

VERSUCHE ZUR KLÄRUNG  
DER  
SCHUTZWIRKUNGEN  
VON  
WÄSSERIGEN HUMUSAUSZÜGEN

VON  
V. T. AALTONEN

HELSINKI 1923

VERSUCHE  
ZUR KLÄRUNG DER SCHUTZWIRKUNGEN  
VON WÄSSERIGEN HUMUSAUSZÜGEN

VON  
V. T. AALTONEN

Bekanntlich können verschiedene Einflüsse Dispersitätsveränderungen in kolloiden Systemen hervorrufen. Was besonders die Verminderung der Dispersität oder die Koagulation betrifft, so können verschiedene Energiearten, wie Licht, Wärme, Elektrizität usw. sie zu stande bringen, ferner Elektrolyte, Konzentrationsveränderungen, entgegengesetzt geladene Sole, Filtrieren usw. Auch kann die Koagulation, jedenfalls scheinbar, von sich selbst aus vorsichgehen.

Auch ist es schon lange bekannt gewesen, dass viele Stoffe die auf dieser oder jener Ursache beruhende Dispersitätsverringering eines kolloid verteilten Stoffes verhindern können. Eine solche »schützende« Eigenschaft besitzen u. a. die Eiweissstoffe, Gelatin, Tannin, Gummi arabicum, Stärke, Humusstoffe.

Vom Standpunkte der Bodenwissenschaft aus ist die Schutzwirkung der Humusstoffe von besonderer Bedeutung, weil man annimmt, dass viele Stoffe im Boden in kolloidalem Zustande sind und in Wechselwirkung mit dem Humus stehen. Daher haben auch viele Forscher diesem Umstande ihre Aufmerksamkeit zugewandt.

Schon SCHLOESING hat Beobachtungen über die Schutzwirkung des Humus auf Tone und Tonsuspensionen gemacht <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> TH. SCHLOESING, Détermination de l'argile dans la terre arable. Compt. rend. 78 (1874). 1276—9. — Zitiert nach ODÉN, Die Huminsäuren, siehe unten.

Später hat u. a. FICKENDEY einige Versuche mit alkalischen Humuslösungen angestellt<sup>1)</sup>.

EHRENBERG und PICK haben gezeigt, dass Humuslösungen u. a. auf Goldsalze schützend einwirken können<sup>2)</sup>.

Am ausführlichsten behandelt und experimentell bearbeitet wurde die Frage jedoch von ODÉN. Auch er hat festgestellt, dass Humus schützend auf Tone einwirkt und ausserdem hat er die Grösse dieser Einwirkung quantitativ bestimmt, wobei er u. a. zu folgenden Schlussergebnissen gelangte<sup>3)</sup>: »Die Schutzwirkung der Humusstoffe ist von gleicher Grössenordnung wie die anderer 'Schutzkolloide', wird aber durch die ziemlich grosse Elektrolytempfindlichkeit der Humuskolloide selbst grösseren Elektrolytkonzentrationen gegenüber begrenzt«.

Bei der Auswaschung und Podsolierung des Bodens und bei der Entstehung von Ortstein wird der festgestellten Schutzwirkung der Humusstoffe von mehreren Forschern eine wichtige Rolle zuerteilt.

Auf die Bedeutung der Humusstoffe als Schutzkolloide bei der Ortsteinbildung hat wohl zuerst EHRENBERG aufmerksam gemacht. Er erwähnt darüber u. a.<sup>4)</sup>: »Wie wir heutzutage in der Technik Tone mit geringen Wasser- und Sodamengen zu Giessschlicker verflüssigen, indem wir durch Humuszusatz für die Gegenwart der nötigen Schutzkolloide sorgen [nach SPANGENBERG], so bietet uns auch bei der Ortsteinbildung das Vorhandensein von Humuskolloiden in den versinkenden Wässern die Erklärung für das Beweglichwerden von allerlei Bodenbestandteilen,

<sup>1)</sup> E. FICKENDEY, Notiz über Schutzwirkung von Kolloiden auf Tonsuspensionen und natürliche Tonböden. Journ. f. Landw. 54 (1906). 343—8.

<sup>2)</sup> P. EHRENBERG und H. PICK, Herstellung von kolloidem Gold mit Hilfe von Humuslösungen. Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Koll. 5 (1909). 30—1.

<sup>3)</sup> SVEN ODÉN, Die Koagulation der Tone und die Schutzwirkung der Humus-säure. Journ. f. Landw. 67 (1919). 177—208.

