

Übungen im Experimentalvortrag

Gunnar Geißler

WS 1998 / 99

Vortragsthema:

Chemie des Bodens



Inhalt:

1. Einleitung.....S. 1
2. Bodenkundliche Definition des Begriffs „Boden“.....S. 2
3. Herausbildung unterschiedlicher Bodentypen.....S. 2 – 15
 - Versuch 1: Entstehung pedogener Eisenverbindungen bei der.....S. 5 - 9
Verbraunung
 - (Modell-) Versuch 2: Oxidation von Fe(II) im Go- Horizont durch.....S. 10 - 15
den Sauerstoff der Bodenluft
4. Die anorganischen Hauptbestandteile des Bodens.....S. 16 – 22
 - Versuch 3: Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK).....S. 17 - 22
einer Schwarzerde
5. Die organischen Hauptbestandteile des Bodens.....S. 23 – 37
 - Versuch 4: Bestimmung des Humus- Gehaltes und des.....S. 25 - 29
C / N- Verhältnisses einer Schwarzerde
 - 5.1 Die Huminstoffe.....S. 30 – 37
 - Versuch5: Der Huminstoff- Gehalt und die Anteile der einzelnen.....S. 33 - 37
Huminstoff- Fraktionen einer Schwarzerde
6. Die natürliche Versauerung von Böden.....S. 38 – 47
 - Versuch 6: Versauerungsgrad eines Waldbodens auf den.....S. 43 - 47
Lahnbergen von Marburg
7. Schlußwort.....S. 48
8. Literatur.....S. 49

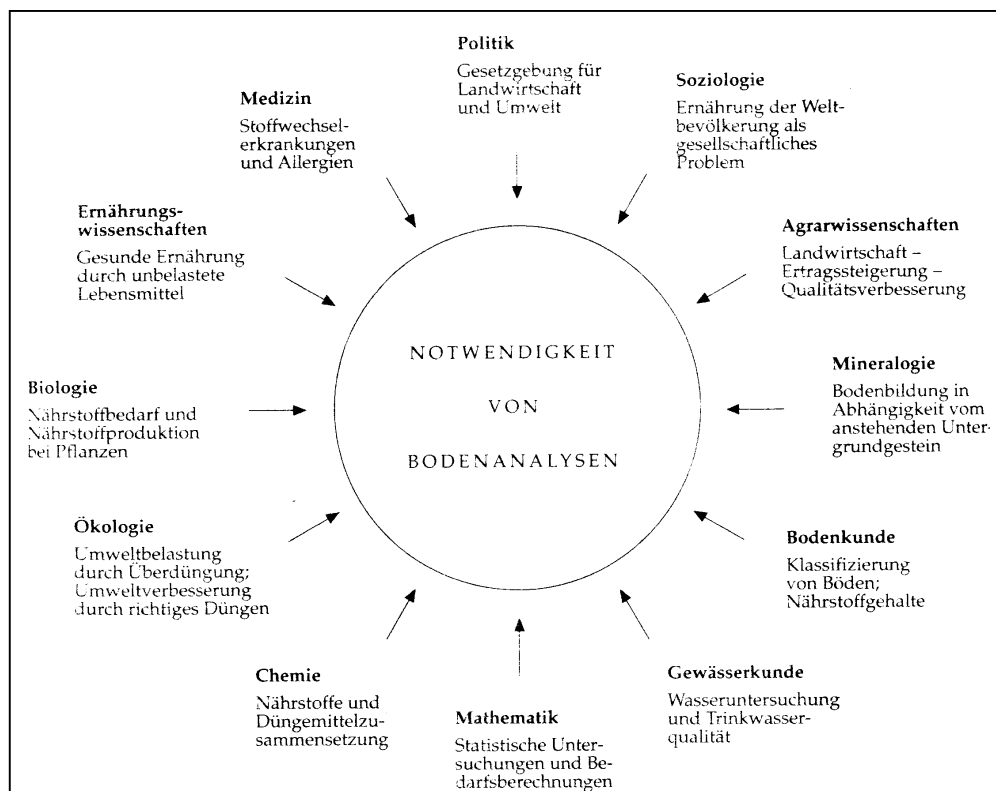
1. Einleitung

Luft-, Wasser- und Bodenqualität sind elementare Voraussetzungen für alles pflanzliche, tierische und menschliche Leben.

