seide u. s. w. Mehrere Autoren wie R. Gans¹⁾, K. Glinka²⁾, F. Cornu³⁾ machten Versuche mit natürlichem und künstlichem Zeolith. In jedem Falle ist wie bereits E. Blank⁴⁾ bemerkt, wohl anzunehmen, dass die im Boden auftretenden Absorptionsphänomene an Gele oder an kolloide Substanzen gebunden sind.

Über die Festbindung des Ammoniakstickstoffes hat bereits Th. Pfeiffer⁵⁾ berichtet, dass die absorbierten Ammoniakmengen wenigstens zum Teil nach der Aufnahme durch die Pflanzenwurzel zugänglich bleiben. Andere Autoren wie D. J. Hissink⁶⁾ und R. Gans⁷⁾ haben diese Frage nach verschiedenen Richtungen hin diskutiert. Aber noch ist kein Bericht über die Ammoniakabsorption des sauren Bodens erschienen.

Daher wollen wir folgende Versuchsergebnisse berichten.

Folgende Werte sind von B. Ohashi, welcher unter Anleitung des verstorbenen Prof. Dr. Suzuki gearbeitet hat, festgestellt worden.

Zum Zwecke der Bestimmung der Absorption verfahren wir in folgender Weise: 100 g Erde wurden mit 250 ccm normaler Ammonchloridlösung gemischt, geschüttelt und fünf Tage lang stehen gelassen. Dann wurden 25 ccm verdünnten Extrakts in einen 250 ccm haltigen Messkolben gefüllt. Das Ammoniak wurde bestimmt durch Destillation von 50 ccm Wasser und frisch gebrannter Magnesia. Das Ammoniak wurde mit 1/10 Normalschwefelsäure aufgefangen und mit 1/10 Normalnatronlauge zurücktitriert.

Tabelle 13.

Nummer der Proben	Absorptionskoeffizient.		
	in N/100 NH ₄ Cl Lösungen.	in N/10 NH ₄ Cl Lösungen.	im Normal NH ₄ Cl Lösungen
1	17,55	84,55	183,2
2	16,38	65,99	120,9
3	20,47	111,4	365,3

1) Jahrb. Kgl. Dr. Geol. Landesanst. u. Bergakad., **26**, (1905), 178; **27**, (1906), 63.

2) St. Petersburg, 141, (1906).

3) Koll. Zeitschr., **5**, (1909), 281; **4**, (1909), 291.

4) Mitt. Landw. Inst. Univ., Breslau, **4**, (1907), 1/2.

5) Ibid., **3**, (1905), 299.

4	14,62	67,0	132,7
5	15,86	64,7	161,2
6	14,62	59,1	156,4
7	17,55	88,9	154,8
8	11,69	46,2	90,5
9	15,86	82,4	227,1
10	—	165,6	428,90
11	16,38	104,7	279,0
12	15,86	75,7	173,9