Derselbe, Die Huminsäuren. Dresden und Leipzig, <sup>1</sup>1919, <sup>2</sup>1922. (Sonderausg. aus Kolloidchem. Beih. Bd. XI). 205.

<sup>4)</sup> PAUL EHRENBERG, Die Bodenkolloide. Dresden und Leipzig 1918. 388—9. (Auch: Verh. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, Köln, 2, I. Hälfte, 1909, S. 131 und: Koll.-Zeitschr. 3 [1908], S. 204—5.)

die sonst an ihrem Platz im Boden verharren würden». — »Die sonst zu ihrer Ausflockung genügenden Elektrolytmengen und sonstigen Bedingungen reichen eben nicht mehr dazu aus, wenn Schutzkolloidwirkungen in Betracht kommen«.

WIEGNER sagt in bezug auf dieselbe Frage u. a.<sup>1)</sup>: »Er [der ungesättigte Humus] schützt in hoher Konzentration alle möglichen Stoffe im Kolloidzustand und überhaupt in Dispersion, also die ganze Bodendispersion, vor Dispersitätsverringern, vor Koagulation, und macht die Einzelteilchen im Wasser leicht beweglich. Selbst Stoffe, die bei geringen Elektrolytmengen im Boden sofort ausflocken, wie Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd, Kieselsäure, und dadurch, sagen wir, unlöslich werden, werden durch grössere Mengen von Humus in ungesättigter Form und im Solzustand in hoher Dispersität vor der Koagulation geschützt, sie bleiben scheinbar löslich. Böden unter einer saueren Humusbedeckung sind daher vollkommen ausgelaugt und erscheinen durch Wegtransport des geschützten Eisenhydroxyds oft schneeweiss«.

So richtig diese Erklärungen auch sein dürften, so sind sie jedoch bis auf weiteres nur Arbeitshypothese. Eine experimentelle Bestätigung haben sie noch nicht gefunden. Auch dürfte es nicht mehr richtig sein die Humusstoffe in adsorptiv gesättigte und adsorptiv ungesättigte einzuteilen, wie es z. B. WIEGNER macht.

Bei meinen Untersuchungen über die Podsolierung in unseren Waldböden<sup>2)</sup> wurde meine Aufmerksamkeit auch auf die erwähnte Eigenschaft der Humusstoffe gelenkt und ich stellte behufs ihrer näheren Klärung einige Versuche an, die unten ausführlicher besprochen werden sollen.

Die ausgeführten Versuche sind übrigens mehr orientierender Natur. Ihr Hauptzweck war Klarheit darüber zu gewinnen, wie solche Versuche im Allgemeinen technisch am zweckmässigsten anzuordnen wären, wie grosse Mengen von Lösungen u. a. anzuwenden seien usw. Die Ver-

<sup>1)</sup> GEORG WIEGNER, Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung. Dresden und Leipzig 1921. 31—2.

<sup>2)</sup> Vgl. die gleichzeitig ersch. Abhandl.: Zur Kenntnis der Ausfällung des Eisens im Boden. Acta For. Fenn. 25 (1923).

öffentlichung von diesen Versuchsergebnissen hätte deshalb vorläufig noch anstehen können. Da es jedoch ungewiss ist, wann sich mir Gelegenheit dazu bieten wird, diesbezügliche Versuche fortzusetzen, und da die Resultate vielleicht auch schon in ihrer gegenwärtigen Form Anregung zum Nachdenken geben dürften, habe ich die Veröffentlichung nicht auf eine unbestimmte Zukunft aufschieben wollen.

Bei der Herstellung von Humuslösungen versuchte ich die Verhältnisse in der Natur nachzuahmen und der Humus wurde deshalb nicht, wie gewöhnlich, mit Alkalien oder Säuren, sondern mit destilliertem Wasser behandelt. Humus im Boden kommt, wie bekannt, oft mit dem Mineralboden innig vermischt, und nur in gewissen Fällen, wie als Trockentorf, schärfer begrenzt gegen den letzteren, vor. Wenn man mit solchen Wasserauszügen arbeitet, wie die jetzt in Frage stehenden sind, so spielen auch die Mineralstoffe eine Rolle und eine quantitative Bestimmung der Schutzwirkung von Humusstoffen ist natürlich nicht ausführbar. Hauptzweck der hier angestellten Versuche war jedoch, zu ergründen, ob solche Lösungen überhaupt eine Schutzwirkung ausüben und ob die Grösse der eventuell festgestellten schützenden Wirkung und der Podsolierungsgrad des Bodens in einem bestimmten Verhältniss zu einander stehen.