Während Luft- und Gewässerverschmutzung im naturwissenschaftlichen Unterricht in der Regel berücksichtigt werden, führt das Thema „Boden“ immer noch ein Schattendasein, obwohl die Bearbeitung des Problemfeldes „Boden – Bodenbelastung – Bodenschutz“ in den Richtlinien explizit gefordert wird. Angesichts der drohenden Gefährdung unserer Böden durch Bodenverbrauch, Erosion und Schadstoffbelastung sollte sich jedoch der naturwissenschaftliche Unterricht diesem fächerübergreifendem Thema unbedingt widmen. Wie wichtig in diesem Zusammenhang ein fächerübergreifender Ansatz ist, zeigt z.B. die Abb.1, in der dargestellt ist, warum sich die unterschiedlichsten Fachgebiete mit Bodenanalysen auseinandersetzen.¹

Im Rahmen dieser Arbeit soll vorwiegend auf einige wichtige chemische Sachverhalte in Bezug auf das Thema „Boden“ eingegangen werden. Trotzdem müssen natürlich auch grundlegende Dinge aus dem Bereich der Bodenkunde angesprochen werden. Dazu gehört natürlich an erster Stelle die Definition des Begriffs „Boden“, die unter 2. aus bodenkundlicher Sicht erfolgen wird. Außerdem wird unter 3. beschrieben, wie man unterschiedliche Böden voneinander abgrenzen kann, d.h. über welche Kriterien in der Bodenkunde eine Klassifizierung der Böden vorgenommen wird. Nach der Behandlung der anorganischen und organischen Hauptbestandteile des Bodens (siehe 4. Und 5.) soll abschließend exemplarisch die natürliche Versauerung von Böden als ein natürliches bodenchemisches Phänomen näher betrachtet werden (siehe 6.).

Abb. 1: Bodenanalyse – eine fächerübergreifende Forderung



¹ Vgl. Bergmeier, M.; Feick, R. (1992), S. 37.

2. Bodenkundliche Definition des Begriffs „Boden“

In diversen Bodenkunde- Büchern findet man bzgl. der Definition des Begriffs „Boden“ zwar keine einheitliche Formulierung, inhaltlich stimmen die Definitionen jedoch weitestgehend überein. Demnach ist der Begriff „Boden“ wie folgt definiert:

***Boden** ist das mit Wasser, Luft und Lebewesen durchsetzte, unter dem Einfluß der Umweltfaktoren an der Erdoberfläche entstandene und im Ablauf der Zeit sich weiterentwickelnde Umwandlungsprodukt mineralischer und organischer Substanzen mit eigener morphologischer Organisation, das in der Lage ist, höheren Pflanzen als Standort zu dienen und die Lebensgrundlage für Tiere und Menschen bildet. Als Raum- Zeit-Struktur ist der Boden ein vierdimensionales System.²*

3. Herausbildung unterschiedlicher Bodentypen

Im Zuge der Bodenbildung kann es zur Ausbildung sehr unterschiedlicher Böden kommen, die sich zum Beispiel anhand ihrer Farbe unterscheiden. Die Ursachen dafür sind vor allem im unterschiedlichen Ausgangsgestein, aus dem sich durch diverse bodenbildende Prozesse der Boden entwickelt, und in der unterschiedlichen Ausprägung der sogenannten bodenbildenden Faktoren zu suchen (siehe auch Abb. 2).

Der Ausgangspunkt der Bodenbildung ist das an der Erdoberfläche anstehende Gestein. Auf dieses Gestein bzw. auf seine während der Bodenbildung entstehenden Umwandlungsprodukte wirken die bereits erwähnten bodenbildenden Faktoren. Zu diesen gehören:

- | | |
|----------------------|-----------------|
| 1. Das Klima | 5. Die Tierwelt |
| 2. Die Vegetation | 6. Der Mensch |
| 3. Das Relief | 7. Die Zeit |
| 4. Das Zuschußwasser | |

