

Untersuchungen über die Azidität des Sauer-Mineralboden. I.

von S. Osugi (*Nōgakuschū*) u. T. Uetsuki (*Nōgaku-Tokugioschi*.)

Kapitel 1.

Einleitung.

In jüngerer Zeit ist von verschiedenen Autoren über den sog. Sauerboden gearbeitet worden, welcher wenig Humus enthält und doch stark sauer reagiert. Diese Reaktion kommt von einem Zusatze neutraler Salzlösung.

Dr. G. Daikuhara¹⁾ untersuchte die Ursache der Azidität dieses Bodens und führte sie auf die Anwesenheit wasserhaltigen Tonerde-Silikates zurück.

Wir²⁾ behandelten diesen Sauerboden mit normaler KCl Lösung und fanden im Filtrat noch viel Tonerde. Ausserdem bestätigte³⁾ es sich daß die Azidität des Sauerbodens durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure stark zunimmt, andererseits sowohl durch Zusatz von neutralisierter Natrium Phosphat Lösung als auch durch Erhitzung des Bodens stark abnimmt.

Entsprechend der obigen Veränderung der Azidität ändert sich auch die Menge der ausgezogenen Tonerde und zwar im gleichen Verhältnis der Zu- oder Abnahme der Azidität.

Daraus schließe ich, daß die Azidität des Sauerbodens in inniger Beziehung zu dieser Tonerde steht. Dr. Daikuhara⁴⁾ bestätigte, daß die Menge dieser ausgezogenen Tonerde mit dieselben der von Aziditätsintensität berechnenden genau einstimmt.

Ich bestimmte⁵⁾ die Aziditätsintensität des Sauerbodens und die Menge der Tonerde im Filtrate der KCl-Lösung nach Stockscher Methode⁶⁾ und bekam folgende Ergebnisse:

-
- 1.) The bulletin of the imperial central agricultural experiment Station Japan. Vol. 37.
 - 2.) Diese Versuche wurden von S. Osugi angestellt (Journal of the scientific agricultural society.
 - 3.) Vol. 131).
 - 4.) The bulletin of the imperial central agricultural experiment Station Japan. Vol. 37.
 - 5.) Diese Bestimmung wurde von S. Osugi angestellt (Journal of imperial college of Agriculture and Forestry. Morioka. Japan. Vol. 23).
 - 6.) Treadwell: Lehrbuch der analytische Chemie. Bd II.

Boden aus :	Aziditätsintensität. (Anzahl der ccm der Natrium Thiosulphat-Lösung ¹⁾		Al ₂ O ₃	
			gefunden.	berechnet aus der Aziditätsintensität.
		ccm	gr	gr
Niigata a		18.3	0.0340	0.0366
do. b		15.0	0.0310	0.0300
do. c		23.8	0.0550	0.0596
do. d		25.6	0.0500	0.0512
Formosa a		7.8	0.0150	0.0156
do. b		2.0	0.0050	0.0040
do. c		4.6	0.0100	0.0092
Kagawa a		4.2	0.0110	0.0084
do. b		4.0	0.0087	0.0080
do. c		2.8	0.0075	0.0056
do. d		2.0	0.0055	0.0040
Schizuoka a		3.0	0.0070	0.0060

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Azidität des Filtrates der KCl-Lösung durch Sauer-Mineralboden allein von dem Tonerdesalz und nicht von der freien Säure kommt.

Dr. Daikuhara verbesserte neulich seine vorige Ansicht und führte²⁾ die Azidität des Sauerbodens auf das von den Bodenkolloiden adsorbierte Tonerde- und Eisensalz zurück.

Er erklärte, daß dieses adsorbierte Tonerde- und Eisensalz durch neutrale Salzlösung wieder in Lösung gebracht wird und sauer wirkt und er anführte dabei die Bemmelsche Untersuchung.³⁾

Von den Untersuchungen europäischer und amerikanischer Forscher, führte Dr. Leow⁴⁾ die Azidität des Sauerbodens auf die Anwesenheit von Sauer-ton im Boden zurück, und titrierte die Aziditätsintensität nach Behandlung des Bodens mit 1% Natrium-Azetat-Lösung.

Bizell⁵⁾ berechnete die Intensität der Bodenazidität aus der vom Boden adsorbierten Menge Barium nach Behandlung des Bodens mit $\frac{N}{10}$ Bariumhydroxyd Lösung.

Harris⁶⁾ beobachtete, daß jeder Boden sauer wird, wenn man ihm durch kohlen-säure-haltiges- oder essigsäure-haltiges Wasser seiner Basen beraubt.

Ogleich Kaolin in natürlichen Zustände keine Adsorptionskraft gegen Basen hat, erhält es diese Eigenschaft, wenn man mit säurehaltigen Wasser seine Basen entfernt. Um die völlige Entgiftung der Boden-Azidität zu

1) 1 ccm der Thiosulphat-Lösung entspricht 0.002 gr der Tonerde

2.) The bulletin of imperial central agricultural experiment Station, Japan. Vol. No I.

3.) Bemmelen: Die Absorption

4.) Landw. Jahrb. 46. Heft I. 1914.

5.) Journal indus. and engin chemistry 5. 1913.

6.) Michigan State tech. bulletin 19. 1914.

erreichen; muß man aus der durch die benutzten Düngern ausgezogenen Aziditätsintensität die Menge des Kalkes berechnen. Ramman¹⁾ klasifizierte die Bodenarten nach ihren Basengehalt in zwei Klassen: 1) den gesättigten Boden und 2) den ungesättigten Boden und behauptete, daß der von japanischer und amerikanischer Forschern untersuchte sog. Sauer-Mineralboden der letzten Klassen zugehöre. Hutchinsin²⁾ bestimmte den Aziditätsintensität des Bodens nach Behandlung des Bodens mit Säurenkalkkarbonat-Lösung, indem die adsorbierte Menge des Kalkes bestimmt. Troug³⁾ benutze Kalk-Chlorid und Zink-Sulfid zu demselben Zwecke.

Zones⁴⁾ extrahierte den Boden mit Kalkacetat-Lösung, um den Aziditätsintensität zu bestimmen.

Von andern Autoren wurde der Sauer-Boden als der Boden des Basenmangels oder als der Boden des Kalkmangels beschrieben.

Wir sehen, daß sich die oben angeführten verschiedenen Ansichten über den Sauer-Boden alle auf den Basenmangel des Bodens gründen.

Nur Dr. Daikuhara führte die Ursache der Boden-Azidität auf die von dem Bodenkolloiden adsorbierte Tonerde- und das ebenso adsorbierte Eisensalz zurück. Zu der Frage, welche Ansicht die grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, haben auch wir einige Versuche angestellt.

Kapitel 2.

Die Beziehung zwischen der Bodenazidität und Tonerde des Filtrates der Salzlösung aus dem Sauer-Boden.

Wie wir schon mitteilten, wurde von Dr. Daikuhara in seiner Arbeit⁵⁾ die Bemmelsche Untersuchung angeführt, um seine eigenen Ansicht über die Ursache der Säuerwirkung des Sauerbodens zu stützen.

Van Bemmelen⁶⁾ beobachtete, daß in der mit heißer, starker Salzsäure ausgezogenen und mit KCl-Lösung behandelten Erde geringe Mengen von Tonerde durch Kalium ersetzt werden.

Er sagte ferner, daß trotz längeren Auswaschens in der mit Salzsäure ausgezogenen Erde eine geringe Menge Tonerde-Chlorid als basisches Salz zurück bleibt.

Dieser basisches Salz wird durch die Anziehung der gelatinösen Kieselsäure zurückgehalten.

Ogleich die Bemmelsche Ansicht annehmbar ist, wenn der Boden mit Salzsäure behandelt wird, wird sie doch nicht einwandfrei sein, wenn jene Erscheinung der Adsorption des basisches Salzes durch die Bodenverwitterung hervorgerufen worden ist.

1.) Ramman: Bodenkunde. 3 Auflage.

2.) Chemical News. 110. 1914.

3.) Science ser. 40. 1914.

4.) Am. Fertilizer, 39. 1913.

5.) The bulletin of the imperial central agricultural experiment Station Japan. Vol. II, No. 1.

6.) Bemmelen: Die Absorption.