Die Humus- oder Bodenproben wurden an fünf verschiedenen Stellen in Deutschland, aus den schlesischen Staatsforsten, genommen<sup>1)</sup>. In den endgültigen Versuchen wurde jedoch eine Probe ausgeschlossen. Im folgenden werden die verschiedenen Proben mit I, II, III, IV bezeichnet.

Die Proben I und II wurden aus der Oberförsterei *Katholisch-Hammer* (Kr. *Trebnitz*), III und IV aus der Oberförsterei *Reinerz* (*Riesengebirge*), genommen. Die erstgenannte Oberförsterei ist mit ihren Kiefern-

<sup>1)</sup> Herrn Geh. Reg.- u. Forstrat Dr. HERRMANN (Breslau) sowie den Herren Oberförstern MICHELIS (Katholisch-Hammer) und KNIGGE (Reinerz), dank derer Hilfe und Mitwirkung mir die Anschaffung von Bodenproben ermöglicht wurde, will ich auch in diesem Zusammenhange meinen besten Dank aussprechen.

beständen ein typisches Flachlandsrevier, die letztgenannte ein Gebirgsrevier (die Höhe ü. d. M. an einigen Stellen über 1.000 m) mit Hauptholzarten Fichte, Tanne und Buche.

Probe I stammte aus einem Kiefernbestande, der unseren *Vaccinium*-Typus sehr ähnlich war. Die Pflanzendecke des Bodens war ein ununterbrochener *Hylocomium pariet.*-Teppich mit *Vaccinium vitis idaea* (7—8), *Myrtillus nigra* (2—3) und *Calluna vulgaris* (2—3). Der Bestand war vor 50 J. gesät, die Dichte betrug 0.8—0.9. — Der Boden war Sand mit ausgeprägtem Podsolprofil: Humus c. 3 cm, Bleichsand (grau gefärbt) c. 10 cm, B-Horizont c. 30 cm (bräunlich). Der Humus war von brauner Farbe, wenig verwest und lag ziemlich lose auf dem Mineralboden.

Probe II wurde nahe der ersten ebenfalls im Kiefernbestande, jedoch einem fruchtbareren Standorte, der im grossen und ganzen unseren *Oxalis-Myrtillus*-Typus entsprach, entnommen. Bezüglich der Pflanzendecke seien erwähnt: *Hyloc. prolif.* und *pariet.* (6—7), *Myrt. nigra* (7), *Vacc. vitis id.* (3—4), *Fragaria*, *Oxalis acet.* (3—4), *Majanthemum*, *Luzula* u. a. Alter des Bestandes war c. 120 J., Dichte 0.9, Kubikinhalte 400—450 m<sup>3</sup>. — Die Podsolierung war nicht so ausgeprägt wie im ersten Bestande, jedoch leicht festzustellen: Humus c. 2.5 cm, Bleichsand 15 cm, B-Horizont 20 cm.

Probe III. — Der Standort war augenscheinlich noch besser als an der vorigen Stelle. Der Boden war von einer dünnen Moosschicht bedeckt; *Oxalis*, *Pteris*, *Anemone* u. a. »anspruchsvolle« Pflanzen waren ziemlich reichlich vorhanden. Der Bestand war ein stattlicher, dichter Fichtenbestand, Alter c. 50 J., Kubikinhalte c. 300 m<sup>3</sup>. — Der Boden war sandiger Lehm ohne sichtbare Podsolierung. Die Humusschicht war sehr dünn und der obere Teil des Mineralbodens durch den Humus schwärzlich gefärbt. — Die Höhe ü. d. M. betrug c. 660 m.

Probe IV stammte aus einem Hochmoor her (übrigens einzig in seiner Art in ganz Schlesien). Die obersten Schichten waren aus wenig verwestem Sphagnumtorf gebildet. — Hie und da wuchsen auf dem Moore Krummholzkiefern nebst *Calluna* in Hügeln. — Die Höhe ü. d. M. betrug c. 750 m.