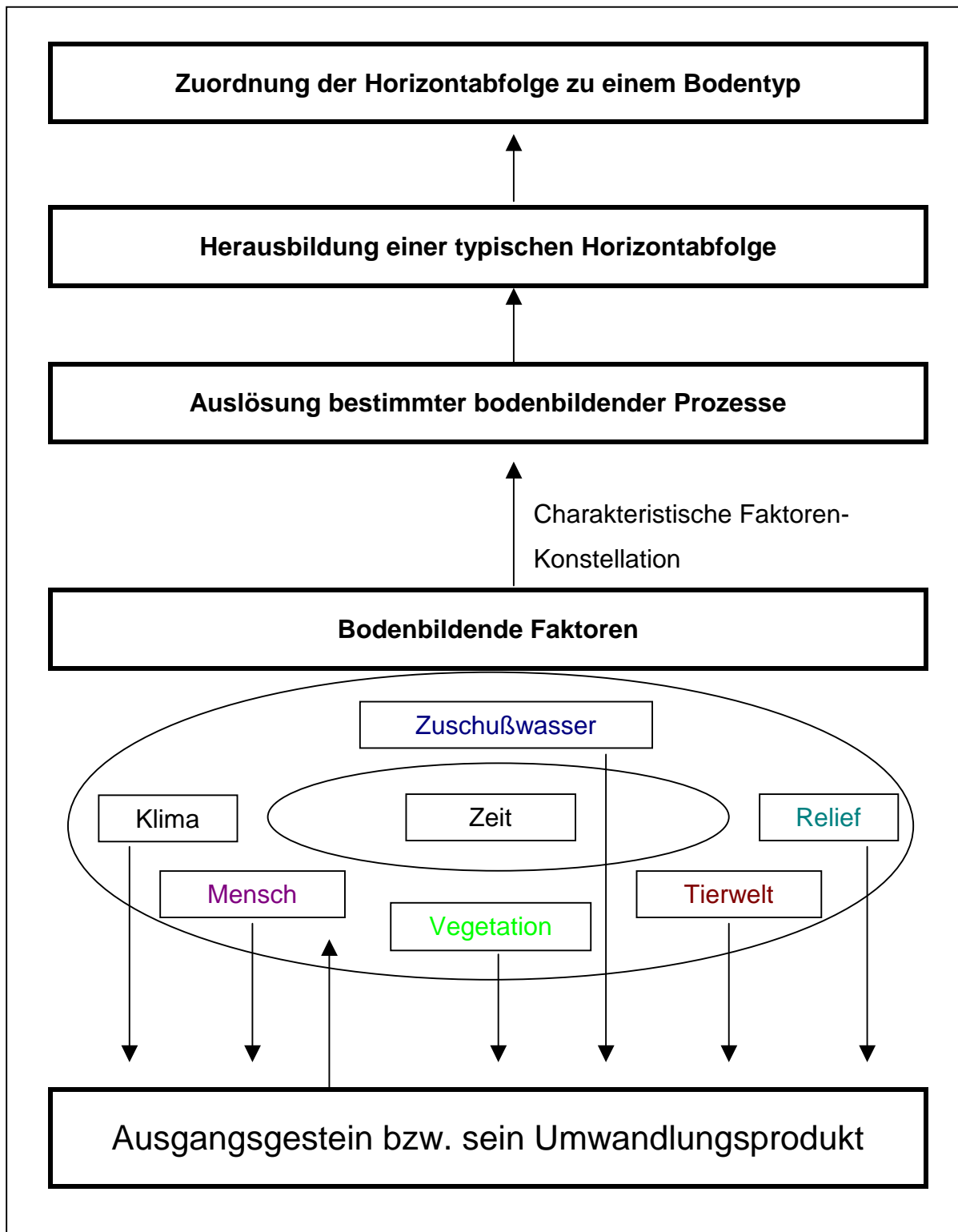
² Schroeder, D.; Blum, W.E.H. (1992), S. 9.

Genau genommen ist auch das Ausgangsgestein als ein bodenbildender Faktor aufzufassen. Je nach Ausprägung dieser bodenbildenden Faktoren werden ganz bestimmte bodenbildende Prozesse, auf die exemplarisch später eingegangen werden soll, ausgelöst. Dabei sind nicht die einzelnen Faktoren für bestimmte bodenbildende Prozesse verantwortlich, sondern die an einem gegebenen Standort vorzufindende Faktorenkonstellation, wobei sich natürlich die einzelnen bodenbildenden Faktoren gegenseitig beeinflussen können. Von zentraler Bedeutung ist auch, wie lange eine bestimmte Faktorenkonstellation auf das Ausgangsgestein bzw. auf seine Umwandlungsprodukte bereits wirkt oder in der Vergangenheit gewirkt hat. So können z.B. unterschiedlich aussehende Böden bei ähnlicher Faktorenkonstellation nur unterschiedliche Entwicklungsstadien widerspiegeln.

Die diversen bodenbildenden Prozesse ihrerseits führen zur Herausbildung einer für sie typischen Horizontabfolge im Bodenprofil. Unter Horizonten versteht man in der Bodenkunde die horizontalen Schichten in einem vertikalen Bodenprofil, die sich z.B. aufgrund unterschiedlicher Farbe oder unterschiedlicher Korngrößenzusammensetzung voneinander abgrenzen lassen.

In der Bodenkunde werden Böden mit gleicher Horizontabfolge einem Bodentyp zugeordnet. Auf diese Weise findet eine Klassifizierung der unterschiedlichen Böden statt (siehe Abb. 2). Im Rahmen der ersten beiden Versuche soll nun die Herausbildung unterschiedlicher Bodentypen exemplarisch verdeutlicht werden.