Nach unseren Versuchen sind wir zu der Ansicht gekommen, daß, wenn man Boden nach dem Bemmelsche Verfahren mit Salzsäure auszieht, die durch kolloidalen Kieselsäure adsorbierten Menge Tonerde zu geringe ist, als daß man sie als die Ursache der Bodenazidität betrachten könnte.

Wäre die Daikuharasche Ansicht völlig zutreffend, dann müßte bei der Bodenverwitterung viel mehr kolloidale Kieselsäure und lösliche Tonerde-Verbindung entstehen.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß bei der Boden-Verwitterung die Kieselsäurebildung sehr bedeutend ist, und von vielen bekannten Boden-Forschern werden die Tonerde- und Eisenverbindungen als die gegen Verwitterung widerstandsfähigsten angesehen.

Merill,¹⁾ welcher über Gesteinsverwitterung sehr beachtenswerte Untersuchungen angestellt hat, nimmt an, daß Tonerde und Eisen trotz Verwitterung unlöslich bleiben.

In Lateriten, den Endprodukten der starken tropischen Verwitterung finden sich noch viele Tonerde- und Eisenoxyde.

Obgleich geringe Mengen Tonerde im Boden durch schwache Säure wie Kohlen- oder Essigsäure aufgelöst werden können, und obgleich Eisen durch organische Substanzen aufgelöst werden kann, so sind doch gewöhnlich die gelösten Mengen zu geringe als daß sie die Daikuharasche Ansicht genügend erklären könnten.

Es ist so ferner nötig, die Frage zu entscheiden, ob die von den Bodenkolloiden adsorbierte Tonerde die Ursache der Bodenazidität ist oder nicht.

Zu diesem Zwecke ist es interessant, den Boden mit verschiedenen Salzlösungen, die alle dieselbe Base enthalten, zu behandeln und dann die Bestandteile der verschiedenen Filtrate miteinander zu vergleichen.

Parker²⁾ untersuchte über die sog. Selektiv-Adsorption des Bodens und kam zu folgenden für unsere Frage sehr interessanten Schluß.

Er goss auf 0.5 kg von Duhram Sandlehm einmal 2000 ccm 0.765% KCl-Lösung und das andere Mal auf 0.5 kg desselben Bodens 2000 ccm 0.747%* der KCl-Lösung entsprechende Kalium-Azetat-Lösung, nach zwei Tagen, analysierte die Filtrate und erhielt folgenden Resultate:

Lösungen	KCl	CH ₃ COOK
Gehalt an:		
K. von Berührung	0.7650%	0.7470%
K. nach „	0.6955	0.6560
Al. „ „	0.0107	0.0015
Ca. „ „	0.0353	0.0314
Mg. „ „	0.0157	0.0167
Freie Säure nach Berührung	0.0112	0.0402
Anion „ „	0.7647	0.7450

1.) Merill: Rocks and Rockweathering.

2.) Journal of agr. research Vol. I No. 3.

*) Diese Nummer ist fraglich.

Er erklärte dieses Ergebnis folgendermassen:

Bei der KCl-Lösung wurden die Basen ausgetauscht, welche 88.1% des adsorbierten Kalium entsprechen und die Säure freigebracht, welche den übrigen 11.9% Kalium entsprechen.

Bei der Kalium-Azetat-Lösung dagegen wurde die 54.4% des adsorbierten Kalium entsprechende Säure frei.

Er entdeckte noch, daß die Basen in die Filtraten sich besonders vermindern wenn man den Boden vorher etwas NaOH-Lösung versetzt und ihn dann mit Salzlösung auszieht.

Aus diesen Versuchen schloss er, daß die durch die Salzlösung aus dem Boden extrahierten Bestandteile gleich sind der Summe durch die unmittelbare Wirkung der Salzlösung ausgetauschten Basen und der durch die freigemachte Säure aufgelösten Basen.

Wir berechneten den Aziditätsintensität und die Menge der Tonerde in diesem Parkarsche Versuche wie folgt:

Salzlösungen Bestandteile	Verhältnis zwischen den beiden Filtraten	
	Bei KCl	Bei CH ₃ COOK
Al	1	: 3.59
Freie Säure	1	: 0.14

Hieraus schlossen wir, daß zwischen der Aziditätsintensität des Filtrates des CH₃COOK-Lösung und der Menge der ausgezogenen Tonerde in denselben Filtrate keine Beziehung besteht.

Da auch diese Tatsache interessante, wandten wir dasselbe Versuchen auf die Sauerboden an. Auf je 100 gr Bodenmenge, wurden 400 ccm $\frac{1}{10}$ N-KCl-Lösung oder $\frac{1}{10}$ N-CH₃COOK-Lösung gegossen.

Nach zwei Tagen, während welcher Zeit das Ganze öfters umgeschüttelt wurden, wurde die überstehende klare Flüssigkeit abgemessen, gekocht und mit $\frac{N}{10}$ NaOH-Lösung die Azidität titriert und dann die Kieselsäure und Tonerde bestimmt.

Das Resultat war folgendes:

Salzlösungen Bestandteile		$\frac{1}{10}$ N. ClK.			$\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK.		
		Aziditäts- intensität ¹⁾ (ccm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Aziditäts- intensität ¹⁾ (ccm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %
1. Okayama	A	24.9	0.0152	0.0572	51.4	0.0018	0.0026
2. do.	B	17.6	0.0115	0.0333	42.4	0.0051	0.0051
3. do.	C	13.1	0.0096	0.0388	27.9	0.0078	0.0160
4. do.	D	22.0	0.0100	0.0458	44.4	0.0020	0.0013
5. do.	E	11.6	0.0040	0.0184	39.2	0.0017	0.0015
6. do.	F	6.4	—	0.0168	40.8	—	0.0055
7. do.	G	20.0	—	0.0369	59.0	—	0.0160
8. Kyoto	A	24.0	0.0144	0.0306	48.4	0.0058	0.0054
9. do.	B	14.7	—	0.0300	43.0	—	0.0021
10. do.	C	19.2	0.0117	0.0329	61.2	0.0101	0.0095
11. Schizuoka	A	32.0	0.0147	0.0714	68.2	0.0061	0.0067
12. do.	B	42.8	0.0170	0.0900	95.6	0.0026	0.0045
13. do.	C	22.8	0.0253	0.0510	61.2	0.0038	0.0042
14. do.	D	14.9	0.0079	0.0267	36.7	0.0090	0.0079
15. Iwate	A	15.2	—	0.0317	69.6	—	0.0076
16. do.	B	3.2	—	0.0850	16.8	—	0.0048
17. Niigata	A	12.2	0.0130	0.0314	45.4	0.0035	0.0038
18. Formosa	A	6.7	—	0.0153	32.0	—	0.0031
19. do.	B	32.8	—	0.0735	98.4	—	0.0046
20. Mie	A	11.4	0.0102	0.0244	34.1	0.0136	0.0073
21. Schiga	A	21.0	0.0098	0.0365	50.0	0.0045	0.0018
22. Kumamoto	A	20.0	0.0269	0.0202	96.6	0.0183	0.0918
23. do.	B	1.0	0.0079	0.0069	8.0	0.0082	0.0026
24. do.	C	9.0	0.0064	0.0341	40.4	0.0069	0.0016

Wenn wir aus obige Resultaten das Verhältnis zwischen der Aziditätsintensität des CH₃COOK-Filtrates und derselbe des ClK-Filtrates und das Verhältnis zwischen der Menge der Tonerde des ClK-Filtrates und dieselbe des CH₃COOK-Filtrates berechneten, erhielten wir die folgende Resultaten :

1.) In obige Tabelle, zeigt der Aziditätsintensität die Zahl der ccm der $\frac{1}{10}$ N. NaOH-Lösung, welche nötig sind, um die Azidität der ganzen Flüssigkeit zu neutralisieren.