Jede Probe wurde immer einer Fläche von c.  $20 \times 20 \text{ m}^2$ , an 5–6 verschiedenen Stellen, entnommen und die verschiedenen Teile wurden gründlich mit einander vermengt. Sie waren natürlich aus, zum Teil mehr, zum Teil weniger zersetzten Pflanzenresten zusammengesetzt und in Waldböden folgte immer auch etwas vom Mineralboden mit. Von den ursprünglich 15–20 kg wiegenden Proben wurden von I 5 kg und von II–IV 10 kg in Glasballons mit 50 l Wasser vermischt<sup>1)</sup>. Nachdem die Lösungen so vermengt und manchmal geschüttelt c. 2 Monaten gestanden hatten, wurden sie durch Filtrierpapier filtriert.

In den Auszügen wurden  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$  und Alkalien (als Kloride) nach gewöhnlichen Methoden bestimmt. Der Humusgehalt wurde nach GRANDÉAU bestimmt. Die Analysenergebnisse waren folgende (in %):

	I	II	III	IV
$\text{SiO}_2$	0.0012	0.0013	0.0035	0.0004
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Spur	0.0008	0.0025	Spur
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.0008	0.0008	0.0013	»
$\text{CaO}$	0.0019	0.0029	0.0022	0.0009
$\text{SO}_3$	0.0013	0.0015	0.0018	0.0013
Alk.	0.0039	0.0054	0.0024	0.0029
Humus	0.0047	0.0062	0.0070	0.0014

In bezug auf die Farbe waren die Extrakte I–III dunkelbraun (I die hellste) und IV gelblich, alle in einer Schicht von 8 cm Dicke beurteilt.

Der Trockenrückstand von 1 l war (nach 2 Stunden bei  $110^\circ \text{C}$ ):

	I	II	III	IV
g	0.5770	0.6880	0.6824	0.1248

und der Glühverlust (mit Ammoniumkarbon. behandelt und 5 Stunden bei  $150^\circ \text{C}$  getrocknet):

	I	II	III	IV
g	0.4950	0.5652	0.3444	0.0356

<sup>1)</sup> Der Wassergehalt der Proben war: I 42.5 %, II 41.9 %, III 52.1 %, IV 74.5 %.

Ausserdem wurde noch die H-Ionenkonzentration mittels der sogen. Dauerpräparate von MICHAELIS<sup>1)</sup> bestimmt und betrug sie:

I	II	III	IV
5.1	6.0	6.3	6.5

Zur Prüfung der Schutzwirkungen von verschiedenen Auszügen wurden dann folgende Versuche angestellt.

### Ausflockungsversuche

In diesen Versuchen wurden nur Eisenhydroxydsol und Kalkwasser angewandt.

Eisensol wurde hergestellt indem man frische  $\text{FeCl}_3$ -Lösung in kochendes Wasser goss und die Mischung einige Minuten kochen liess. Dann wurde das Sol während etwa einer Woche in ZSIGMONDYSchem Sterndialysator durch zwei Pergamentpapiere dialysiert. Sein Gehalt nach dem Dialysieren war: Fe 0.0575 %, Cl 0.0185 %. — Kalkwasser wurde wie gewöhnlich aus Ätzkalk (»pro analysi«) zubereitet; sein Gehalt an Ca war 0.0376 %. Bei der Ausführung der Versuche schüttelte man die Gläser immer möglichst gleichmässig und war überhaupt bemüht, auf so gleiche Weise wie möglich zu verfahren. Der Flockungsgrad wurde durch Besichtigung der gegen Tageslicht gehaltenen Gläser gleich, nach 15 und nach 30 Minuten bestimmt. In einigen Fällen geschah die Vergleichung der Röhren mit einander mittels Komparator. Bei der Bestimmung des Flockungsgrades wurden drei Stufen angewandt: schwache Trübung, schwache Ausflockung (ohne Bodensatz) und volle Ausflockung (mit Bodensatz). Weiter unten sind sie mit ○ ● ● bezeichnet. — Alle Flüssigkeiten wurden mit einer in 0.1 cm geteilten Pipette gemessen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B.: ABDERHALDEN's Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil A, Lief. 77. Ss. 487.

<sup>2)</sup> Alle Konzentrationsangaben sind Mittelwerte von 2(–3) Bestimmungen.

Die ersten Versuche wurden mit Eisensol und Humusauszügen vorgenommen. Damit das Volumen gleich bliebe, wurde dem Sol (5 ccm) zuerst die nötige Menge Wasser und darauf verschiedene Mengen von den Humusauszügen beigefügt. Die Ergebnisse sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt.