Abb. 2: Herausbildung unterschiedlicher Bodentypen



Versuch 1: Entstehung pedogener Eisenverbindungen bei der Verbraunung

Durch den sogenannten bodenbildenden Prozeß der **Verbraunung** entsteht eine für den Bodentyp **Braunerde** typische Horizontabfolge (siehe Abb. 3). Sie besteht - von oben nach unten betrachtet - aus folgenden Horizonten³:

- Ah- Horizont:** Humoser Oberboden- Horizont (neben mineralischer Substanz bis zu 30 Masse-% Humus)
- Bv- Horizont:** Durch Verwitterung verbraunter und verlehmteter Unterboden- Horizont
- C- Horizont:** Terrestrischer Untergrund- Horizont (Ausgangsgestein)

Abb. 3: Braunerde aus Gebirgslöß über Tonschieferschutt



³ Vgl. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den geologischen Landesämtern in der Bundesrepublik Deutschland (Hrsg.) (1994), S. 81 f. und S. 188.

Der für die **Braunerde** typische Horizont ist eigentlich nur der Bv- Horizont, da sich die Horizonte Ah und C auch in den meisten anderen Bodentypen wiederfinden lassen.

Unter dem bodenbildenden Prozeß der Verbraunung versteht man die Verwitterung eisenhaltiger lithogener (bei der Gesteinsbildung entstandener) Minerale unter Bildung von pedogenen (bei der Bodenbildung entstandenen) Eisenoxiden. Die Eisenfreisetzung erfolgt dabei vorwiegend aus Fe(II)-haltigen Silikaten wie **Biotit** ($K(Mg,Fe^{2+})_3[(OH)_2(Al,Fe^{3+})Si_3O_{10}]$), **Olivin** ($(Mg,Fe)_2[SiO_4]$), **Amphibolen** (allgemeine Formel: $A_2B_5[(OH,F) | Si_4O_{11}]_2$) und **Pyroxenen** (allgemeine Formel: $AB[Si_2O_6]$). In gemäßigten und kühlen Klimaten, wie z.B. in Mitteleuropa, entstehen nach Freisetzung des Fe (II) braunefärbte Eisenoxide, wobei der Goethit (α - FeOOH) das in diesem Zusammenhang dominierende Bodenmineral darstellt.⁴ Aufgrund der oben gemachten Ausführungen muß im Bv- Horizont ein gegenüber dem C- Horizont erhöhter Goethit- Gehalt nachzuweisen sein.

Dieser Nachweis kann qualitativ mittels der nun folgenden Versuchsbeschreibung erbracht werden.

Versuchsbeschreibung:

Durchführung und Erläuterung:

Der Aufschluß des Eisens aus den pedogenen Eisenmineralien (hier v.a. Goethit) erfolgt mittels eines geeigneten Extraktionsmittels. Als Extraktionsmittel fungiert eine auf pH 3 eingestellte (pH- Elektrode!) Lösung aus 0,2 molarer Ammonium- Oxalat- Lösung und 0,2 molarer Oxalsäure- Lösung. Dieses Extraktionsmittel vermag zwar das Eisen aus den pedogenen Eisenmineralien (hier v.a. Goethit) freizusetzen (siehe Reaktionsgleichung 1), jedoch nicht das Eisen aus den lithogenen Mineralien.

Zur Extraktion wird zu je 1g Boden aus dem C- bzw. aus dem Bv- Horizont (in jeweils einer PE- Flasche eingewogen) 50 ml des Extraktionsmittels gegeben. Die Suspensionen werden 2 Stunden mittels Magnetrührer und Rührfisch gerührt. Danach erfolgt Filtration der Suspensionen in jeweils eine neue PE- Flasche und Einstellung der Filtrate auf pH = 5 durch Zugabe von festem Natrium- Acetat (pH- Elektrode!).

Das durch die Extraktion in den Filtraten vorliegende Fe^{2+} wird dann über eine Komplexbildungsreaktion nachgewiesen (siehe Reaktionsgleichung 3). Hierzu gibt man jeweils 10 ml der beiden Extraktionslösungen in ein Demonstrations- Reagenzglas, gibt 5 ml Ascorbinsäure- Lösung zu und versetzt die Lösung nach einer Reaktionszeit von ca. 5 Minuten mit 20 ml Acetatpuffer- Lösung (pH = 4,5). Zur Herstellung der Pufferlösung gebe man 54,4 g Natrium- Acetat, 30,8 g Ammonium- Acetat und 100 g Eisessig in einen 1l- Meßkolben und fülle diesen bis zur Markierung mit destilliertem Wasser auf. Für die Komplexbildungsreaktion (siehe Reaktionsgleichung 3) gibt man nun jeweils 10 ml der Phenanthrolihydrochlorid- Lösung aus den beiden Meßzylindern in die Reagenzgläser. Es entsteht bei Vorhandensein von Fe^{2+} - Ionen das orange 1,10- Phenanthrolin- Eisen (II)- Komplexion. Da die gelösten Fe (II)- Ionen schnell zu Fe (III)- Ionen oxidiert werden, muß kurz vor der Bestimmung eine Reduzierung dieser Fe (III)- Ionen stattfinden. Als Reduktionsmittel dient die hinzugegebene L- Ascorbinsäure, die im Laufe der Redoxreaktion zur L- Dehydroascorbinsäure oxidiert wird (siehe Reaktionsgleichung 2). Der Acetat- Puffer hat die Aufgabe, die bei der Komplexbildungsreaktion (siehe Reaktionsgleichung 3)

