Einiges über Bodenacidität.

von P. MEDINGER.

Acidität und Alkalinität sind seit langem schon als wichtige Faktoren in fast allen Gebieten der menschlichen Betätigung erkannt worden. So ist man auch schon frühzeitig zur Überzeugung gekommen, daß die Reaktion des Bodens, d. h. seine saure oder alkalische Natur, von großem Einfluß auf das Wachsen und Gedeihen der Pflanzen sein kann. — Man sprach erst von kalkfreundlichen und kalkfeindlichen Pflanzen, je nachdem sie vorzugsweise auf kalkreichen oder kalkarmen Böden gefunden wurden; man unterschied zwischen Sauergräsern und Süßgräsern, von denen die ersteren hauptsächlich auf nassen, sauren Böden gedeihen, im Gegenteil zu letzteren, die trockenen, durchlüfteten Boden vorziehen.

Die Unterscheidung zwischen den Ansprüchen der verschiedenen Pflanzen in Bezug auf die Reaktion des Bodens war aber nur eine sehr grobe, und mußte es sein, da es an einem genauen Verfahren zur Bestimmung der Acidität des Bodens fehlte. Und so war es auch in vielen andern Gebieten, bis man in den letzten Jahren das Wesen der Acidität genauer kennen lernte, und es dadurch möglich wurde, einen genauen, bestimmbaren Maßstab für die Acidität zu schaffen. Und diesen Maßstab haben wir heute im Wasserstoffexponenten «pH», der ja heute in allen Gebieten der Forschung eine erste Rolle spielt.

Was ist pH?

Seit Arrhenius wissen wir, daß die Säuren, Alkalien und Salze, deren wässerige Lösungen den elektrischen Strom leiten, in diesen Lösungen «elektrolytisch dissoziiert» sind. Das heißt ihre Molekule zerfallen in wässeriger Lösung zum mehr oder minder großen Teil in positiv geladene Kationen und negativ geladene Anionen. Und diese Ionen sind es eben, durch deren Wanderung die Stromleitung in Flüssigkeiten bewirkt wird. Bei den Salzen wird das Kation durch das oder die Metallatome des Moleküls gebildet. Der Säurerest bildet dann das Anion. Für die Säuren ist typisch, daß sie alle ein, zwei etc. (je nach ihrer Wertigkeit) Wasserstoffatome als Kationen abspalten. Und in diesen Wasserstoffionen hat man die Träger der typischen Eigenschaften der Säuren, der saueren Lösungen erkannt. Je stärker die Konzentration der Wasserstoffionen einer Lösung, desto stärker sauer ist die Lösung. Als Maß für die Acidität einer Lösung hätten wir also ihre Wasserstoffionenkonzentration.

Als Träger der typischen Eigenschaften der Alkalien hat man die Hydroxylionen OH erkannt. Je alkalischer eine Lösung, desto

stärker ihre Konzentration an Hydroxylionen. Das «je alkalischer» heißt aber auch «je weniger sauer» und, nach obigem «je geringer die Wasserstoffionenkonzentration». Es besteht eben zwischen den Konzentrationen der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen ein gewisses Verhältnis, das sie von einander abhängig macht. Die chemische Verbindung dieser beiden Ionen H^+ und OH^- haben wir im Wasser HOH oder H_2O. Das Wasser ist nur in sehr geringem Grade elektrolytisch dissoziiert nach der Gleichung $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$.

Nun ist das Produkt der H und der OH-Ionenkonzentration eine Konstante: 0,64. 10^{-14}. Das bedeutet, daß in reinem Wasser nicht mehr als $0{,}8.\ 10^{-7}$ gr Wasserstoffionen und nicht mehr als dieselbe Zahl Equivalente Hydroxylionen vorhanden sein können. In reinem (neutralem) Wasser gibt es also nur $\frac{8}{100\,000\,000}$ gr. Wasserstoffionen im Liter. Das scheint außerordentlich wenig, und doch enthält ein Tropfen dieses Wassers immer noch 31 000 Milliarden Wasserstoffionen und ebensoviel Hydroxylionen. *)

*) Unter «Konzentration» eines Ions versteht man die in einem Liter Flüssigkeit gelöste Menge dieses Ions, ausgedrückt in Grammequivalenten als Einheit. Für das Wasserstoffion mit seinem Equivalentgewicht 1 bedeutet also z. B. die Konzentration 1 ein Gramm Wasserstoffionen pro Liter.

Das Hydroxylion OH besteht seiner Formel nach aus einem Atom Sauerstoff (O) mit dem Atomgewicht 16 und einem Atom Wasserstoff mit dem Atomgewicht 1. Sein Equivalentgewicht beträgt demnach 16 + 1 = 17. Eine Hydroxylionenkonzentration = 1 bedeutet also 17 gr Hydroxylionen pro Liter.