N:o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Eisensol ccm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Humusl. "	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
Wasser "	3.8	3.6	3.4	3.2	3.0	2.8	2.6	2.4	2.2	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	—
Humus I																				
Gleich . . . .	—	—	—	○	○	◐	◑	◒	◓	◔	◕	◖	◗	◘	◙	◚	◛	◜	◝	◞
Nach 15 Min.	—	—	—	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	—	—	—	—	—
" 30 "	—	—	—	●	●	●	●	●	●	●	●	●	◐	○	○	—	—	—	—	—
Humus II																				
Gleich . . . .	—	—	—	○	◐	◑	◒	◓	◔	◕	◖	◗	◘	◙	◚	◛	◜	◝	◞	◟
Nach 15 Min.	—	—	—	◐	●	●	●	●	●	●	●	●	◐	○	—	—	—	—	—	—
" 30 "	—	—	—	●	●	●	●	●	●	●	●	●	◐	○	—	—	—	—	—	—
Humus III																				
Gleich . . . .	—	—	—	○	◐	◑	◒	◓	◔	◕	◖	◗	◘	◙	◚	◛	◜	◝	◞	◟
Nach 15 Min.	—	—	○	○	◐	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○
" 30 "	—	—	○	○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○
Humus IV																				
Gleich . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach 15 Min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 30 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Welche Einwirkung grössere Mengen von Auszügen III und IV ausüben, geht aus folgenden Versuchen hervor.

N:o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Eisensol ccm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Humusl. "	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8
Wasser "	3.8	3.6	3.4	3.2	3.0	2.8	2.6	2.4	2.2	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	—
Humus III																				
Gleich . . . .	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach 15 Min.	●	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 30 "	●	◐	◑	◒	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Humus IV																				
Gleich . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Nach 15 Min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○	○	○	○	○	◐	◑	◒	◓	◔
" 30 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	◐	◑	◒	◓	◔	◕	◖	◗	◘	◙
Humus IV																				
N:o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Eisensol ccm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Humusl. "	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8	7.0	7.2	7.4	7.6	7.8	8.0	8.2	8.4	8.6	8.8	9.0	9.2	9.4	9.6	9.8
Wasser "	4.0	3.8	3.6	3.4	3.2	3.0	2.8	2.6	2.4	2.2	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2
Gleich . . . .	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Nach 15 Min.	◐	◑	◒	◓	◔	◕	◖	◗	◘	◙	◚	◛	◜	◝	◞	◟	◠	◡	◢	◣
" 30 "	◐	◑	◒	◓	◔	◕	◖	◗	◘	◙	◚	◛	◜	◝	◞	◟	◠	◡	◢	◣

Wie aus diesen Zusammenstellungen erhellt, wird das Eisensol durch die Humuslösungen zwischen bestimmten Grenzen ausgeflockt, eine Tatsache, die schon auch AARNIO<sup>1)</sup> feststellte.

Verschiedene Humusauszüge reagieren jedoch nicht auf gleiche Weise.

<sup>1)</sup> B. AARNIO, Über die Ausfällung des Eisenoxyds und der Tonerde in finnländischen Sand- und Grusböden. Diss. Helsinki 1915.

Wenn man die Ausflockungsgrade z. B. nach 15 Minuten mit einander vergleicht, so besteht zwischen I und II kaum ein Unterschied soweit man nur die Flüssigkeitsmengen berücksichtigt; die zur Flockung erforderliche Menge ist in beiden Fällen 0.8—2.8(—3.0) ccm. Bei dem Auszug III sind die Flockungsgrenzen 0.6—3.6(—4.0) ccm; bei IV ist die untere Grenze erst bei 5.0 ccm und die Flockung setzt sich jedenfalls bis zu 10 ccm fort.

Auf Grund der Analysen von den aus Waldhumus hergestellten Auszügen hatte I den kleinsten, II einen etwas grösseren und III den grössten Elektrolyt- und Humusgehalt. Was nun die Lösungsmengen betrifft, so werden die Auszüge I und II innerhalb der gleichen Grenzen ausgeflockt und der festgestellte, allerdings ziemlich kleine Unterschied zwischen ihren Zusammensetzungen scheint also keinen Einfluss auszuüben. Auch ist die untere Grenze für den Auszug III beinahe dieselbe wie für I und II, obgleich der Elektrolyt- und Humusgehalt der erstgenannten Lösung grösser als der der letzteren ist, die obere Grenze dagegen viel höher als bei I und II, Erscheinungen, die schwer zu erklären sein dürften. Die im Verhältnis zu den anderen völlig abweichende Einwirkung des Auszugs IV dagegen dürfte durch seinen geringeren Gehalt an Humus und Elektrolyte ihre Erklärung finden.