⁴ Vgl. Scheffer / Schachtschabel (1992), S. 371 f. und S.414 f..

entstehenden Hydronium- Ionen abzufangen, so daß das Gleichgewicht dieser Reaktion möglichst auf der rechten Seite (auf der Seite der Komplexbildung) liegt.⁵

Chemikalien:

1.	Ammoniumoxalat- Lösung	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,2 mol / l
2.	Oxalsäure- Lösung	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,2 mol / l
3.	Natriumacetat	NaCH_3COO	
4.	Ammoniumacetat	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	
5.	Eisessig	CH_3COOH	
6.	Ascorbinsäure- Lösung	$\text{C}_5\text{O}_6\text{H}_8$	w = 0,1
7.	1,10- Phenanthrolin hydrochlorid- Lösung	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$	w = 0,005
8.	dest. Wasser	H_2O	

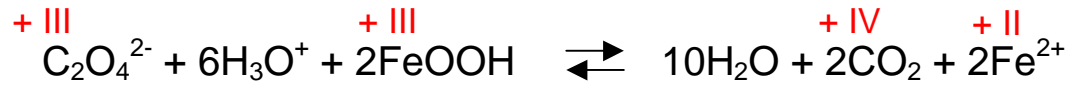
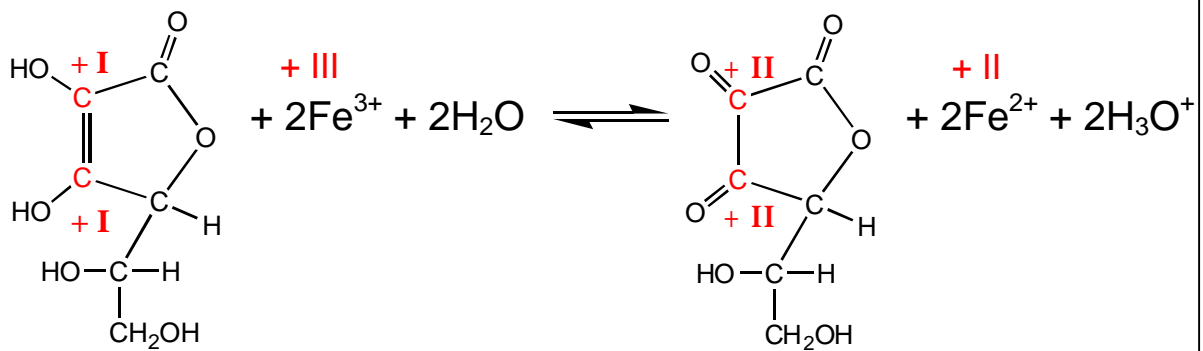
Materialien:

1. 4 PE- Flaschen (100 ml)
2. 2 Magnetrührer
3. 2 Rührfische
4. Demonstrations- Reagenzglas- Ständer
5. 2 Demonstrations- Reagenzgläser
6. Vollpipetten (5 ml, 10 ml und 20 ml)
7. 2 Meßzylinder (mind. 10 ml)
8. pH- Elektrode
9. 2 Trichter mit Filterpapier

Zu erwartendes Ergebnis:

Aufgrund des zu erwartenden höheren Goethit- Gehaltes des Bv- Horizontes im Vergleich zum C- Horizont sollte die Intensität der orangen Farbe im Reagenzglas mit der Extraktionslösung aus der Bodenprobe des Bv- Horizontes stärker ausfallen als in dem anderen Reagenzglas mit der Extraktionslösung aus der Bodenprobe des C- Horizontes.

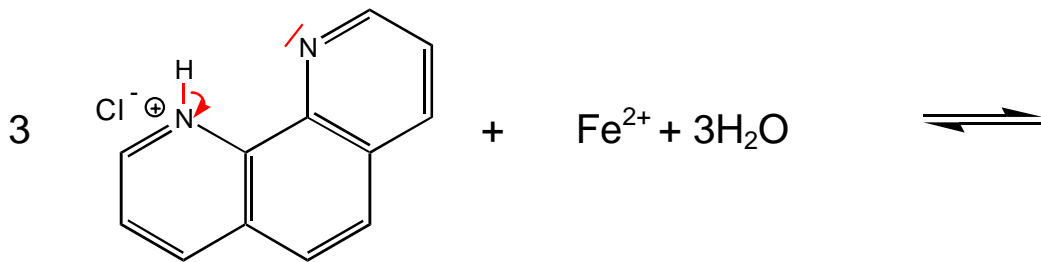
⁵vgl. Jungmann, W. – W. (1995), Versuch 28 und Gerstner, E. (1993), S.293 – 298.