Diese Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen in gebräuchlichen Flüssigkeiten sind stets sehr klein und erreichen praktisch nie die Einheit. Eine bekannte saure Flüssigkeit, der Speiseessig z. B., hat eine Wasserstoffionenkonzentration von rund $\frac{5}{1000}$ und seine Hydroxylionenkonzentration ist $\frac{2}{10\,000\,000\,000}$.

In der Mathematik schreibt man statt $\frac{1}{10}$ bekanntlich 10^{-1}, statt $\frac{3}{10\,000}$ schreibt man 3.10^{-4} usw.

Und so schreiben wir denn auch obige Konzentration der Wasserstoff- und der Hydroxylionen des Essigs 5.10^{-3} resp. 2.10^{-10}.

Die oben erwähnte Dissoziationskonstante des Wassers $0{,}64 . 10^{-14}$ bestimmt nun die Abhängigkeit der Konzentrationen der Wasserstoff- und der Hydroxylionen voneinander, und zwar in der Weise, daß nach ihr in keiner Lösung, so sauer oder so alkalisch sie auch sein mag, das Produkt dieser beiden Konzentrationen diesen Wert $0{,}64 . 10^{-14}$ übersteigen kann. Die sauerste Flüssigkeit enthält immer noch Hydroxylionen wie die alkalischste Lösung immer noch Wasserstoffionen enthalten muß. In einer sauren Flüssigkeit überwiegt die Konzentration der Wasserstoffionen, und je stärker sie überwiegt, desto saurer ist die Lösung. Sind die Hydroxylionen im Überschuß, so ist die Flüssigkeit alkalisch. Bezeichnen wir, zur Vermeidung der langen Namen, die Wasserstoffionenkonzentration mit [H] und die Hydroxylionenkonzentration mit [OH], so sagen wir:

Eine Flüssigkeit ist neutral, wenn in ihr [H] und [OH] gleich sind und beide den Wert $0{,}8 . 10^{-7}$ haben (oder rund 10^{-7}).

Eine Lösung ist sauer, wenn $[H] > 10^{-7}$

Sie ist alkalisch, wenn $[H] < 10^{-7}$

Und zur genauen Bezeichnung der Stärke der Acidität eines Milieus genügt die Angabe seiner Wasserstoffioenkonzentration [H].

Die Reaktion der in den verschiedenen Gebieten praktisch vorkommenden Flüssigkeiten und Medien bewegt sich im allgemeinen zwischen $[H] \doteq 10^{-2}$ (sehr sauer) und $[H] = 10^{-10}$ (stark alkalisch) Da diese Art der Bezeichnung mit den negativen Exponenten unbequem, und für die graphische Darstellung geradezu unbrauchbar ist, hat man nach Soerensen's Vorschlag den Logarithmus dieser Werte (unter Weglassung des Minuszeichens) eingeführt. Also statt 10^{-8} sagt man einfach 8, statt 10^{-6} sagt man 6, statt $4{,}3 . 10^{-3}$ sagt man 2,366 $(-3+\log. 4{,}3)$ usw.

Diese Zahlen nennt man pH (Wasserstoffexponent). Etwas unbequem ist dabei, daß das als Maßstab für die Acidität dienende pH mit steigender Acidität kleiner wird und umgekehrt, also im umgekehrten Verhältnis zu der zu messenden Größe variiert. Aber man gewöhnt sich schließlich leicht daran.

Also: $pH = 7$ ist neutral, $pH = 8$ ist schwach alkalisch, $pH = 6$ ist schwach sauer, $pH = 3$ ist stark sauer, u. s. w.

Weiteres über dieses Thema wolle man nachlesen in der im Jahre 1922 in unserer Zeitschrift erschienenen Arbeit «La Con-

centration des Ions d'Hydrogène», die Interessenten eventuell beim Verfasser gratis zur Verfügung steht.

Zur Bestimmung der Acidität eines Bodens bedarf es also der Messung seines pH.

Früher begnügte man sich damit, daß man auf den angefeuchteten Boden einen Streifen Lakmuspapier drückte und aus der beobachteten Verfärbung Schlüsse auf die Reaktion des Bodens zog. Diese Schätzung war natürlich bei der geringen Empfindlichkeit des Lackmuspapieres eine sehr grobe.