Salzlösungen		Verhältnis zwischen der beider Salzlösungen			
		Aziditätsintensität		Tonerde	
		N-CH ₃ COOK	N-ClK	N-ClK	N-CH ₃ COOK
Boden aus:					
Okayama	A	2.6	I	22.0	I
do.	B	2.4	I	6.5	I
do.	C	2.1	I	2.4	I
do.	D	2.0	I	35.0	I
do.	E	3.4	I	12.0	I
do.	F	6.3	I	3.0	I
do.	G	3.0	I	3.4	I
Kyoto	A	2.0	I	10.6	I
do.	B	2.9	I	14.0	I
do.	C	3.0	I	3.0	I
Schizuoka	A	2.1	I	10.6	I
do.	B	2.2	I	20.0	I
do.	C	2.7	I	12.1	I
do.	D	2.4	I	3.4	I
Iwate	A	4.6	I	4.6	I
do.	B	5.3	I	1.7	I
Niigata	A	3.7	I	8.2	I
Formosa	A	4.8	I	5.0	I
do.	B	3.0	I	16.0	I
Mie	A	3.3	I	3.0	I
Schiga	A	2.5	I	20.0	I
Kumamoto	A	4.8	I	14.0	I
do.	B	8.0	I	2.5	I
do.	C	4.6	I	2.1	I

Diese Tabelle zeigt, daß die Menge der Tonerde in dem Filtrate der Kalium-Chlorid-Lösung zehn- bis zwanzigmal der Tonerdemenge des Filtrates der Kalium-Azetat-Lösung ist, daß aber die Intensität der Azidität beim Kalium-Chlorid-Filtrat nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der Intensität bei der Kalium-Azetat-Filtrat ist.

Das Verhältnis zwischen den in den Filtraten gefundenen Menge und den aus dem Aziditätsintensität des Filtrates berechneten Mengen Tonerde beider Salzlösungen und das Verhältnis zwischen den gefundenen Mengen Kieselsäure und Tonerde wurden berechnet wie folgt:

Salzlösungen Bestandteile		$\frac{N}{10}$ ClK				$\frac{N}{10}$ CH ₃ COOK			
		SiO ₂ : Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃		SiO ₂ : Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃	
Boden aus :		gef	gef	gef	ber	gef	gef	gef	ber
Okayama	A	0.3	I	1.2	I	0.7	I	0.03	I
do.	B	0.3	I	1.0	I	0.9	I	0.06	I
do.	C	0.2	I	1.5	I	0.5	I	0.30	I
do.	D	0.2	I	1.1	I	1.5	I	0.02	I
do.	E	0.2	I	0.9	I	1.1	I	0.02	I
do.	F	—	—	1.4	I	—	—	0.07	I
do.	G	—	—	1.0	I	—	—	0.10	I
Kyoto	A	0.4	I	1.5	I	0.9	I	0.05	I
do.	B	—	—	1.1	I	—	—	0.03	I
do.	C	0.3	I	0.9	I	1.0	I	0.10	I
Schizuoka	A	0.2	I	1.1	I	1.0	I	0.05	I
do.	B	0.2	I	1.1	I	0.6	I	0.03	I
do.	C	0.4	I	1.1	I	0.9	I	0.04	I
do.	D	0.2	I	0.9	I	1.0	I	0.10	I
Iwate	A	—	—	1.1	I	—	—	0.10	I
do.	B	—	—	1.4	I	—	—	0.15	I
Niigata	A	0.4	I	1.5	I	0.9	I	0.05	I
Formosa	A	—	—	1.2	I	—	—	0.05	I
do.	B	—	—	1.1	I	—	—	0.03	I
Mie	A	0.4	I	1.1	I	1.9	I	0.12	I
Schiga	A	0.3	I	1.0	I	2.5	I	0.02	I
Kumamoto	A	1.3(?)	I	0.6	I	10.2(?)	I	0.01	I
do.	B	1.1(?)	I	4.0(?)	I	3.2(?)	I	0.20	I
do.	C	0.2	I	2.2	I	4.3(?)	I	0.02	I

Aus obigen Tabelle ersieht man, daß die Azidität bei Kalium-Chlorid-Filtrat ganz durch das Tonerdesalz verursacht wird, daß sie aber beim Kalium-Azetat-Filtrat grösstenteils auf freier Säure beruht.

Nach diesen Versuchen ist es nicht zweckmässig, daß die Ursache der Azidität des Sauer-Mineralbodens auf die von den Bodenkolloiden adsorbierte Tonerde-Salz immer zurückzuführen.

Kapitel 3.

Absorptionsversuche mit Sauerboden.

Um unsere Ansicht über die Sauerbildung des Sauerbodens durch Salzlösung näher zu begründen, stellten wir sog. Absorptionsversuche mit einige Sauerböden an. Wir gossen je 400 ccm $\frac{1}{10}$ N. Salzlösung auf je 100 gr einer Bodenprobe.

Nach zwei Tagen in denen alles öfters umgeschüttelt wurden, filtrierten wir und analysierten die Filtrate mit Folgenden Resultaten:

Salzlösung Bestandteile		$\frac{1}{10}$ N. KCl ¹⁾									
		Boden aus :	Aziditätsintensität	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	adsorbierte Menge K ₂ O	ads. Menge K ₂ O, abzü- glich aus- getauschte Menge Basen
Okayama A'	% Zahl der Molekül	24.9 0.00124	0.0152 —	0.0572 —	0.0138 0.00025	0.0142 0.00035	0.1000 0.00161	1.7915 —	0.3516 0.00373	— 0.00152	
do. B'	% Zahl der Molekül	14.8 0.00074	0.0060 —	0.0384 —	0.00904 0.00016	0.6168 0.00040	0.1010 0.00161	1.8431 —	0.3000 0.00306	— 0.00089	
do. C'	% Zahl der Molekül	29.4 0.00147	0.0062 —	0.0586 —	0.0222 0.00040	0.0151 0.00037	0.1500 0.00240	1.6932 —	0.4499 0.00477	— 0.00160	
do. D'	% Zahl der Molekül	15.4 0.00077	0.0118 —	0.0294 —	0.0106 0.00019	0.0302 0.00075	0.0500 0.00080	1.9170 —	0.2261 0.00239	— 0.00065	

Salzlösung Bestandteile		$\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK ¹⁾									
		Boden aus :	Aziditätsintensität	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	adsorbierte Menge K ₂ O	ads. Menge K ₂ O, abzü- glich aus- getauschte Menge Basen
Okayama A'	% Zahl der Molekül	51.4 0.00259	0.0018 —	0.0026 —	0.0130 0.00023	0.0089 0.00022	0.1000 0.00161	1.6987 —	0.3938 0.00417	— 0.00211	
do. B'	% Zahl der Molekül	31.0 0.00155	0.0032 —	0.0130 —	0.0074 0.00013	0.0090 0.00023	0.1100 0.00162	1.7588 —	0.3337 0.00354	— 0.00156	
do. C'	% Zahl der Molekül	53.8 0.00269	0.00370 —	0.0032 —	0.0222 0.00040	0.0165 0.00041	0.1000 0.00161	1.6191 —	0.4734 0.00502	— 0.00255	

Daraus schließen wir, daß die Adsorptionsfähigkeit des Sauerbodens relativ gegen Basen ist, und daß die Menge der von Boden adsorbierten Basen in der Summe der ausgetauschten Basen und die freigemachten Säure.

Kapitel 4.

Beziehung zwischen dem Basengehalt des Bodens und den Bodenazidität.

Nach den in den letzten beiden Kapiteln beschriebenen Versuchen, kann vermuten, daß die Ursache der Bodenazidität des Sauerbodens auf

¹⁾ Die Menge Eisenoxyd ist sehr gering und die Anionen wurden nicht adsorbiert.

seine durch Basenmangel verursachte Adsorptionskraft gegen Basen zurückzuführen sei. Um diese Vermutung noch klar zu bestätigen, machten wir folgende Versuche:

Versuch I:

Die Versuchsprobe sind das Verwitterungsprodukten von Quarzdiorit aus dem Obstgarten des Ohara Institutes in Kuraschiki. (Provinz. Okayama. Japan)

- frisches Muttergestein (Quarzdiorit)
- einige nur wenige verwitterte Gesteinsstücke.
- stark verwitterte erdige Masse.
- Das Endprodukt des verwitterten Gestein, d, i, ratfärbige Ton.