Reaktionsgleichungen:**Reaktionsgleichung 1: Eisenextraktion****Reaktionsgleichung 2: Reduzierung des reoxidierten Eisens**

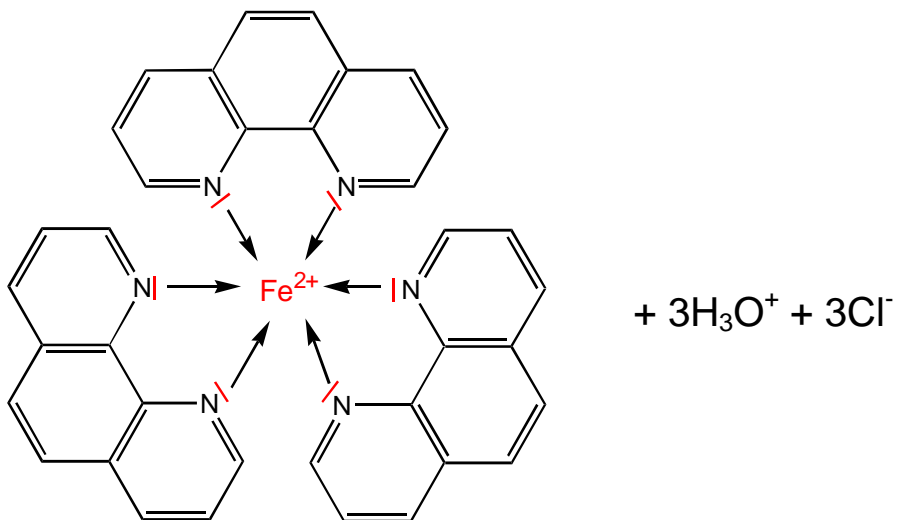
L- Ascorbinsäure

L- Dehydroascorbinsäure

Reaktionsgleichung 3: Bildung des orangenen 1, 10 Phenanthrolin- Eisen (II)- Komplexions („Ferroun“)



1, 10- Phenanthrolin- hydrochlorid



1,10- Phenanthrolin-
Eisen (II)- Komplexion

(Modell-) Versuch 2: Oxidation von Fe (II) im Go- Horizont durch den Sauerstoff der Bodenluft

Im Rahmen dieses Modell- Versuchs (siehe Versuchsbeschreibung) soll der bodenbildende Prozeß der Vergleyung modellhaft vor Augen geführt werden. Durch diesen bodenbildenden Prozeß entsteht eine für den **Bodentyp Gley** (siehe Abb. 4) charakteristische Horizontabfolge, die sich wiederum von oben nach unten betrachtet wie folgt darstellt⁶:

- Ah- Horizont:** Humoser Oberboden- Horizont (neben mineralischer Substanz bis zu 30 Masse-% Humus)
- Go- Horizont:** rotbraun gefleckter Mineralboden- Horizont mit Grundwassereinfluß („o“ für oxidatives Milieu)
- Gr- Horizont:** fahlgrau bis graugrün oder blauschwarz gefärbter Mineralboden- Horizont („r“ für reduktives Milieu)

Abb. 4: (Humus-) Gley aus Tallehm



⁶ Vgl. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den geologischen Landesämtern in der Bundesrepublik Deutschland (Hrsg.) (1994), S. 81 f. und S. 210.