Dann hat Christensen das Wachstum eines stickstoffbindenden Bakteriums, des Azobakter, als Maßstab für die Reaktion des Bodens eingeführt. Es ist dies ein Bakterium, das in Böden überall vorkommt, und die Fähigkeit besitzt, den Stickstoff der Luft zu binden und in Eiweiß umzuwandeln. Es gedeiht nur in neutralen und schwach alkalischen Böden, bei pH-Werten unter 6 wächst es nicht mehr und das Optimum für sein Wachstum ist bereits mit pH = 6,8 erreicht. Ein Hauptmangel dieses Verfahrens liegt also in seinem sehr geringen pH-Meßbereich.

Comber hat dann den Gehalt des Bodens an Ferrieisen zur Bestimmung der Acidität des Bodens herangezogen. Eisen oxydiert sich in feuchtem Boden rasch, und die gebildeten Ferrisalze machen infolge hydrolytischer Spaltung den Boden sauer. Hierauf werden wir noch zurückkommen. Das Verfahren von Comber ist nur bei humusarmen Böden brauchbar, deren Säuregehalt hauptsächlich in obiger Weise durch Eisensalze hervorgerufen ist. Es wird auch heute kaum mehr verwendet.

Die einzig richtige Methode ist die Bestimmung des pH eines wässerigen Auszuges des Bodens. Auf diese Weise erfährt man die aktuelle oder die aktive Acidität. Sie stellt die für das Pflanzenwachstum gefährlichste Acidität dar. Für jede Pflanze besteht ein mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Optimum, Minimum und Maximum des pH.

Das pH des Bodens variiert zwischen den äußersten Grenzen 2 — 12, praktisch gesprochen aber zwischen 4 — 8, meist zwischen 6,5 und 7,5.

Wir haben es also bei Kulturböden mit sehr schwachen Wasserstoffionenkonzentrationen zu tun, und man kann, nach Christensen, sich nur schwer vorstellen, daß diese schwachen Variationen eine direkte Giftwirkung ausüben könnten. Es müssen außer den freien, durch pH bestimmbaren Wasserstoffionen noch andere Faktoren vorhanden sein, die für die Schädigung des Pflanzenwachstums in Frage kommen, und als solche hat man in letzter Zeit die

tonerdehaltigen kolloidalen Silikate des Bodens erkannt. Diese entstehen durch Verwitterung von Glimmer, Feldspath, u. s. w.

Es hat sich gezeigt, daß, falls in diesen Silikaten das Verhältnis: 1 Molekul Tonerde: 1 Molekul Base: mindestens 3 Molekule Kieselsäure besteht, der Boden eine annähernd neutrale Reaktion aufweist.

Alle als sehr fruchtbar bekannten Böden zeigen dieses Verhältnis. Wenn es gestört wird, z. B. durch Verlust von Basen, leidet das Wachstum der Pflanzen. Durch Auswaschen (Regen) kann ein Teil der wasserlöslichen Basen verloren gehen, wodurch der Boden saurer wird. So hat man seit langem festgestellt, daß in Gegenden mit mehr als 50 cm. Regen der Boden die Tendenz zeigt sauer zu werden. Im Allgemeinen sind höher gelegene Böden meist saurer als tiefgelegene. So sind auch die sonst sehr sauren Torfmoraste gar nicht sauer, wenn sie am Fuße von kalkreichen Abhängen liegen.

Die durch das Verhältnis von Kieselsäure zu Basen, zu Tonerde bedingte Acidität des Bodens ist insofern keine Acidität im gewöhnlichen Sinne, als sie sich nicht direkt durch Bildung entsprechender freier Wasserstoffionen bekundet. Man bezeichnet sie deshalb als potentielle Acidität.

In welcher Weise wirkt sie schädigend? — Ganssen erklärt dies folgendermaßen: Die mit Basen gesättigten Silikate geben an Wasser, also indirekt an die Pflanzen leicht Basen ab, während die sauren Silikate die noch vorhandenen Basen hartnäckig festhalten. Da aber diese Basen (Kalium, Natrium ,Kalk und Magnesium) unentbehrliche Nährstoffe für die Pflanzen darstellen, müssen diese dann unter Nährstoffmangel leiden, was denn auch experimentell festgestellt wurde.

Der Mangel des Bodens an Basen (saurer Boden) ist u. a. auch bei der Phosphordüngung sehr schädlich. Bei Mangel an Basen (Kalk) bilden sich dann vorwiegend die schwer löslichen Aluminium- und Eisenphosphate, und der Phosphor wird den Pflanzen fast vollständig entzogen. In neutralen Böden hingegen bildet sich reichlich sekundäres und tertiäres Calciumphosphat in sehr feiner Verteilung, das von den Pflanzen leicht assimiliert wird.

Ein Maß für den Sättigungszustand der Bodensilikate (potentielle Acidität) hat man in dem Chlorkaliausschüttelungsverfahren. Schüttelt man nämlich einen ungesättigten, sauren Boden mit einer Neutralsalzlösung (z. B. Chlorkalilösung) so nimmt das Filtrat eine saure Reaktion an, und die gebildete Säure kann mit Lauge titriert werden.