Inwiefern man durch Veränderung (Vergrösserung) der Eisensol- und Humuslösungsmengen noch weitere Flockungszonen feststellen könnte, wurde in diesem Zusammenhange nicht weiter nachgeprüft.

Folgende Versuche wurden zur Klärung der Einwirkung von Ca auf Eisensol und des Einflusses von Humuslösungen auf diesen Vorgang ausgeführt.

N:o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Eisensol ccm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Ca-Wass. "	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Wasser "	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	—	5.9	5.8	5.7	5.6	5.5	5.4	5.3	5.2	5.1	5.0
Gleich . . . .	—	—	○	●	●	●	●	●	●	●	—	—	○	●	●	●	●	●	●	●
Nach 15 Min.	—	—	○	●	●	●	●	●	●	●	—	—	○	●	●	●	●	●	●	●
" 30 "	—	—	●	●	●	●	●	●	●	●	—	—	●	●	●	●	●	●	●	●

Was also die Einwirkung von Ca allein betrifft, so zeigen die Ergebnisse, dass zur Ausflockung von 5 ccm Eisensol (= 0.0029 g Fe) schon 0.3 ccm Kalkwasser (= 0.0001 Ca) ausreichte.

Die Einwirkung von Humusauszügen auf den Flockungsvorgang geht aus folgenden Zusammenstellungen hervor.

N:o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Eisensol ccm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Ca-Wass. "	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Humusl. "	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8
Wasser "	3.8	3.6	3.4	3.2	3.0	2.8	2.6	2.4	2.2	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	—
Humus I																				
Gleich . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach 15 Min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 30 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Humus II																				
Gleich . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach 15 Min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 30 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Humus III																				
Gleich . . . .	●	●	●	●	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach 15 Min.	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 30 "	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—

Humus IV

N:o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Eisensol ccm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Ca-Wass. "	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Humusl. "	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
Wasser "	3.8	3.6	3.4	3.2	3.0	2.8	2.6	2.4	2.2	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	—
Gleich . . . .	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Nach 15 Min.	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
" 30 "	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●

(Aus den Lösungen I und II konnte man selbstverständlich nur grössere Mengen als 3—4 ccm anwenden und aus der Lösung IV höchstens 5 ccm.)

3.0—6.8 ccm von den Auszügen I und II genügen also zur völligen Unterdrückung der Ausflockung. Bei dem Auszüge III beruht die Ausflockung auf dem Auszuge selbst und seine Einwirkung macht sich jetzt also einigermassen weiter geltend als in den ersten Versuchen; erst bei 4.2—4.4 ccm scheint die schützende Wirkung zu beginnen. Der Auszug IV wiederum hat keine Schutzwirkung ausgeübt.

In bezug auf die Auszüge I—III kann man also im Allgemeinen sagen, dass ihre schützende Wirkung auf Eisensol erst beginnt, nachdem sie nicht mehr fällend einwirken, dies natürlich nur zwischen den Grenzen der hier angewandten Flüssigkeitsmengen. Welche Einwirkung kleinere Mengen von Humuslösungen — unter 0.6—0.8 ccm — gehabt hätten, wurde nicht geprüft, jedoch ist es sehr wahrscheinlich, dass so geringe Mengen nicht schützend einwirken können.

Wenn man die Humus- und Elektrolytgehalte der Lösungen I—III mit ihren Schutzwirkungen vergleicht, so hat der Auszug I die grösste, II eine etwas kleinere und III die geringste Einwirkung. Bezüglich des Podsolierungsgrades an verschiedenen Stellen war die Ordnung dieselbe — wenn man die Dicke und Farbe der Bleicherdeschicht hier als massgebend betrachtet. Man könnte demnach diese zwei Tatsachen neben einander stellen und als festgestellt ansehen, dass je stärker oder schwächer die Podsolierung um so grösser oder kleiner auch die Schutz-

wirkung des Humus an der betreffenden Stelle. Es dürfte jedoch vorläufig noch zu gewagt sein, aus den jetzt gemachten anspruchlosen Versuchen so weitgehende Schlüsse zu ziehen, besonders da es sich bei ihnen nur um Eisen und Kalk handelt. — Übrigens sei auch darauf aufmerksam gemacht, dass in bezug auf die Grösse der H-ionenkonzentration die Lösung I in erster Reihe kam, und die anderen in der Ordnung II, III, IV folgten.