Wie kommt es nun zur Herausbildung dieser Horizontabfolge? Der dominante bodenbildende Faktor, der den Prozeß der Vergleyung auslöst, ist häufig das am Standort des Bodens reliefbedingt anfallende Zuschußwasser. Auch unterschiedlich gut wasserdurchlässige Schichten im Untergrund können für das Zuschußwasser an einem Standort verantwortlich sein. Häufig findet man Gley- Böden jedoch in Muldenlagen. Das Zuschußwasser stammt somit in diesem Fall von den Hängen, die die Mulde umgeben. Durch das Zuschußwasser haben wir es an diesen Standorten mit einem ständig hoch anstehendem Grundwasserspiegel zu tun, so daß auch noch relativ oberflächennahe Bodenhorizonte im ständigen Einfluß des in der Regel sauerstoffarmen Grundwassers liegen. Genau diese Situation finden wir in dem sogenannten Gr- Horizont (siehe oben). Aufgrund des Sauerstoff- Mangels sind im Gr- Horizont vorwiegend anaerobe Bodenorganismen tätig. Sie nutzen zwar im Zusammenhang mit dem Abbau der organischen Substanz im Boden wie auch die aeroben Bodenorganismen zu ihrer Energiegewinnung die organische Substanz als Elektronendonator, als Elektronenakzeptor kann jedoch nicht der unter anaeroben Bedingungen fehlende Sauerstoff dienen. Im Zuge des anaeroben Abbaus der organischen Substanz wird somit nicht der Sauerstoff reduziert, sondern die organischen und anorganischen Verbindungen höherer Oxidationsstufen. So liegt z.B. das Eisen im Gr- Horizont vorwiegend in der Oxidationsstufe +II vor, weniger in der Oxidationsstufe +III. Da die Eisen (II)- Salze in der Regel gut wasserlöslich sind, befindet sich ein großer Anteil des Eisens des Gr- Horizontes in der Bodenlösung. Durch kapillaren Aufstieg dieser Bodenlösung in den Bodenporen gelangt ein Teil dieser Bodenlösung in den Go- Horizont, der nicht wie der Gr- Horizont ständig im Grundwasserbereich liegt. Demzufolge haben wir es in diesem Horizont mit einem höheren Sauerstoffanteil in den Bodenporen zu tun. Das gelöste Fe(II) wird durch diesen Sauerstoff zu Fe(III) aufoxidiert. Die dabei entstehenden Verbindungen (v.a. Eisenoxide) sorgen dafür, das der oben erwähnte rotbraun gefleckte Mineralboden- Horizont (Go- Horizont) entsteht. Durch die mit der Zeit eintretende Verarmung an Eisen im Gr- Horizont entsteht die häufig fahlgraue Farbe des Gr- Horizontes. Die unter Umständen vorzufindende graugrüne Farbe im Gr- Horizont ist auf das Vorhandensein von gelöstem Fe (II) zurückzuführen, da wäßrige Fe (II)- Salzlösungen in der Regel eine grüne Farbe besitzen. In manchen Fällen zeigt der Gr- Horizont sogar eine blauschwarze Farbe. Dies wiederum deutet auf eine FeS- Bildung in diesem Horizont hin.⁷

Versuchsbeschreibung:

Durchführung:

Teil- Versuch A:

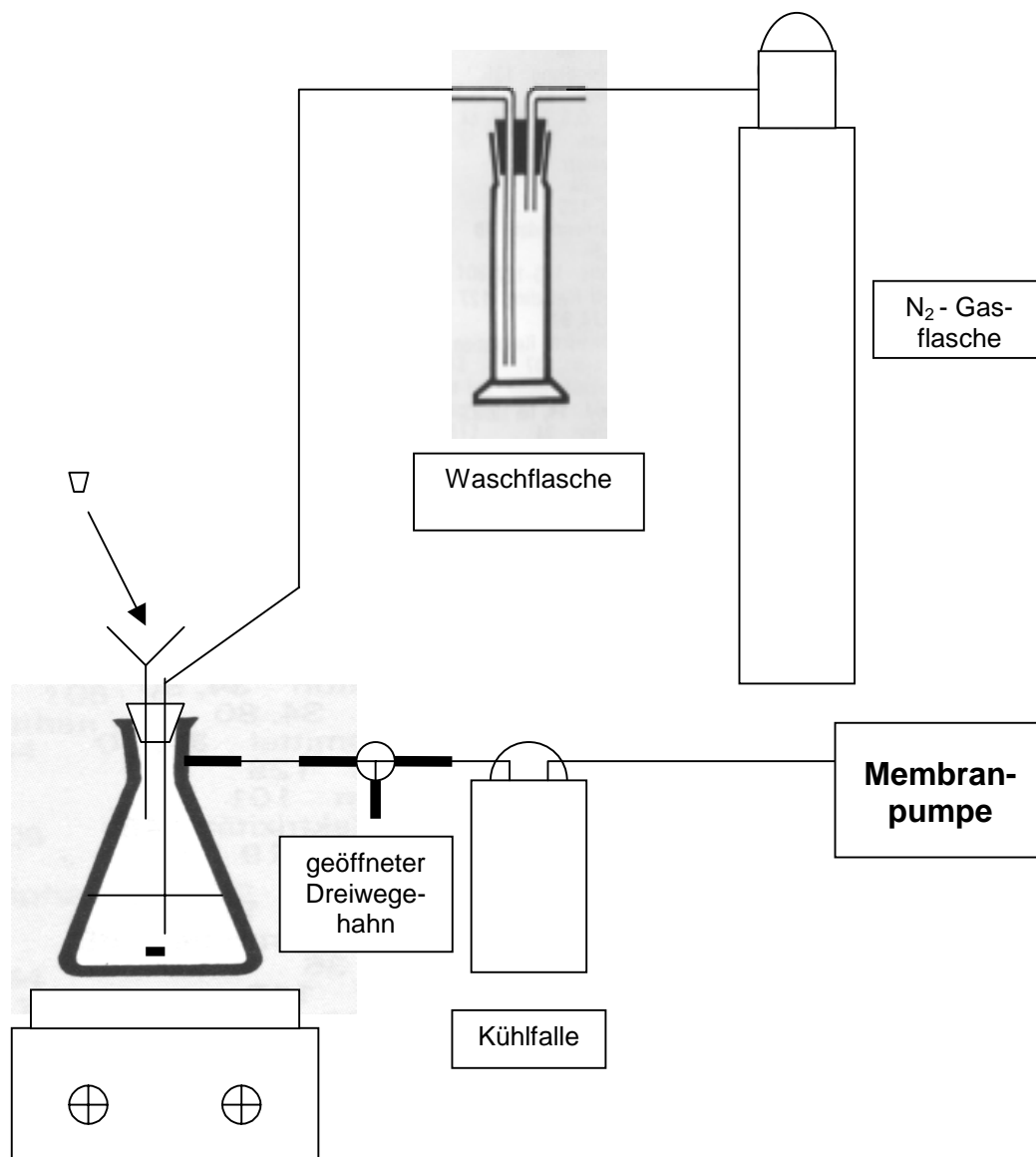
In einen Erlenmeyerkolben werden ca. 200 ml kaltes Leitungswasser gegeben. Unter Rühren mit dem Rührfisch (Magnetrührer) werden ungefähr 2 g des blaugrünen Eisen(II)- Sulfat- Hepta- Hydrats gelöst.