Außer der aktuellen und der potentiellen Acidität spricht man noch von einer «hydrolytischen» Acidität, die man durch Ausschüttelung mit Natriumacetat-Lösung bestimmt. Sie ist praktisch ohne Bedeutung.

Am wichtigsten ist und bleibt die Bestimmung der aktuellen Acidität, des pH des Bodens. Denn eine Steigerung dieser bedeutet ohne weiteres, daß der Boden weitgehend entbast ist und daß er eventuell einer Kalkzufuhr bedarf.

Die Frage: Bei welcher Bodenreaktion kann ich Höchsternten erzielen? — läßt sich nicht einheitlich beantworten, da ja die einzelnen Pflanzen sich ganz verschieden verhalten. Einige Arten gedeihen gut bei schwach saurer Reaktion, andere verlangen neutrale oder schwach alkalische Böden. Einzelne gedeihen gut über große pH-Bereiche, andere sind in dieser Hinsicht anspruchsvoller. Zur Gruppe der säureempfindlichen Pflanzen gehören z. B. Weizen, Gerste, Rüben, Bohnen, Erbsen, Klee, Luzerne usw. Mehr Säure vertragen Kartoffeln, Hafer, Mais, Lupinen. Das Ackerbaudepartement der Ver. Staaten von Nord-Amerika hat vor Jahren eine Liste herausgegeben von ca. 600 verschiedenen Pflanzen, in der für jede das beste pH-Gebiet angegeben ist. (Die Angaben rühren meist her von E. T. Wherry.) Was ich unter Mithilfe von Kollegen der botanischen Fakultät unserer Gesellschaft daraus übersetzen konnte, habe ich in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

	pH		pH
Akazie	6—8	Cichorie	6—8
Ahorn	6—8		
Ananas	5—6	Dahlia	6—8
Anemone	6—8	Drosera	4—5
Apfelbaum	6—8		
Arnica	4—5	Elbe	6—8
Aster	6—8	Eiche	5—6
Azalie	5—6	Eichenfarn	6—7
		Epheu	6—8
Begonie	6—8	Erbse	6—8
Birke	5—6	Erdbeere	5—6
Birnbaum	6—8	Erle	6—8
Blumenkohl	6—8	Esche	6—8
Bohne	6—8	Eukalyptus	6—8
Brunnenkresse	6—8		
Buche	6—8	Farnkraut	5—6
Brombeere	5—8	Fichte	5—6
Buchsbaum	6—8	Fieberklee	5—6
		Flachs	6—7
Cassis	6—8	Flieder	6—8

	pH
Geranie	6—8
Gerste	6—8
Glockenblume	6—8
Gipskraut	6—8
Gurke	6—8
Hafer	6—7
Hahnenfuß	6—8
Haselnuß	6—8
Heidekraut	5—6
Heidelbeere	5—6
Heliotrope	6—8
Himbeere	5—6
Holunder	6—8
Hortensie	6—8
Huflattig	6—8
Hyacinthe	6—8
Johannisbeere	6—8
Iris	6—8
Kartoffel	5—6
Kastanie	5—6
Kiefer	5—6
Kirschbaum	6—8
Klee	6—8
Kohl	6—8
Kornblume	6—7
Kürbis	6—8
Kuckucksblume	6—7
Lärche	6—8
Lauch	6—8
Lilie	6—8
Linde	6—8
Lorbeer	4—5
Lupine	5—6
Luzerne	6—8
Lychnis	6—8
Maiblume	5—6
Mais	6—8
Maulbeerbaum	6—8
Meerrettich	6—8
Mohn	6—8
Möhre	6—8
Nachtkerze	6—8
Nachtschatten	6—8
Natternzunge	6—7
Narzisse	6—8
Nelke	6—8
Orchidee	5—6
Pappel	6—8
Pfefferminz	6—8
Petersilie	6—8
Pfingstrose	6—8
Pfirsichbaum	6—8
Platane	6—8
Primel	6—8
Ranunkelstrauch	6—8
Reseda	6—8
Rettig	6—8
Rhododendron	5—6
Rispengras	6—7
Riedgras	5—6
Roggen	6—8
Rose	6—8
Rübe	6—8
Sadebaum	6—7
Salbei	6—8
Salat	6—8
Sauerdorn	6—8
Sauerklee	5—6
Schierling	5—6
Schnittlauch	6—7
Schneeglöckchen	6—8
Selleri	6—8
Singrün	6—8
Sumpfdotterblume	6—8
Spinat	6—8
Sonnenblume	6—8
Stachelbeere	6—8
Stechginster	5—6
Tanne	5—6
Tomate	6—8
Tulpe	6—8
Ulme	6—8

	pH		pH
Wallnuß	6—8	Weinstock	6—8
Wassermelone	6—7	Weißdorn	6—8
Venusfliegenfalle	4—5	Wintergrün	5—6
Weide	6—8	Wicke	6—8
Weizen	6—8	Windhalm	5—6
Wermut	6—8	Wicke	6—8
Veilchen	5—6	Yucca	6—8
Vergißmeinnicht	6—8	Zwiebel	6—8