Vorübergehend seien hier auch einige vorbereitende Versuche erwähnt, deren Zweck die Bestimmung von sog. Rubinzahlen war. Die Lösungen wurden in Kochflaschen, unter Anwendung von ungefähr gleich grossen Mengen Humus und c 200 ccm Wasser zubereitet. Sie wurden während 2 Monate einige Male geschüttelt und dann filtriert, aber nicht analysiert. Die Lösungen I—III waren dunkelbraun, IV gelblich. In den Versuchen wandte man n 0.25 KCl (5 ccm), 0.1 prozentige Kongorubinlösung (0.5 ccm) und 4, 6, 8 ccm von den Humuslösungen an. Die Farbenvergleiche geschah mittels Komparator.

Eine quantitative Bestimmung der Schutzwirkung erwies sich jedoch besonders für die Lösungen I und II als schwierig, da es ihrer so grosser Mengen bedurfte, dass die Feststellung der Farbenveränderungen unsicher wurde. Jedenfalls verhinderten schon 4 ccm der Lösung IV die betreffende Veränderung; 10 ccm der Lösung I hatten noch keine Einwirkung. Von dem Auszug III genügten schon 6—7 ccm, von II erst 10—12 ccm. Hinsichtlich der Schutzwirkung bei der Ausfällung von Eisensol durch Kalk war die Reihenfolge der Lösungen dieselbe wie in den Kongorubinversuchen.

### Versuche in Glasröhren

Neben den Ausflockungsversuchen wurden auch noch einige Experimente in grösseren, mit Glassand angefüllten Glasröhren angestellt.

Die Röhren, im ganzen 15, waren aus Jenaer Fiolase-Glas, Durchmesser 40 mm, Länge 70 cm. Das Ausrinnen des Sandes wurde durch mit Kupferdraht gefüllte Trichter verhindert.

Zuerst wurden in fünf Röhren 250 ccm Kalkwasser (= 0.0940 g Ca) und in fünf Röhren 400 ccm Eisensol (= 0.2300 g Fe) gegossen. In den Röhren verblieben folgende Mengen von Ca und Fe:

N:r	1	2	8	9	10
Ca g	0.0510	0.0566	0.0668	0.0531	0.0485
N:r	11	12	13	14	15
Fe g	0.2261	0.2250	0.2234	0.2212	0.2229

In die Röhren 1, 2, 8, 9, 10 fügte man dann 400 ccm Eisensol hinzu; (davon kamen aus der Röhre N:r 8 0.0011 g Fe durch). Die betreffenden Röhren enthielten also folgende Ca- und Fe-Mengen:

N:r	1	2	8	9	10
Ca g	0.0510	0.0566	0.0668	0.0531	0.0485
Fe g	0.2300	0.2300	0.2289	0.2300	0.2300

In die Röhren 3, 4, 5, 6, 7 wurde nur Kalkwasser, 250 ccm in jede gegossen.

Von den Röhren 3, 4, 5, 6, 7, die also nur Ca enthielten, wurde N:r 3 mit destilliertem Wasser (5 l) und die anderen so wie früher mit den Humuslösungen: I (N:r 4), II (N:r 5), III (N:r 6); IV (N:r 7) behandelt.

Von Ca kam mit Wasser 0.0148 g durch und mit verschiedenen Humusauszügen (auf 1 l):

N:r	I	II	III	IV
g	0.0178	0.0128	0.0218	0.0204

und es scheint also, dass in diesem Falle mehr Ca mit den Humuslösungen als mit Wasser gekommen wäre.

Von den Röhren 11, 12, 13, 14, 15 (nur mit Eisensol) wurden 11 mit Wasser, die anderen mit den Humuslösungen: I (N:r 12), II (N:r 13), III (N:r 14), IV (N:r 15) behandelt.

Mit Wasser kamen 0.0017 g Fe durch; mit den Humusauszügen kam nichts durch und von dem ursprünglichen Eisen verblieb in den Röhren:

N:r	I	II	III	IV
g	alles	0.0020	—	—

oder eigentlich nur das der Lösung I.

In diesen Versuchen wanderte also das Eisen, wenn auch in geringer Menge, mit dem Wasser, während in den Humusauszügen auch deren eigenes Eisen zum Teil verloren ging.