Wir analysierten diese Proben und erhielten die folgende Resultate wie die Tabelle zeigt:

Probe	Bauscha-	Die durch konz, heiss, Salzsäure zersetzbare					
	nalyse	Bestandteile.					
	a	b		c		d	
Bestandteile	%	%	Verhältnis- zahl der Mo- lekular Zahl	%	Verhältnis- zahl der Mo- lekular Zahl	%	Verhältnis- zahl der Mo- lekular Zahl
H ₂ O	0.41	2.31	1.680	4.41	2.500	3.19	1.370
Glühverlust	0.36	2.23	2.330	4.58	2.560	7.05	3.020
SiO ₂	67.73	10.41	2.240	11.96	2.000	15.29	1.900
Al ₂ O ₃	15.25	7.78	1.000	9.50	1.000	13.28	1.000
Fe ₂ O ₃ ¹⁾	2.77	1.61	—	2.98	—	3.39	—
TiO ₂	0.29	0.05	—	0.03	—	0.01	—
P ₂ O ₅	0.93	0.19	0.002	0.03	0.002	spur	—
Mn ₃ O ₄	0.20	0.15	—	0.10	—	0.09	—
CaO	3.03	0.67	0.156	0.40	0.073	0.22	0.037
MgO	0.85	0.37	0.119	0.20	0.051	0.18	0.035
Na ₂ O	3.37	0.42	0.089	0.40	0.066	0.38	0.048
K ₂ O	5.00	0.23	0.031	0.20	0.022	0.16	0.013
SO ₃	0.23	0.11	0.018	0.21	0.027	0.00	0.000
Gesammtzahl der Moleküle der Basen (A)			0.394		0.212		0.127
Zahl der Moleküle der Kieselsäure			2.240		2.000		1.900
Zahl der Molekül der Basen entsprechend der Summe Phosphor- und Schwefel säure (B)			0.023		0.036		0.000
A, abzüglich B			0.371		0.176		0.127

Bestand- teil Probe	Molekular-Verhältnis		Aziditätsintensität der 100 gr Boden in ccm der $\frac{1}{10}$ N. NaOH		adsorbierte Menge der Methylenblau- Lösung (gr)
			Bei N=KCl	Bei N= CH ₃ COOK	
	SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : Basen				
b	2.240	I 0.371	6.6	12.8	0.072
c	2.000	I 0.176	8.2	16.4	0.111
d	1.900	I 0.127	16.8	30.6	0.125

Bemerk: Wir annimten, daß Eisen- und Mangan-Oxyd mit der Kieselsäure nicht verbindet, daß Phosphor- und Schwefelsäure in folgenden Verhältnis mit Basen verbinden: 1 mol P₂O₅ : 3 mol Base (M₂O) und 1 mol SO₃ : 1 mol Base (M₂O).

Aziditätsintensität wurde nach Daikuharasche Methode¹⁾ bestimmt und dies in Verhältnis des ganzen Flüssigkeit berechnet.

Adsorbierte Menge der Methylenblau wurde nach Stremmsche Methode²⁾ mit 0.1% Methylenblau-Lösung bestimmt.

Hieraus geht hervor, daß je weiter die Verwitterung vorschreitet, desto mehr besonders die Basen sich lösen und verschwinden, anderseits aber die Azidität, der Glühverlust und die Adsorptionskraft gegen Basen desto mehr zunehmen.

Versuch II:

Wir stellten noch dieselben Versuche mit künstlich erzeugten sog. wasserhaltigen Tonerdesilikat an. Wenn man Tonerde-Chlorid-Lösung oder Tonerde-Azetat-Lösung mit einer Kieselsäure-Salz-Lösung z. b. Wasserglas-Lösung mischt, so erhält man einen kolloidalen Niederschlag sog. wasserhaltigen Tonerde-Silikat.

Je nach dem Verhältnis der gemischten Mengen Tonerde- und Kieselsäuresalz, erhielten wir verschiedene Niederschläge wie folgende Tabelle zeigt:

1.) The bulletin of central agr. experiment station, Japan. Vol. 37.

Dr. Daikuhara versetzt 250 ccm der N.-KCl-Lösung auf 100 gr Boden und nach fünf Tagen filtriert, kocht und titriert die Azidität mit $\frac{1}{10}$ N. NaOH-Lösung, als Indikator Phenolphthalein benutzt wurde.

2.) Wahnschaffe: Wissenschaftliche Bodenuntersuchungen 3 Auflage.

Namen der Proben	Verhältnis zwischen dem Volumen der gemischten 20% Wasserglas- und 20% Tonerdechlorid-Lösung.		Reaktion der gemischten
	20% Wasserglas-Lösung	20% Tonerde-Chlorid-Lösung	
a	2,5	1	neutral
b	1	2	Sauer
c	1	1	Sauer
d	3	1	Alkalisch (gering)

Wir wuschen diese Niederschläge mit Wasser bis die Filtrate kein Chlor mehr enthalten, trockneten sie an der Luft und analysierten sie mit folgenden Resultat:

Bestandteile	a		b		c		d	
	%	Verhältnis zwischen der Molekularzahl	%	Verhältnis zwischen der Molekularzahl	%	Verhältnis zwischen der Molekularzahl	%	Verhältnis zwischen der Molekularzahl
H ₂ O	18.20	3.06	8.76	2.53	9.18	2.80	28.40	12.76
Glühverlust	6.70	4.34	17.66	5.20	18.26	5.57	11.50	4.82
Al ₂ O ₃	18.74	1.00	19.18	1.00	18.58	1.00	12.80	1.00
SiO ₂	53.12	4.80	54.00	4.77	52.00	4.75	37.40	4.93
K ₂ O	0.40	0.026	spur	—	0.30	0.017	4.10	0.52
Na ₂ O	2.52	0.23	0.30	0.024	0.58	0.05	4.60	0.40
Aziditätsintensität (Nummer der ccm der 1/10 N. NaOH-Lösung)	40.00	—	490.00	—	400.00	—	0	—

1.) Diese Silikate sind leicht löslich in Salzsäure.

Probe	a	b	c	d
Bestandteile	Verhältnis zwischen der Molekularzahl	Verhältnis zwischen der Molekularzahl	Verhältnis zwischen der Molekularzahl	Verhältnis zwischen der Molekularzahl
Glühverlust	4.34	5.20	5.57	4.80
Al ₂ O ₃	1.00	1.00	1.00	1.00
SiO ₂	4.80	4.77	4.75	4.93
Basen	0.26	0.02	0.06	0.92

Hieraus kann man klar ersehen, daß die Azidität dieses Silikates zu ihre Basengehalt in inniger Beziehung steht.

Versuch III:

Die Verteilung der Bodenazidität in Obstgarten von Ohara-Institut kann überall durch die Beziehung zwischen der Bodenazidität und dem Basen-Mangel des Bodens erklärt werden.

Der Garten war auch vor wenig Jahren unbautes Land. Er umfaßt 4 ha und ist topographisch in kleines Tal. Die Talsohle ist von Nord nach Süd und nach der Mitte leicht geneigt und ziemlich breit. Sie umfaßt ungefähr die Hälfte des ganzen Gartens. Die östliche Talwand ist weit stärker geneigt als die westliche; der östlichste und westlichste Teil des Gartens sind weniger geneigt als die an die Talsohle angrenzenden Teile.

Die Talwände sind also konvexe, aber ohne scharfe Übergänge in die Talsohle.

Bevor dieses Land in Kultur genommen wurde, war es Ödland.

Nur an der westlichen Grenze fanden sich Grässer und einige Sträucher welche vielleicht das Gestein und der Boden vor starker Verwitterung bewahrt haben.

Danach muß der Boden an der östlichen Talwand am stärksten und an der westlichen Talwand am schwächsten verwittert sein und die Veränderung der Azidität des Bodens an östlichen Talwand am stärksten und an westlichen Talwand am schwächsten sein. Um diese Vermutung zu bestätigen, bestimmten wir die Aziditätsintensität des Bodens der verschiedenen Orte, die wir auf der folgenden Karte näher bezeichnet haben. Wir goßen je 250 ccm N-ClK-Lösung auf je 100 gr des betreffenden Bodens und nach fünf Tagen mit öfteren Umschüteln, filtrierten wir und bestimmten Aziditätsintensität mit $\frac{N}{10}$ NaOH-Lösung und erhielten folgendes:

Azidität Probe	Total-Aziditätsgrad ¹⁾
1	18.0
2	16.3
3	67.2
4	36.6
5	21.6
6	45.5
7	34.1
8	19.4
9	48.1
10	52.8
11	48.0
12	37.6
13	14.6
14	13.7
15	24.7
16	21.4
17	28.5
18	22.4
19	17.8
20	25.1
21	14.8
22	6.8
23	15.6
24	15.2
25	17.1
26	11.0
27	19.7
28	15.2
29	17.8
30	17.8
31	38.3
32	26.6
33	21.6

1.) Die Erklärung der Bedeutung der Total-Aziditätsgrad wird in Kapitel V. näher beschrieben.