Ein saurer Boden müßte entweder ausschließlich zur Kultur weniger säureempfindlicher Arten dienen, oder durch Zusätze nach der alkalischen Seite hin verbessert werden. Und umgekehrt wären alkalische Böden durch entsprechende Zusätze in ihrem pH herabzusetzen. Zur Verringerung der Säure eines Bodens verwendet man Kalk in allen seinen Formen. Saurer machen kann man einen Boden durch Düngung mit Ammoniumsalzen, oder Schwefel, Gips, oder Alaun. (Ev. auch Eisen).

Die Verbesserung zu saurem Boden nach der alkalischen Seite hin kommt bei weitem am häufigsten in Frage. Die Berechnung der hierzu nötigen Menge Kalk ist nicht so ganz einfach, indem dabei außer der aktuellen und der Austauschacidität noch ein wichtiger Faktor zu berücksichtigen ist: die Pufferung des Bodens. Den Begriff der Pufferung hier zu erläutern, würde zu weit führen, es wird dies in einer späteren Abhandlung nachgeholt werden. Es sei hier nur gesagt, daß man unter Pufferung den Widerstand versteht, den der Boden einer Änderung seines pH entgegensetzt. Ein stark gepufferter Boden braucht sehr viel Kalk, um sein pH nur wenig zu erhöhen, während bei einem nicht gepufferten Boden die geringsten Mengen Kalk genügen, um eine wesentliche Erhöhung des pH-Wertes zu erreichen. Schwach gepufferte neutrale Böden werden schon durch die Art der Düngung leicht in ihrem pH verändert. Dies beruht darauf, daß die Pflanze aus dem Düngemittel entweder die Base oder den Säurerest aufnimmt. Von Kalium- und Ammoniumsalzen z. B. verbraucht die Pflanze vor allem das Kation Kalium, resp. Ammonium, und der Säurerest bleibt und versäuert den Boden. Vom Natronsalpeter hingegen nimmt die Pflanze den Säurerest auf und der Boden wird alkalischer.

Gute Puffersubstanzen hat der Landwirt im Stalldünger und im Gründünger. Humusstoffe und andere adsorbierende Stoffe puffern stark und verhindern eine rasche Verschiebung des pH. So hat Wiessmann diese Wirkung an dem Boden zugesetzter Knochenkohle bewiesen,

Die genaue, zur Neutralisierung des Bodens nötige Kalkmenge kann man nur erfahren durch die potentiometrische (oder konduktometrische) Titration. Immerhin sagt uns schon die bloße Bestimmung der aktuellen Acidität, ob ein Boden Kalk bedarf, und gibt uns auch ein ungefähres Maß für den Kalkmangel. In nachstehender Tabelle habe ich (nach amerikanischen Angaben) für Pflanzen die pH 6—8 verlangen, sowie in der zweiten Tabelle für solche denen 5—6 paßt, die ungefähren Kalkmengen zusammengestellt, die zur Verbesserung der Böden verschiedener Acidität und verschiedener Natur (Pufferung) ungefähr nötig sind. Sandige Böden sind meist recht wenig gepuffert, während schwere tonige Böden es gewöhnlich in hohem Maße sind. Die nötigen Kalkmengen sind in den Tabellen in kgr pro Ar angegeben.

Tabelle I für säureempfindliche Pflanzen (pH 6—8)

pH des Bodens	Sandboden	sandig toniger Boden	schwere Lehmböden
4	66 kgr.	88 kgr.	120—160 kgr.
5	47 „	63 „	90—110 „
6	11 „	16 „	20— 30 „
7	0	0	0

Tabelle II für Pflanzen die pH 5—6 bevorzugen

4	33 kgr.	44 kgr.	50—60 kgr.
5	6 „	11 „	15 „
6	0	0	0
7	Säuerung durch Gips, Ammonsulfat, Schwefel, Alaun·		