Durch die Röhre 1 wurde jetzt 5 l destilliertes Wasser, durch die Röhren 2, 8, 9, 10 5 l von Humusauszügen I, II, III und IV gegossen. (Die Humuslösungen wurden natürlich zuerst durch reinen Sand gegossen und ihre Fe- und Ca-Gehalt bestimmt.)

Mit dem Wasser kamen durch die Röhre pr 1 l 0.0020 g Fe und 0.0131 g Ca, mit den Humusauszügen wiederum folgende Mengen:

N:r	I		II		III		IV	
	Ca	Fe	Ca	Fe	Ca	Fe	Ca	Fe
g	0.0036	—	0.0074	—	—	—	0.0212	—

Der ursprüngliche Kalkgehalt der Lösung III nahm 0.0008 g ab. Kein Eisen kam mit den Humuslösungen durch; umgekehrt war ihr Fe-Gehalt vermindert (immer auf 1 l gerechnet):

N:r	I	II	III	IV
g	—	0.0104	0.0032	0.0024

also ziemlich kleine Mengen, die, wenn man die unvermeidlichen Analysenfehler in Betracht zieht, nicht viel bedeuten. Abweichend gross war in diesen Versuchen die mit der Lösung IV durchgekommene Menge von Ca (0.0212 g).

Hinsichtlich der Einwirkung von Humuslösungen dürfte man also sagen, dass im Allgemeinen mit ihnen durch die Röhren weniger Ca und Fe als mit Wasser gekommen ist.

Bezüglich der Verteilung des Eisens im Sande wurde es augenscheinlich sowohl in den kalkhaltigen wie in den kalkfreien Röhren ungefähr auf derselben bestimmten Höhe zum grössten Teil ausgeflockt<sup>1)</sup>.

Eine Zusammenfassung dieser Versuche ergibt also, dass  
*aus den nur Ca enthaltenden Röhren mit den Humuslösungen etwas mehr Ca als mit Wasser durchzugehen schien,*

*aus den nur Fe enthaltenden Röhren mit Wasser ein Teil vom Fe ausgewaschen wurde, die Humuslösungen zum Teil dagegen auch ihr eignes Fe verloren,*

<sup>1)</sup> Vgl. die auf S. 5 genannte Abhandl. von mir.

*aus den Fe und Ca enthaltenden Röhren mit dem Wasser Fe kaum, Ca reichlicher durchkam, die Humuslösungen aber auch ein Teil von ihrem eignen Eisen verloren,*

*sich über die eventuellen speziellen Eigenschaften der verschiedenen Humuslösungen nichts feststellen lässt.*

Ich will jedoch auf Grund der jetzt ausgeführten Versuche noch nicht bestimmte Schlussfolgerungen ziehen hinsichtlich der entsprechenden Vorgänge im Boden. Dazu sind die Versuche unzureichend. Es ist zu berücksichtigen, dass die in Versuchen angewandten Fe- und Ca-Mengen sowie die Mengen von Wasser und Humuslösungen relativ klein waren und sich daher die unvermeidlichen Analysenfehler bei den Resultaten verhältnismässig stark geltend machen. Zudem wären mehrere Parallelversuche nötig gewesen; jetzt stützt sich das die Einwirkung vom Wasser und von Humuslösungen betreffende Resultat nur auf einen Versuch in jeder Serie (Röhren mit Ca, mit Fe, mit Ca und Fe, mit Humuslösungen), und die verschiedenen Humuslösungen, die, wie aus den Ausflockungsversuchen hervorging, nicht gleichartig waren, sind alle zusammen behandelt worden. — Der Verfasser hofft jedoch, dass man mit derartigen Versuchen auf Grund der jetzt gewonnenen Erfahrungen und ausserdem durch Untersuchungen über die Verteilung von verschiedenen Stoffen in verschiedenen Höhen in Röhren auch die Kenntnisse vom Podsolierungsvorgang im Boden einigermaßen wird erweitern können.

---

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. EHRENBURG, in dessen Institut (an der Schlesischen Friedrich-Wilhelms Universität zu Breslau) die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für seine liebenswürdige Hilfe zu danken, desgleichen der Assistentin des Instituts Fräulein CHARLOTTE PFOTENHAUER, die die Eisen- und Kalkbestimmungen ausführte. — Im Übrigen verweise ich auf das Vorwort in meiner gleichzeitig erscheinenden Abhandlung: Über die räumliche Ordnung der Pflanzen etc. Acta For. Fenn. 25 (1923).