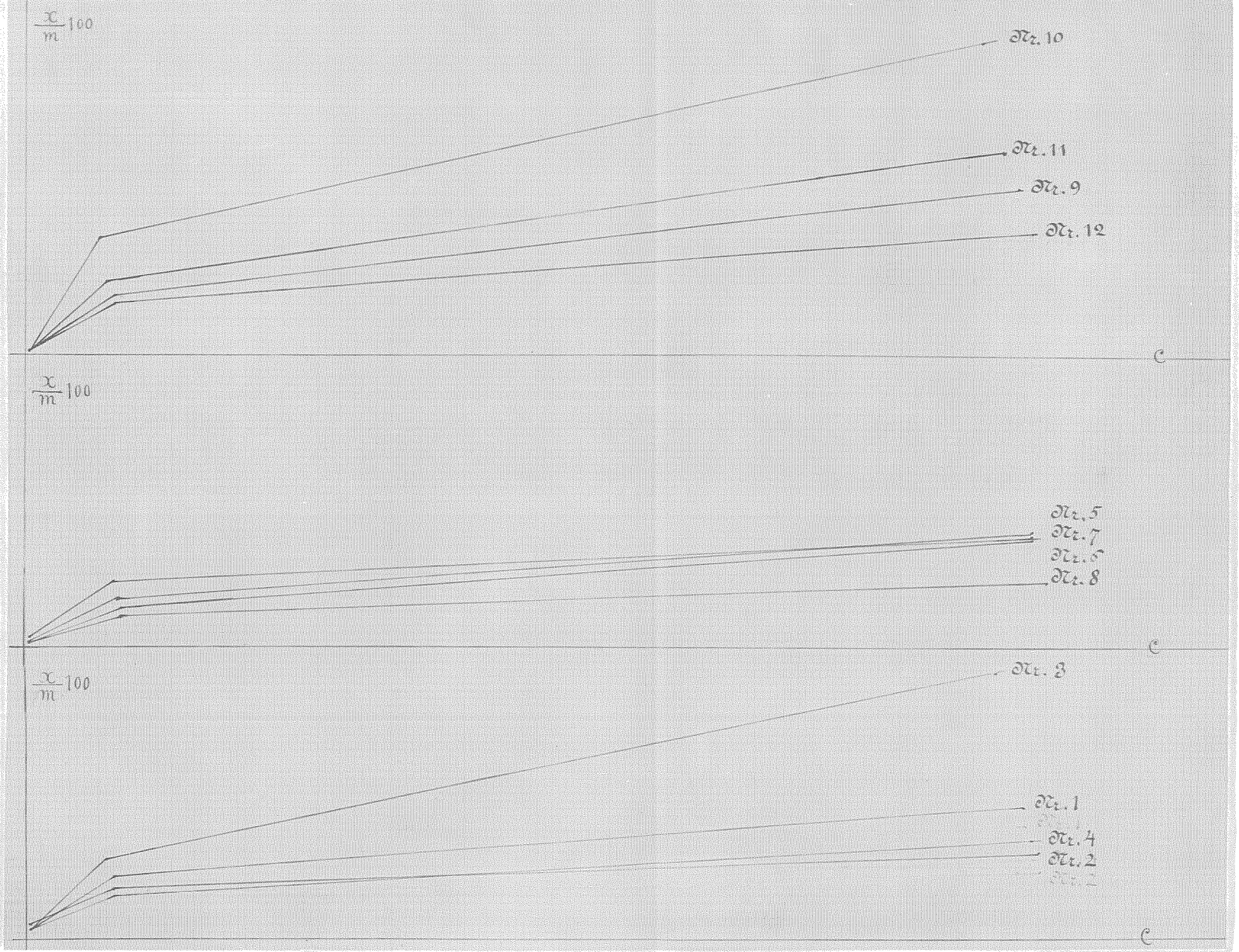
Für die Herstellung des Absorptionsgleichgewichts erhalten wir folgende Zahlen: (Vergl. Versuch 4).

Tabelle 14.

Nummer der Proben	(I) N/100 NH ₄ Cl-Lösung		(II) N/10 NH ₄ Cl-Lösung		(III) Normal NH ₄ Cl-Lösung	
	X/M	C	X/M	C	X/M	C
1	0,000175	0,047	0,000845	1,213	0,081832	13,78
2	0,000164	0,051	0,000659	1,260	0,001209	13,93
3	0,090205	0,035	0,001114	1,146	0,003653	13,34
4	0,000146	0,058	0,000670	1,264	0,001327	13,90
5	0,000158	0,055	0,000647	1,264	0,001613	13,83
6	0,000146	0,058	0,000591	1,302	0,001564	13,84
7	0,000176	0,049	0,000889	1,203	0,001548	13,85
8	0,000117	0,062	0,000462	1,309	0,000905	14,01
9	0,090158	0,055	0,000824	1,219	0,002271	13,66
10	—	—	0,001658	1,011	0,004289	13,16
11	0,000164	0,051	0,001047	1,163	0,002790	13,54
12	0,000158	0,055	0,000757	1,236	0,001739	13,80

Wir wollen die graphische Darstellung dieses Versuches wählen, dabei ergeben sich die folgenden Daten.

Absorptionskurve



Wie die obigen Figuren zeigen, nimmt die Nährstoffabsorptionskraft wie die der Farbstofflösung mit der Verdünnung der Konzentration ab; der Beziehungswert ist in allen Proben gleich.

Aus obigen Zahlen werden die Werte von $\frac{1}{n}$ und K nach folgenden Gleichungen berechnet. Die schon erwähnte Gleichung ist:

$$K = \frac{X/M}{C^{1/n}} \quad ; \quad \frac{X}{M} = K C^{1/n}$$

zuerst wird der Wert von $1/n$ nach folgenden Gleichungen berechnet.

$$\frac{X_1}{M} = K \cdot C_1^{1/n} \quad ; \quad \frac{X_2}{M} = K \cdot C_2^{1/n} \quad ; \quad \frac{X_1}{X_2} = \frac{C_1^{1/n}}{C_2^{1/n}}$$

$$\log X_1 - \log X_2 = \frac{1}{n} (\log C_1 - \log C_2); \quad n = \frac{\log C_1 - \log C_2}{\log X_1 - \log X_2}$$

Tabelle 15.