Die Kalkmengen sind mäßig berechnet und werden eine wesentliche Verbesserung des Bodens bewirken. Auch wird der Boden durch den zugesetzten Kalk gepuffert, wodurch das Auftreten schädlicher Versäuerung vermieden wird. Zudem muß man sich vor Augen halten, daß, abgesehen von der Reaktionsänderung des Bodens, der Kalk auch als direkter und notwendiger Nährstoff der Pflanzen seine Bedeutung hat. Der Kalkbedarf der Pflanzen ist verschieden; viel Kalk brauchen z. B. Luzerne, Klee, Erbsen, Gerste, Kohl, Sellerie, Salat, Zwiebel, Spinat. Wenig Kalk

brauchen Bohnen, Wicken, Buchweizen, Weizen, Hafer, Gräser, Flachs, Kartoffel, Eiche, Tanne, etc. *)

Weiter ist zu empfehlen, einen sauren Boden, auf dem gewisse Kulturpflanzen noch gut gedeihen, doch etwas nach der alkalischen Seite hin zu verbessern, um die Wirkung der stickstoffbindenden Bakterien nicht zu unterbinden. Denn wie wir zu Anfang gesehen haben, gedeihen diese meist nicht mehr bei pH unter 6.

Woran sieht man nun ob ein Boden zu sauer ist? — Man könnte sagen, am Erfolg der Kultur. Ich erinnere mich sehr wohl aus meiner Jugendzeit, wie in unserm Garten ein Luzernefeld, das in einem Abhange hing, am oberen Ende stets kahle Stellen und schwächliches Wachstum aufwies, trotzdem die Düngung gleichmäßig geschah. Es besteht heute für mich kein Zweifel daran, daß in dem sandigen Boden besonders an den höher gelegenen Stellen starker Basenmangel herrschte, das heißt zu niederes pH. Man könnte dieses zu niedere pH auch vielleicht noch anders sichtbar machen?

Eine fervente Teilnehmerin unserer Ausflüge, die aber absolut nicht genannt sein will, machte mich vor Jahren einmal auf die mir damals unbekannte Tatsache aufmerksam, daß Hortensien blau blühen, wenn man den Boden mit Eisenfeilspänen vermengt, und rot, wenn man dem Boden Holzkohle zusetzt. Diese, wie ich später dann feststellte, schon lange bekannte Erscheinung ist nach dem bisher gesagten ohne weiteres leicht verständlich. Wir haben zu Anfang dieser Abhandlung gesehen, wie Eisen durch Oxydation und hydrolytische Spaltung der Ferrisalze den Boden sauer macht, und wie Comber gerade hierauf sein Aciditätsbestimmungsverfahren gründete. Andrerseits hat uns der später erwähnte Versuch Wiessmann's gezeigt, wie adsorbierende Stoffe, Holzkohle, eine Säuerung des Bodens verhindern. Während es nun bereits seit mehreren Jahren in amerikanischen Veröffentlichungen ganz trocken heißt: «Some Hydrangeas yield blue flowers in acid soils, and pink flowers in circumneutral soils» (Einige Hydrangea-Arten (Hortensien) blühen blau in sauren Böden und rot in annähernd neutralen Böden) ist es ganz merkwürdig, wie in Europa sich

*) Nach W. U. Behrens entziehen gute Ernten von Rotklee und Raps dem Boden über 200 kgr Kalk pro Hektar (als Kalkstein berechnet). Luzerne sogar über 400 kgr! Wiesenheu und Rüben verbrauchen ca. 90 bis 130 kgr Kalk, die Kartoffel begnügt sich mit 13 kgr pro Hektar.

hauptsächlich Botaniker noch kein richtiges Bild von dieser Erscheinung machen können, und hartnäckig daran festhalten, daß das Eisen als solches hieran schuld sei. So heißt es in dem im Erscheinen begriffenen großen Werk von Gust. Hegi, «Illustrierte Flora von Mitteleuropa», Band IV, zweiter Teil (1928): «Um blaue Blumen zu bekommen, werden der Erdmischung Eisenfeilspäne beigegeben, oder die Hortensien werden mit Wasser begossen, in welchem längere Zeit altes Eisen gelegen hat. Monnier und Kuczynski haben den Beweis erbracht, daß die auf einem, von Kalkstein ganz freien Kieselboden, der viel in reinem Wasser lösliches Eisen enthält, kultivierten rosa Hortensien blaue Blüten hervorbringen. Wird diesem Boden aber etwas kohlensaurer Kalk beigemischt, so werden dadurch die löslichen Eisenverbindungen ausgefällt, sodaß der Boden dem Wasser kein Eisen mehr abgibt; die Hortensien werden dann nicht blau.» —

Der Autor nimmt also mit Monnier und Kuczynski an, das Eisen bewirke die Färbung und durch den Kalk werde das Eisen ausgefällt, u. s. w. Nein — durch den Kalk wird der Boden gepuffert und die Herabsetzung seines pH (Säuerung) durch das Eisen verhindert!