Wir klassifizierten obige Resultaten nach der Höhenlage woraus die Probe genommen wurden war, und erhielten folgendes:

Höchste Lage der Ostwand		Mittlere Lage zwischen dem höchsten der Ostwand und der Talsohle.		Talsohle	
Probe	Total-Aziditätsgrad	Probe	Total-Aziditätsgrad	Probe	Total-Aziditätsgrad
3	67.2	2	16.3	1	18.0
4	36.6	5	21.6	6	45.5
9	48.1	8	19.4	7	34.1
10}	52.8}	12	37.6	13}	14.6
11}	48.0}			14}	13.7
17	28.5	16	21.4	15	24.5
18	22.4	19	17.8	20	25.1

Höchste Lage der Westwand		Mittlere Lage zwischen dem höchsten der Ostwand und der Talsohle.		Talsohle	
Probe	Total-Aziditätsgrad	Probe	Total-Aziditätsgrad	Probe	Total-Aziditätsgrad
22	6.8	—	—	21	14.8
26	11.0	25	17.1	23	15.6
27	19.7	28	15.2	24	15.2
30	17.8	31	38.3	29	17.8
				32	26.6
				33	21.6

Diese Ergebnisse zeigen, daß an der ostliche Talwand die Bodenazidität mit der topographischen Höhenlage steigt. Auch auf der Talsohle findet sich diese Beziehung zwischen Bodenazidität und Höhenlage, obgleich hier die Unterschied zwischen der Aziditätsgraden kleiner sind. An der westlichen Talwand konnten wir diese Beziehung zwischen Höhenlage und Bodenazidität nicht sicher feststellen.

Wir analysierten die von konzentrierter heisser Salzsäure zersetzbaren Bestandteile der Bodenprobe, die den drei, auf der Karte näher bezeichneten Höhenlagen (tiefster, mittlerer, und höchster Punkt) entnommen waren, und erhielten folgenden Resultate, welche zeigen, daß die Aziditätsintensität des Bodens um so grösser wird, je geringer der Basengehalt des Bodens ist und die Basengehalt dieser Bodenproben je geringer wird, je höher die Lage steigt.

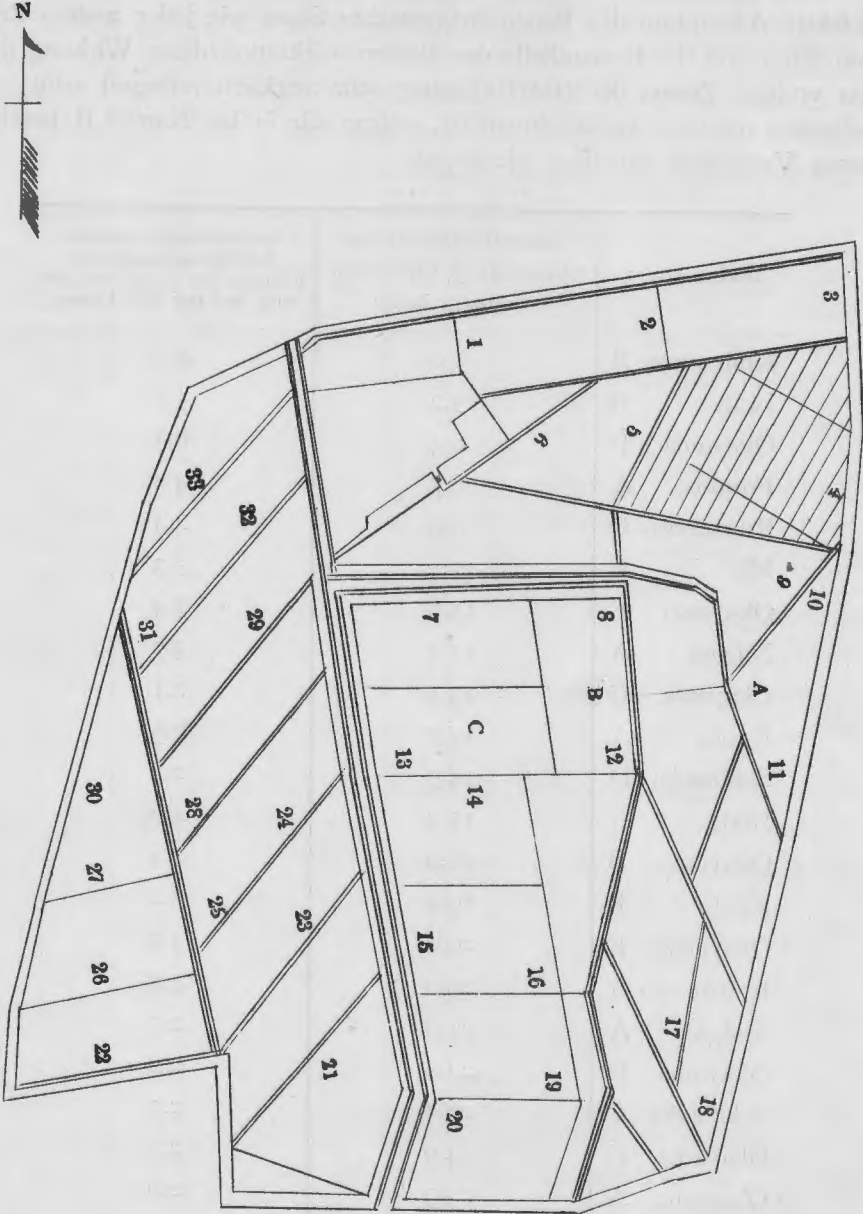
Probe Bestandteile	A (Höchste Lage)		B (Mittelere Lage)		C (Tiefste Lage)	
	%	Verhältnis der Molekularzahl	%	Verhältnis der Molekularzahl	%	Verhältnis der Molekularzahl
H ₂ O	4.780	2.157	3.270	2.327	2.040	1.667
Glühverlust	8.590	3.761	7.900	5.620	4.300	3.522
SiO ₂	15.424	2.062	10.514	2.215	9.253	2.253
Al ₂ O ₃	12.598	1	8.016	1	6.952	1
Fe ₂ O ₃	3.124	0.159	3.491	0.279	2.735	0.252
P ₂ O ₅	0.036	0.002	0.118	0.011	0.057	0.006
SO ₃	0.022	0.002	0.040	0.006	0.030	0.006
CaO	0.132	0.019	0.311	0.071	0.260	0.068
MgO	0.095	0.019	0.235	0.075	0.245	0.090
K ₂ O	0.263	0.023	0.351	0.048	0.368	0.057
Na ₂ O	0.293	0.038	0.274	0.056	0.358	0.085
Total-Aziditätsgrad bei $\frac{1}{10}$ N. ClK	40.0		29.6		20.0	
bei $\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK	74.0		21.2		41.6	

Probe Bestandteile ¹⁾	A	B	C
SiO ₂	2.060	2.220	2.250

Aus obigen drei Versuchen schliessen wir, daß der Boden seine Wirkung durch die Basenauswaschung erhält.

1.) Wir machten dieselbe Annahme wie in Versuch I, beschrieben wurde, um diese Verhältnisse zu berechnen.

Kartesizke des erwahnten Obstgartens.



Kapitel 5.

Die Veränderung der Bodenazidität durch den Zusatz von Alkali zum Boden.