Nummer der Proben	1/n eliminiert aus (I) u. (II)	1/n eliminiert aus (II) u. (III)	1/n Durchschnittszahl
1	0,1866	0,1908	0,1887
2	0,1628	0,1659	0,1644
3	0,1726	0,2818	0,2272
4	0,2110	0,1800	0,1955
5	0,1781	0,2270	0,2025
6	0,1801	0,2296	0,2049
7	0,2064	0,1513	0,1789
8	0,1876	0,1873	0,1875
9	0,2339	0,2459	0,2399
10	—	0,1940	0,1940
11	0,2737	0,2283	0,2510
12	0,2124	0,2057	0,2091
Durchschnittszahl von 1/n der 12 Proben —			0,2036

Dann folgt die Berechnung des Wertes von K mit obiger Durchschnittszahl nach folgenden Gleichungen.

$$K = \frac{X/M}{C^{1/n}}, \quad \log K = \log X/M - 1/n \log C$$

Tabelle 16.

Nummer der Proben	„K“ eliminiert aus (I)	„K“ eliminiert aus (II)	„K“ eliminiert aus (III)
1	0,0003565	0,0008146	0,001117
2	0,0002691	0,0006385	0,000784
3	0,0005882	0,0001082	0,002105
4	0,0002715	0,0006493	0,000796
5	0,0002843	0,0006175	0,000949
6	0,0003842	0,0005593	0,000717
7	0,0003982	0,0008608	0,000979
8	0,0003408	0,0004393	0,000555
9	0,0002007	0,0007754	0,001212
10	—	0,001638	0,002568
11	0,0003466	0,001001	0,001458
12	0,0004145	0,0007242	0,001005
Durchschnittszahl	0,0003504	0,0008165	0,001038

Aus diesen Ammoniakabsorptionsversuchen lässt sich folgende Zusammenfassung gewinnen.

- 1) Die Ammoniakabsorptionskraft hat keine regelmässige Beziehung zur Farbstoffadsorption. (Vergl. Tabelle 7 mit den Tabellen 13 und 14.)
- 2) Die Ammoniakabsorptionskraft hat keine regelmässige Beziehung zum Quellungsvolumen und der Hygroskopizität. (Vergl. Tabelle 7 mit der Tabelle 13 und 14.)
- 3) Die Ammoniakabsorptionskraft steht nicht in so naher Beziehung wie die Farbstoffadsorptionskraft zu der Oberfläche der Teile im kolloiden

Zustande. Diese Erscheinungen entsprechen wahrscheinlich dem Unterschied der Ammoniak- und Farbstoffadsorptionsphänomene der Gele oder kolloiden Substanzen.

4) Die Konstante des Adsorptionsgleichgewichtes variiert infolge der Konzentrationsveränderungen der Ammoniaksalze, wie die Durchschnittszahlen 0,0003504 in N/100 Lösungen, 0,0008165 in N/10 Lösungen und 0,001038 in Normallösungen zeigen.

5) Die Konstante des Adsorptionsgleichgewichtes des humusarmen sauren Bodens ist grösser als die des humusreichen sauren Bodens. (l. c.)



Zur Erkennung des Unterschiedes der Ammoniakabsorptionsfähigkeit des Bodens nach gebundenen Anionen dient die Vergleichung der Ammoniakabsorptionskoeffizienten von Normalammonchlorid und Normalammonphosphatlösungen.

Tabelle 17.

Nummer der Proben	Ammoniakabsorptionskoeffizient		Unterschied.
	im NH ₄ Cl Lösungen	im Ammonphosphat-Lsg.	
1	183,2	239,9	56,7
2	120,9	237,3	116,4
3	365,3	352,9	-(13,7)
4	132,7	284,3	141,6
5	161,2	279,0	117,8
6	156,4	239,8	83,4
7	154,8	476,8	322,0
8	90,5	304,4	213,9
9	227,1	472,5	245,4
10	428,9	681,7	252,8
11	219,6	416,5	197,3
12	173,9	303,0	129,1

Aus der Tabelle erkennen wir, dass die Ammoniakabsorptionskoeffizienten der Böden in Normalammonphosphatlösungen grösser sind als in Normalammonchloridlösungen. Der Unterschied zwischen beiden Resultaten beträgt 31 — 208 %, durchschnittlich 100 %. Zur Diskussion dieser Erscheinungen vergleichen wir die vergrösserten Werte mit dem Aluminiumgehalt des Ammonchloridextrakts des Bodens, wobei sich die folgenden Daten ergeben. Das Aluminium wurde durch Vermischung mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Die folgenden Zahlen geben den Gehalt für 100 g Boden.