Es wäre interessant und zu wünschen, daß noch andere Pflanzen von ähnlichem Verhalten bekannt würden, die der Landwirt dann vielleicht in kleinen Mengen mitsäen würde, und die dann durch die Farbe ihrer Blüten über die jeweilige Acidität des Bodens direkt Aufschluß geben würden, also als Indikatoren funktionieren würden!

Die genaue Bestimmung der aktuellen Acidität des Bodens geschieht heute fast ausschließlich mit Hilfe von Indikatoren. Indikatoren sind Farbstofflösungen, die bei bestimmten pH-Werten ihre Farbe ändern. Da diese Farbumschläge nicht plötzlich und scharf erfolgen, sondern allmählich, so hat jeder Indikator einen gewissen Meßbereich für pH. Die Methode der Indikatoren ist bedeutend verfeinert worden, seitdem durch die Amerikaner Lubs und Clark die alten Indikatoren durch neue, viel empfindlichere und schönere ersetzt wurden. Nachstehend eine Tabelle der derzeit besten Indikatoren mit Angabe ihrer Darstellung und ihres Meßbereiches.

Indicator und Farbenumschlag	Konzentration %	Lösungsmittel	pH-Bereich
Methylviolett grün-blau-violett . .	0,10	1 % Alkohol	1 — 3,2
Thymolblau rosa-orange-gelb . .	0,04	Wasser	1,4 — 2,8
Bromphenolblau gelb-grün-blau-purpur	0,04	"	3 — 4,6
Methylorange rot-orange-gelb. . .	0,02	"	3 — 4,8
Bromcresolgrün gelb-grün-blau . . .	0,02	"	3,2 — 5,8
Methylrot rot-orange-gelb. . .	0,02	60 % Alkohol	4,4 — 6,0
Bromcresolpurpur gelb-grün-purpur . .	0,04	Wasser	5,2 — 6,8
Bromthymolblau gelb-grün-blau . . .	0,04	"	6,0 — 7,6
Phenolrot gelb-orange-rosa . .	0,02	"	6,8 — 8,4
Cresolrot gelb-orange-rosa . .	0,02	"	7,2 — 8,8
Phenolphtaleïn farblos-rot	1,00	95 % Alkohol	7,8 — 8,5
Thymolblau gelb-grün-blau . . .	0,04	Wasser	8,0 — 9,6
Cresolphtaleïn farblos-rot	0,02	95 % Alkohol	8,4 — 10
Thymolphtaleïn farblos-blau	0,20	"	9,4 — 10,0

Man versetzt also 10 ccm des wässerigen Bodenauszuges mit 4 Tropfen des einen oder andern Indikators bis man merkt, daß die Reaktion des Auszuges innerhalb des Meßbereiches eines der Indikatoren fällt. Dann vergleicht man den Farbton mit dem von Testlösungen von bekanntem pH. Das langwierige und nicht leichte Herstellen von Testlösungen von bekanntem pH kann man aber umgehen, am besten durch das äußerst elegante Verfahren von Gillespie.

18 gleiche Reagensgläser stellt man in zwei Reihen hintereinander auf. In die 9 Gläser der vorderen Reihe gibt man je 10 ccm

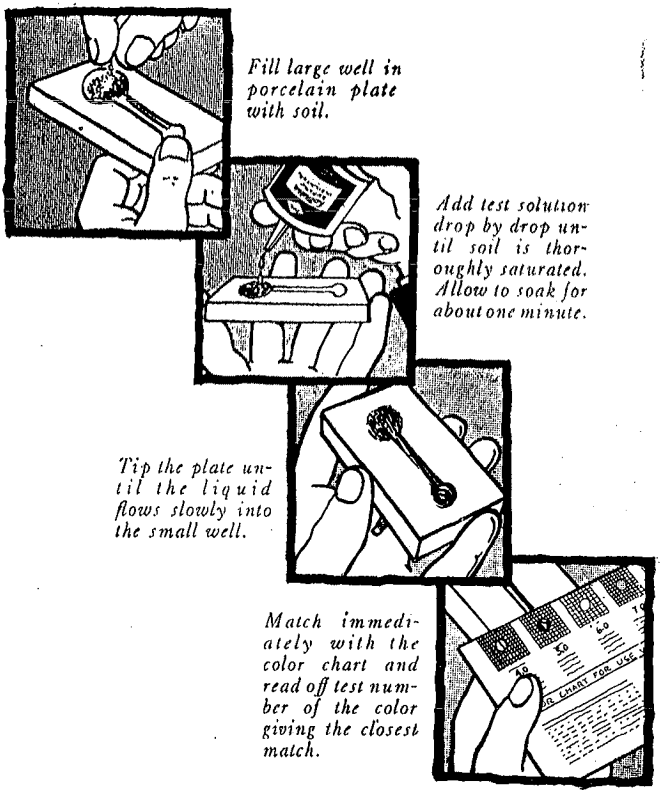
angesäuertes Wasser, in die 9 Gläser der hintern Reihe je 10 ccm alkalisches Wasser. Wie stark sauer oder alkalisch diese Lösungen sind, ist ganz gleich, wenn sie nur in beider Hinsicht die extremsten Meßwerte des betreffenden Indikators überschreiten. Von dem Indikator gibt man nun in der vorderen Reihe in das erste Glas einen Tropfen, in das zweite zwei — und so weiter, bis 9 Tropfen in das neunte Glas. In der hinteren Reihe verfährt man umgekehrt: 9 Tropfen in das erste Glas bis einen Tropfen in das neunte, — sodaß die Gesamtzahl der Indikatortropfen von je zwei hintereinander stehenden Gläsern immer 10 beträgt. Auf diese Weise erhält man bei der Durchsicht durch die Reagensgläserpaare eine Reihe von Additionsfarben von der stärkst sauren bis zur stärkst alkalischen Reaktionsfarbe des betreffenden Indikators. Jede Mischfarbe entspricht einem bestimmten pH, das man schätzungsweise an der Röhrenummer ablesen kann, oder genauer nach der Formel