Wie wir schon oben erwähnt haben, stellte Parker fest, daß die durch Selektiv-Adsorption des Boden freigemachte Säure wie jeder andere Zusatz von Säure auf die Bestandteile des Bodens wirkt und diese Wirkung durch das vorherige Zusatz der NaOH-Lösung sehr merklich verringert wird. Wir rechneten nun die Aziditätsintensität, welche wir in bei Kapitel II. beschriebenen Versuchen erhielten, wie folgt:

Boden aus :	Aziditätsintensität im Filtrate der $\frac{N}{10}$ ClK-Lösung der 100 gr Boden	Verhältniszahl zwischen Aziditätsintensität den Filtraten der CH_3COOK -Lö- sung und der KCl Lösung
Kumamoto B	1.0	8.0
Iwate B	3.2	5.3
Okayama F	6.4	6.3
Formosa A	6.7	4.8
Kumamoto C	9.0	4.4
Mie A	11.4	3.3
Okayama E	11.6	3.4
Niigata A	12.2	3.7
Okayama C	13.1	2.1
Kyoto A	14.7	2.9
Schizuoka D	14.9	2.4
Iwate A	15.2	4.6
Okayama B	17.6	2.4
Kyoto B	19.2	3.2
Okayama F	20.0	3.0
Kumamoto A	20.0	4.8
Schiga A	21.0	2.5
Okayama D	22.0	2.0
Schizuoka C	22.8	2.7
Okayama G	24.0	2.1
Okayama A	24.9	2.6
Schizuoka A	32.0	2.1
Formosa B	32.8	3.0
Schizuoka B	42.8	2.2

Aus diesen Resultaten, ersieht man, daß das Verhältnis der Aziditätsintensität beider Filtrate um so kleiner ist, je höher der Aziditätsintensität des KCl-Filtrates ist. Diese Tatsache kann man nur verstehen, wenn man als Ursache der Bodenazidität der Basenmangel des Bodens annimmt und als Folge dieses Basenmangels die Adsorption der Basen und als weitere Folge die Wirkung der dadurch freigewordenen Säure auf die Bodenbestandteile.

Wenn man die durch Selektiv-Adsorption freigewordene Säure nicht auf den Boden einwirken läßt, dann muß die Azidität größer sein, als die, welche wir erhalten, wenn wir den Boden nur mit Salzlösung ausziehen und dadurch die gebildete Säure auf den Boden einwirken lassen, d. h. die Aziditätsintensität, welche von uns titriert wird, ist die, welche entsteht, wenn die säurebildenden = (durch die Adsorption der Basen) und säurevernichtenden Wirkungen (durch die Wirkung der Säure auf die Bodenbestandteile) im Gleichgewicht sind.

Wenn man dem Boden mit Alkali versetzt, so daß die freigemachte Säure neutralisiert wird, und dann den Boden mit Salzlösung extrahiert, dann müßte die säurebildende Wirkung beschleunigt, und infolgedessen eine höhere Azidität titriert werden als bei Behandlung des Bodens allein mit Salzlösung.

Um diese Vermutung zu bestätigen, führen wir folgendemassen:

Versuch 1: Wir goßen auf je 100 gr Sauerboden in der Reihe nach Wasser, Alkali- und Salzlösung, wie dies die folgende Tabelle zeigt.

Nach zwei Tagen, während deren wir öfters umschüttelten, filtrierten wir, bestimmten die Aziditätsintensität mit $\frac{N}{10}$ NaOH-Lösung und erhielten folgende Resultate:

Boden aus:		Versuchsweise ²⁾ (ccm)			Aziditätsintensität der ganzen Flüssigkeit.		
		$\frac{1}{10}$ N.-NaOH- Lösung	H ₂ O	$\frac{N}{5}$ Salzlösung	Titrierte Aziditätsin- tensität	Summe der titrierten Aziditätsintensität und der versetzten NaOH-Lösung	
		(ccm)	(ccm)	(ccm)			
Okayama A''.	Bei $\frac{1}{10}$ N. ClK-Filtrat	I	0	200	200	23.9	23.9
		II	11.2	188.8	200	16.3	27.5
		III	33.4	166.6	200	5.2	38.6
		IV	44.5	155.5	200	1.7	46.2
	Bei $\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK- Filtrat	I	0	200.0	200	50.8	50.8
		II	23.0	177.0	200	32.7	55.7
		III	69.2	130.8	200	4.9	74.1
		IV	92.3	107.7	200	1.04	93.3
Okayama ¹⁾ B'.	Bei $\frac{1}{10}$ N. ClK- Filtrat	I	0	100.0	100	7.4	7.4
		II	8.0	92.0	100	2.5	10.5
		III	12.0	88.0	100	0.5	12.5
	Bei $\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK- Filtrat	I	0	100	100	15.5	15.5
		II	16	84	100	5.6	21.6
		III	24	76	100	1.1	25.1

1.) 50 gr Boden wurde benutzt.

2.) Nach zwei Tagen Stehenlassen während deren die Ganze öfters umgeschüttelt, filtriert, und titriert wurde.

Obige Tabelle zeigt, daß die Azidität des Sauerbodens durch den Alkali-Zusatz merklich zunimmt, daß diese Beziehung mit der Grösse des Alkalizusatzes zunimmt, und daß bei demselben Verhältnis¹⁾ der versetzten Mengen Alkali dieser Einfluß beim Kalium-Chlorid-Filtrat größer ist als beim Kalium-Azetat-Filtrat.

Der Unterschied des Einflusses des Alkali-Zusatzes bei den beiden Salzlösungen erklärt sich aus dem Unterschiede der Wirkungen²⁾ der Salzsäure und der Essigsäure auf den Boden.

Versuch II:

Nach Daikuharasche Untersuchungen³⁾ ist die sog. Total-Aziditätsgrad⁴⁾ des Sauerbodens, die Summe der Aziditätsgrade des mit Salzlösung so oft ausgezogenen Filtrates des Sauerbodens, bis dieses neutral reagiert.

Nach ihm ist diese Summe ungefähr dreimal so gross wie die Zahl der Aziditätsgrad der ersten Titration.

Diese Zahl ist gleich der Zahl der ccm der $\frac{1}{10}$ N, NaOH-Lösung, die nötig sind, um die Azidität des ersten Halb-Volumens der ganzen Flüssigkeit zu neutralisieren.

Wir untersuchten auch, ob durch einen Alkali-Zusatz die sog. Total-Aziditätsgrad beeinflusst wird, und erhielten folgende Resultate:

1.) D. i. das Verhältnis zwischen der Aziditätsintensität, welche durch Salzlösung ohne Alkali erzielt, und der zugesetzten Menge Alkali.

2.) Diese Wirkung wird in Kapitel VI. näher beschrieben.

3.) The bulletin of imperial central agr. experiment Station, Japan. Vol. II No. 1

4.) Dr. Daikuhara verfahrte folgendemasse:

100 gr lufttrockner Boden wurde in einen ca. 600 ccm fassenden Kolben geschüttet, 250 ccm N-KCl Lösung zugefügt, zeitweise umgeschüttelt, nach fünf Tagen von der überstehenden Flüssigkeit 125 ccm entnommen, dann gekocht und $\frac{1}{10}$ N. NaOH-Lösung titriert.

Er nannte obige Aziditätsintensität, (Nummer der ccm der $\frac{1}{10}$ N. NaOH-Lösung) Erste-Titrationsnummer. Wenn man 125 ccm von der Flüssigkeit genommen und titriert hat, wird die gleiche Menge frischer Flüssigkeit wieder der Bodenmenge zugesetzt. Nach abermaligen fünftäglichen Stehenlassen, wird wieder 125 ccm der überstehenden Flüssigkeit genommen und titriert.

Diese Aziditätsintensität wurde Zweite-Titrationsnummer genannt. Hierauf wiederholte man diese Verfahren so lange, bis sich keine Bodenazidität mehr vorfinde. Die Summe der jeden Titrationsnummer sind die Total-Aziditätsgrad des Bodens.

Boden aus: 1.)	Salzlösungen	Zugesetzte Menge Alkali (CaO- oder NaOH-Lösung) (Nummer der ccm der $\frac{1}{10}$ N.-Lösung)	Erste-Titrationsnummer	Total-Aziditätsgrad (Summe der Aziditätsintensität der wiederholten ausgezogenen-Filtrate plus die zugesetzte Menge Alkali.)
Okayama A'''	$\frac{1}{10}$ N.CIK	4.4 NaOH	0.9	7.4
		8.6 CaO	0.3	9.6
		0	2.2	6.6
	$\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK	10.6 NaOH	1.6	16.6
		20.7 CaO	0.3	21.0
		0	5.3	15.0
Okayama G	$\frac{1}{10}$ N.CIK	6.0 NaOH	1.0	10.0
		11.7 CaO	0.2	12.3
		0	3.0	9.0
	$\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK	12.1 NaOH	1.9	19.1
		23.7 CaO	0.5	27.0
		0	6.1	18.0
Schizuoka A	$\frac{1}{10}$ N.CIK	8.0 NaOH	1.3	13.0
		15.6 CaO	0.3	17.0
		0	4.0	12.0
	$\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK	17.1 NaOH	2.3	25.0
		33.4 CaO	0.3	35.0
		0	8.6	22.4
Schizuoka B	$\frac{1}{10}$ N.CIK	10.7 NaOH	1.9	18.0
		20.9 CaO	0.7	23.0
		0	5.4	15.0
	$\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK	24.0 NaOH	3.5	35.6
		46.9 CaO	0.2	47.9
		0	12.0	34.0
Schizuoka C'	$\frac{1}{10}$ N.CIK	5.7 NaOH	1.2	10.7
		11.1 CaO	0.4	12.5
		0	2.9	8.7
	$\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK	15.3 NaOH	2.5	25.3
		20.9 CaO	0.5	31.5
		0	7.7	32.0

Hieraus geht hervor, daß die Aziditätsintensität des ersten Filtrates stark zunehmen und infolgedessen der Total-Aziditätsgrad in derselber Weise beeinflußt wird.