Tabelle 18.

Nummer der Proben	Unterschied. (I)	Aluminiumgehalt in $\text{NH}_4 \text{Cl}$ -Extrakt von 100 Gramm Erde. m. g. (II)	Verhältnisse (I) / (II)
1	56,7	26,0	2,1
2	116,4	48,4	2,0
3	-(13,7)	(162,0)	?
4	141,6	75,5	2,0
5	117,8	67,0	2,0
6	83,4	59,5	1,5
7	322,0	59,4	(5,4)
8	213,9	59,3	3,6
9	245,4	82,0	2,9
10	252,8	101,1	2,5
11	197,3	102,1	2,0
12	129,1	93,7	1,4

Die Tabelle zeigt, dass die vergrösserten Werte der Ammoniakabsorptionskoeffizienten aller Proben (ausser 3 und 7,) wahrscheinlich in nahem Verhältnis stehen, und es ist wohl anzunehmen, dass die nach folgende Tatsache wenigstens als ein wichtiger Faktor für die Absorptionskraft erscheint. Bei Ammonphosphatbehandlung ist die befreiende Phosphorsäure mit Aluminium verbunden und diese unlöslichen Verbindungen vergrössern

die Ammoniakabsorptionskraft des Bodens.

Zusammenfassung.

1) Die Resultate der Quellungsversuche zeigen uns, dass die gebildeten Gelformen je nach der Art des Reagens verschieden sind und die Gelbildungsmaterialien des humusarmen sauren Bodens nicht einheitliche Substanzen darstellen.

2) Die Unterschiede der vergrößerten Volumen zwischem den originalen Proben und den mit Wasser extrahierten Resten sind sehr klein im humusarmen Boden. Daher haben die kolloiden Substanzen, die aus dem Boden mit reinem Wasser extrahiert werden, keine wichtige Wirkung auf die Quellung des Bodens.

3) Die Quellungswärme ist wahrscheinlich proportional dem Quellungsgrade für humusarmen Boden.

4) Die Hygroskopizität steht gewöhnlich in nahen Beziehungen zu dem Quellungsgrade.

5) Im Einklang mit J. M. van Bemmels Angabe nimmt die Adsorptionskraft für Farbstoffe wie auch Nährlösungen mit der Verdünnung ihrer Konzentration ab. Die Verhältnisse zwischen Farbstoffadsorption und Quellungsvolumen kommen sich sehr nahe wie auch die zwischen Farbstoffadsorption und Hygroskopizität.

6) a. Die Ammoniakabsorptionskraft hat keine regelmässige Beziehung zu den Farbstoffadsorptionen.

b. Die Ammoniakabsorptionskraft hat keine regelmässige Beziehung zum Quellungsvolumen und zu der Hygroskopizität.

c. Die Ammoniakabsorptionskraft steht nicht in so naher Beziehung wie die Farbstoffadsorptionskraft zu der Oberfläche der Teile im kolloiden Zustande. Diese Erscheinungen beziehen sich wahrscheinlich auf die Gele oder kolloiden Substanzen.

d. Die Konstante des Absorptionsgleichgewichtes variiert infolge der Konzentrationsveränderungen der Ammoniaksalze, wie die Durchschnittszahlen 0,0003504 in N/100 Lösungen, 0,0008165 in N/10 Lösungen

und 0,0001038 in Normallösungen zeigen.

e. Die Konstante des Absorptionsgleichgewichtes des humusarmen sauren Bodens ist grösser als die des humusreichen Bodens.

7) Der Ammoniakabsorptionskoeffizient der Böden in Normalammonphosphatlösungen ist grösser als der für Normalammonchloridlösungen. Und es ist wohl anzunehmen, dass bei Ammonphosphatbehandlung die freigewordene Phosphorsäure sich mit dem Aluminium verbindet, und diese unlösliche Verbindung die Ammoniakabsorptionskraft des Bodens vergrössert.

(H. Z. D.)