$$pH = k + \log. \frac{T_1}{T_2}$$

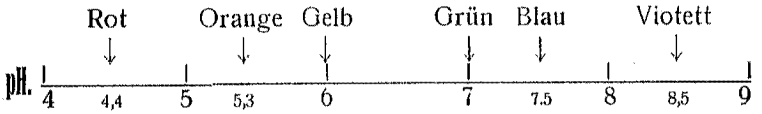
worin k der Umschlagspunkt des betr. Indikators ist, und T_1 und T_2 die Tropfenzahl der vorderen und hinteren Reihe.

Schließlich sei noch auf einen Apparat hingewiesen, den die amerikanische Firma La Motte in Baltimore in vollständiger Ausrüstung für 1,50 Dollar auf den Markt bringt, und der jedem Landwirt, jedem Gärtner, jedem Topfblumenbesitzer erlaubt, in einfachster Weise innerhalb zwei Minuten die aktuelle Acidität des Bodens zu bestimmen. Die ganze Apparatur und ihre Handhabung ist aus der Figur ersichtlich. In einer kleinen Porzellanplatte finden sich unter einander zwei Vertiefungen, eine größere und eine kleinere, die durch einen Kanal miteinander verbunden sind. In die größere Vertiefung gibt man eine kleine zerdrückte Probe des zu prüfenden Bodens, tröpfelt dann bis zur Sättigung von dem «Duplexindikator» zu, wartet eine Minute, neigt dann die Platte so, daß die Flüssigkeit in die kleinere Vertiefung abfließt. Hier vergleicht man ihre Farbe mit denjenigen einer dem Apparat beigegebenen Farbenskala und liest auf letzterer das entsprechende pH ab, und fertig ist die Bestimmung! Die Farbenskala zeigt für $pH = 4$: rot, $pH = 5$: orange, $pH = 6$: gelb, $pH = 7$: grün, $pH = 8$: blau.

Das interessanteste der Apparatur ist dieser «Duplexindikator». Auf meine Anfrage betreffend dessen Zusammensetzung antwortete die Firma, diese sei das Ergebnis kostspieliger und langwieriger Versuche, und könne nicht mitgeteilt werden. Ich habe dann bald dessen Zusammensetzung selbst ermittelt als eine Mischung zu gleichen Teilen der in der Indikatorentabelle er-



wähnten Indikatoren Methylrot und Bromthymolblau. Ich habe dann durch Zusatz von 2 ccm Phenolphtaleïnlösung zu 100 ccm des gemischten Indikators dessen Meßbereich noch erweitert. Dieser neue Indikator begreift das pH-Gebiet 4,4 bis 8,5 mit folgenden Abstufungen:



Wie man sieht, umfaßt seine Farbenskala das ganze Sonnenspektrum! Das Arbeiten mit diesem Universalindikator ist in mancher Hinsicht sehr interessant. So kann er z. B. dienen zur Demonstration des Einflusses der Luftkohlensäure auf das pH ungepufferter Flüssigkeiten. Destilliertes Wasser, das an der Luft gestanden hat, gibt mit dem Indikator orange Färbung: pH = 5,5. Kocht man das Wasser und kühlt es ab, so färbt es sich auf Zusatz des Indikators grün: pH = 7.

P. WORRÉ-MERTENS LUXEMBOURG.