1.) Benutzt wurden je 25 gr Boden. Die Versuchsanordnung war im übrigen ganz gleich der in Versuch I beschriebenen.

Nach obigen Versuchen muß man ungefähr die vierfache Menge Alkali zusetzen welche aus den bei der ersten Titration mit $\frac{1}{10}$ N. NaOH-Lösung gefundenen Aziditätsintensitäten berechnet worden ist, damit das Filtrat der Salzlösung neutral reagiert.

Nach diesem Versuche ist also die Total-Aziditätsgrad des Sauerbodens ungefähr viermal so gross wie die Erste-Titrations-nummer der $\frac{1}{10}$ N. NaOH-Lösung. Obgleich bei den Daikuharascher Verfahren die Azidität durch den Zusatz derselben Menge frischer Salzlösung um die Hälfte geringer wird, wird die zurückgebliebene Säure doch noch stark auf den Boden wirken, aber die Azidität wird dadurch bis zu einem gewissen Grade verschwindet.

Bei unserem Versuche aber wird das Filtrat fast völlig neutralisiert.

Demzufolge ist auch die Nachwirkung der Säure auf den Boden verschwindend klein. Obige Unterschied in der Total-Aziditätsgrad beiden Verfahren, könnte man auch den Verdünnungsgrad der Filtrate zurückzuführen. Ist der Verdünnungsgrad gleich, dann muß auch der Aziditätsintensität der Filtrate bei beiden Verfahren gleich sein.

Wir untersuchten diese Ansicht und erhielten folgendes¹⁾:

		C ($\frac{1}{10}$ N. ClK-Lösung)			A ($\frac{1}{10}$ N. CH ₃ COOK-Lösung)		
		Aziditätsintensität ²⁾			Aziditätsintensität ²⁾		
		Erste-Titra- tions-nummer	Zweite-Titra- tions-numer	Bei Alkali- Zusatz	Erste Titra- tions-nummer	Zweite-Titra- tions-nummer	Bei Alkali- Zusatz
Eiti	A	4.8	3.8	3.5	9.2	5.8	5.1
do.	B	1.7	1.2	1.0	6.5	5.3	5.3
do.	C	1.2	0.7	0.7	3.9	2.4	2.5
Schizuoka	I	2.4	1.8	1.4	5.9	4.1	4.1
Mije	I	0.5	0.5	0.6	2.6	1.6	1.7
Schiga	I	1.8	1.1	1.2	4.4	3.2	3.0
Kumamoto	I	0.2	0.1	0.1	0.5	0.4	0.4
Okayama	A'''	2.1	1.5	1.4	4.7	3.2	3.1
Gifu	I	0.7	0.5	0.5	4.5	3.1	3.0

1.) Bei zwei Reihen 25 gr Bodenproben wurden auf jede Probe 100 ccm Salzlösung gegossen, nach zwei Tagen Stehenlassen, wurde bei der einen Reihe von der überstehenden Flüssigkeit 50 ccm weggenommen, und die Aziditätsintensität bestimmt. (d. i. Erste-Titrationsnummer) Hierauf wurde die entnommene Menge durch frische Salzlösung ersetzt.

Bei der anderen Reihe wurde je die der so gefundenen Azidität entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ N-NaOH-Lösung hinzugefügt. Nach weiteren zwei Tagen Stehenlassen, wurden von allen Proben je 100 ccm oder das Halbvolumen der Flüssigkeit weggenommen, titriert und gefunden (Zweite-Titrationsnummer oder Aziditätsintensität bei Alkali-Zusatz), was die Tabelle zeigt.

2) Nummer der ccm der $\frac{1}{10}$ N. NaOH-Lösung.

Diese Tabelle zeigt, daß die Aziditätsintensität bei beiden Verfahren¹⁾ ganz genau gleich sind, wenn der Verdünnungsgrad der entstehenden Säure gleich ist. Obige zwei Versuche zeigen, daß die Wirkung der durch die Salzlösung aus dem Sauerboden freigemachten Azidität auf den Boden stark vermindert, die titrierte Aziditätsintensität aber stark erhöht wird, wenn man dem Boden vorher etwas Alkali zusetzt und ihn dann mit Salzlösung auszieht als bei Behandlung Salzlösung allein.

Kapitel 6.

Einfluss des Säure-Zusatzes zum Boden.

Wir feststellten, daß die durch Adsoption der Basen durch den Sauerboden freigemachte Säure sofort auf die Bodenbestandteile zurückwirkt.

Deshalb untersuchten wir die Löslichkeit der Tonerde des Sauerbodens in verdünnter Salzsäure und Essigsäure, um den Unterschied des Tonerdegehaltes in den Filtraten beider Salzlösungen (ClK und CH₃COOK) des Sauerbodens durch diese Wirkung der freigemachten Säure zu bestätigen.

Wir gossen auf je 25 gr Boden eine bestimmte Menge Wasser und eine bestimmte Menge Säure wie folgende Tabelle zeigt, nach zwei Tagen in denen öfters umgeschüttelt wurden, filtrierten und titrierten wir die zurückgebliebene Azidität und dann bestimmten die aufgelöste Menge der Kieselsäure und der Tonerde wie folgt:

Boden aus:	Menge der zugesetzten Säure (Nummer der ccm der $\frac{1}{10}$ N. Säure)	Aziditätsintensität des Filtrates der ganzen Flüssigkeit ²⁾	Verlorene Aziditätsintensität	SiO ₂ (gefunden) gr	Al ₂ O ₃ (gefunden) gr	Al ₂ O ₃ (berechnet) gr	Verhältniszahl zwischen der Menge der gef. und berech. Tonerde.	Verhältniszahl zwischen der Menge der gef. SiO ₂ und der gef. Al ₂ O ₃ .
Okayama A''' Niigata A	C. Salzsäure A. Essigsäure							
	10 C	1.2	8.8	0.0046	0.0051	0.0021	2.40	0.80
	25 C	3.9	21.1	0.0076	0.0060	0.0067	0.90	1.20
	49 C	17.6	31.4	0.0144	0.0359	0.0303	1.20	0.40
	12 C	7.6	4.4	0.0048	0.0170	0.0150	1.20	0.30
	20 C	13.2	6.8	0.0039	0.0203	0.0227	0.90	0.20
	25 C	18.0	7.0	0.0086	0.0273	0.0309	0.90	0.30
	30 C	22.7	7.3	0.0102	0.0346	0.0390	0.90	0.30
	49 C	40.0	9.0	0.0027	0.0503	0.0690	—	0.10
	15 A	12.1	2.9	0.0020	0.0019	0.0208	—	1.00

1.) Zweite Titrationsnummer und die Aziditätsintensität bei Alkali-Zusatz

2.) Das Volumen der ganzen Flüssigkeit ist je 100 ccm. Die Menge der Tonerde und Kieselsäure wurde stets für die ganze Flüssigkeit berechnet. Aziditätsintensität ist die Nummer der ccm der $\frac{1}{10}$ N. NaOH Lösung.

Boben aus:	Menge der zugesetzten Säure (Nummer der ccm der $\frac{1}{10}$ N. Säure)	Aziditätsintensität des Filtrates der ganzen Flüssigkeit	Verlorene Aziditätsintensität	SiO ₃ (gefunden) gr	Al ₂ O ₃ (gefunden) gr	Al ₂ O ₃ (gefunden) gr	Verhältniszahl zwischen der Menge der gef.-und berech. Tonerde.	Verhältniszahl zwischen der Menge der gef. SiO ₃ und der gef. Al ₂ O ₃ .
	C= Salzsäure A= Essigsäure							
Okayama G	15 C	11.0	4.0	0.0088	0.0193	0.0189	1.00	0.50
	20 C	15.3	4.7	0.0063	0.0316	0.0263	1.20	0.20
	35 C	28.8	6.2	0.0113	0.0532	0.0495	1.10	0.20
	49 C	42.8	6.2	0.0147	0.0590	0.0936	—	0.20
	15 A	12.2	2.8	0.0026	0.0020	0.0210	0.05	1.30
Schizuoka A	11 C	8.3	2.7	0.0035	0.0235	0.0143	1.60	0.20
	39 C	34.8	4.2	0.0077	0.0488	0.0599	0.81	0.20
	59 C	53.6	5.4	0.0096	0.0509	0.0922	0.60	0.20
	79 C	71.6	7.4	0.0179	0.0556	0.1230	—	0.30
	20 A	18.0	2.0	0.0015	0.0010	0.0310	0.03	1.50
Schizuoka B	13 A	9.0	4.0	0.0018	0.0073	0.0155	0.50	0.20
	39 C	34.2	4.8	0.0083	0.0500	0.0588	0.90	0.20
	79 C	69.2	19.8	0.0109	0.0759	0.1110	—	0.10
	98 C	87.2	10.8	0.0153	0.0873	0.1500	—	0.20
	25 A	21.4	3.6	0.0026	0.0017	0.0368	0.05	1.60
Schizuoka C'	15 C	10.4	4.6	0.0066	0.0206	0.0179	1.20	0.30
	29 C	24.0	5.0	0.0092	0.0525	0.0413	1.30	0.20
	44 C	35.0	9.0	0.0117	0.0620	0.0602	1.00	0.20
	50 C	41.2	8.8	0.0176	0.0710	0.0708	1.00	0.20
	60 C	48.8	11.2	0.0196	0.0762	0.0839	—	0.20
	23 A	20.0	3.0	0.0050	0.0040	0.0344	0.10	1.00
Fukuoka A	9 C	5.6	3.4	0.0006	0.0060	0.0096	0.60	0.10
	15 A	12.5	2.5	0.0017	0.0024	0.0215	0.10	0.70

Aus obigen Resultaten ergibt sich, daß die Tonerde des Sauerbodens durch verdünnte Salzsäure leicht gelöst, durch verdünnte Essigsäure aber nur gering zersetzt wird, und daß die verlorene Azidität beim Salzsäure-Filtrat sehr groß beim Essigsäure-Filtrat aber geringer ist.

Das Verhältnis zwischen der gefundenen- und der aus der titrierten Aziditätsintensität berechneten Menge Tonerde ist beim Salzsäure-Filtrat ungefähr 1 : 1 (Wenn man jedoch eine größere Menge Säure zusetzt, wird dieses Verhältnis viel kleineres), beim Essigsäure-Filtrat aber 1 : 20 bis 1 : 10. Die Verhältniszahl zwischen der Menge der gefundenen Kieselsäure und der gefundenen Tonerde ist beim Salzsäure-Filtrat 0.2 bis 0.3, beim Essigsäure-Filtrat aber ist sie ungefähr 1.0.

Diese obige zwei Verhältniszahl bestehen auch beim Salzlösungs-Filtra-

ten des Bodens wie wir in der Tabelle in Kapitel II gezeigt haben.

Durch diese Versuchen bestätigten wir, daß der Unterschied an Tonerdegehalt, welcher in KCl- und CH_3COOK -Filtrat des zu finden ist, durch den Wirkungsgrad der freigewordenen Säuren (Salzsäure oder Essigsäure) geführt werden kann.

Wir stellten ausserdem einen Versuch an, um den Unterschied der Aziditätsintensität, welche wir durch die in Kapitel II beschriebenen Verfahren erhalten hatten, durch die oben erwähnte Wirkung der freigemachten Säuren zu beweisen. Da die Umstand, unter denen die durch Adsorption der Basen freigemachten Säuren auf dem Boden wirken, nicht erklärt werden, ist es jedoch schwierig, diese Untersuchung einwandfrei anzustellen.

Wir nahmen an, daß die Aziditätsintensität der Eiltrate des Bodens beider Salzlösungen (ClK und CH_3COOK) gleich sind, wenn die durch die Adsorption freigemachte Säure nicht auf dem Bodenbestandteilen wirkt, und verfahren wie folgt:

Wir gossen auf je 25 gr Boden je eine bestimmte Menge Wasser und dann eine bestimmte Menge Säure (Salzsäure oder Essigsäure) nach zwei Tagen, filtrierten, und titrierten wir die Aziditätsintensität:

Die Resultate sind folgendes¹⁾:

Boden aus:	Versuchsweise			Aziditätsintensität des ganzen Filtrates (Nummer der ccm der $\frac{1}{10}$ N. NaOH)	Aziditätsintensität der ganzen Volumen des Filtrates bei $\frac{1}{10}$ N. Salzlösung Behandlung
	Zugesetztes Wasser (ccm)	Zugesetztes Säure. ($\frac{1}{10}$ N.) $\text{ClH}(\text{C})\text{CH}_3\text{COOH}(\text{A})$			
Schizuoka C'	80	A	20	16.0	15.4
	80	C	20	10.0	5.8
Okayama A'''	87	A	13	10.3	10.1
	87	C	13	7.0	5.8
Kyoto B	80	A	20	15.2	15.3
	80	C	20	7.0	4.8
Mije A'	92	A	8	6.4	6.8
	92	C	8	2.0	1.4
Mije A	88	A	12	9.0	8.5
	88	C	12	3.0	2.9
Kumamoto A	73	A	27	23.5	24.2
	73	C	27	16.0	5.0?
Kumamoto C	86	A	14	10.2	10.1
	86	C	14	2.4	2.3

1.) Die Resultate wurde die ganzen Volumen der Filtrate ungerechnet.

?) Diese Azidität ist fraglich.

Hieraus geht hervor, daß der zurückgebliebene Aziditätsintensität nach Zusatz derselben Menge Säure manchmal mit dem Aziditätsintensität des Salzlösungs-Filtrates gut übereinstimmt, manchmal aber nicht.

Bei den niedrigen Aziditätsintensitäten der Salzlösungs-Filtrate findet sich meistens Übereinstimmung, bei den hohen Aziditätsintensitäten aber meistens nicht. Obgleich dieser Widerspruch natürlich ist, da die Umstand unter denen die Säure auf den Boden wirkt, dem Fall des Salzlösungs-Filtrates nicht übereinstimmt, ist aber doch noch nicht klar, ob obige Resultat unseren Nichtwissen der Umstände unter denen die Säure in der Salzlösungs-Filtrate auf den Boden wirkt, zuschreiben ist aber, ob dem Irrtum unserer Annahme, daß die Aziditätsintensitäten der Filtraten beider Salzlösungen gleich sein, wenn die freigewordene Säure nicht auf den Boden wirken würde.

Durch diesen Versuch nun kann man aber verstehen, daß es größtenteils die Wirkung der freigemachten Säure ist, die den Unterschied in den Aziditätsintensitäten beider Filtrate verursacht.

Zussammenfassung:

Wenn die Basen des Bodens durch starke Verwitterung heftig verschwinden, werden in diesem Boden kolloidale Stoffe gebildet, welche die Basen stark adsorbieren, wodurch, wenn man solchen Boden mit Salzlösung behandelt, freie Säure entsteht.

Da der Boden Tonerde (verbindung?), welche durch Salzsäure leicht zersetzt, durch Essigsäure aber nicht leicht aufgelöst wird, enthält, findet man im Filtrate der Kalium-Chlorid-Lösung des Bodens viel Tonerde, im Filtrate der kalium-Azetat-Lösung dagegen sehr wenig.

Der Unterschied des Aziditätsintensität der Filtraten des Bodens mit obigen beiden Salzlösungen wird durch mehrere Tatsache verursacht, und die Wirkung der durch Adsorption des Bodens freigewordenen Säure auf den Boden spielt dabei eine grosse wichtige Rolle. Er ist deshalb sehr zweckmässig, den Sauerboden wie Ramman meint, als einen an Basen ungesättigten Boden zu betrachten.