⁷ Vgl. Scheffer / Schachtschabel (1992), S. 379 f. und S. 426 f..

Teil- Versuch B (siehe auch Versuchsaufbau):

In die Saugflasche werden ca. 200 ml kaltes Leitungswasser eingefüllt. Nun wird mittels Membranpumpe an die Saugflasche solange ein Vakuum angelegt, bis kein Entweichen von im Leitungswasser gelösten Gasen mehr zu beobachten ist. Das Leitungswasser ist also nun arm an gelöstem Sauerstoff. Jetzt werden nach Öffnen des Dreiwegehahns unter Stickstoffspülung und Rühren mit dem Rührfisch (Magnetrührer) ungefähr 2 g Eisen(II)-Sulfat- Hepta- Hydrat über den Trichter in das Leitungswasser gegeben und die Trichteröffnung mittels eines kleinen Stopfens verschlossen. Erst nach vollständiger Lösung des Salzes wird die Stickstoffspülung abgebrochen und der Dreiwegehahn zur Saugflasche hin geschlossen (siehe Versuchsaufbau). Man hat nun ein geschlossenes System aus gelöstem Eisen(II)- Sulfat- Hepta- Hydrat in Leitungswasser und einer darüber befindlichen Stickstoff-Atmosphäre vorliegen. Nun öffnet man unter weiterem Rühren dieses geschlossene System (Entfernen des Stopfens mit dem Trichter) und beobachtet.

Versuchsaufbau (zum Teilversuch B):



Chemikalien:*Teil- Versuch A:*

- | | | |
|----|-----------------------------------|---|
| 1. | Eisen (II)- Sulfat- Hepta- Hydrat | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| 2. | Leitungswasser | |

Teil- Versuch B:

- | | | |
|----|-----------------------------------|---|
| 1. | Eisen (II)- Sulfat- Hepta- Hydrat | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| 2. | Leitungswasser | |
| 3. | Stickstoff (aus Druckgasflasche) | |

Materialien:*Teil- Versuch A:*

1. Erlenmeierkolben (500 ml)
2. Magnetrührer mit Rührfisch

Teil- Versuch B:

1. Membranpumpe mit Kühlfalle
2. Waschflasche
3. diverse Schläuche und Schlauchklemmen
4. Saugflasche (500 ml)
5. Stopfen mit Einleitungsrohr und Trichter
6. Stopfen zum Verschließen der Trichteröffnung
7. Magnetrührer mit Rührfisch
8. Stickstoff- Druckgasflasche mit Druckminderer und Druckflaschen- Halter
9. Dreiwegehahn

Zu erwartende Beobachtungen und Ergebnisse:*Teil- Versuch A:*

Das Eisen(II)- Sulfat- Hepta- Hydrat- Salz löst sich langsam auf. Die Lösung zeigt eine bald einsetzende Trübung. Es entsteht eine braunrötliche Suspension (siehe Reaktionsgleichungen 2 und 3). Aufgrund der schnellen Autoxidation der Fe^{2+} - Ionen durch den im Wasser gelösten

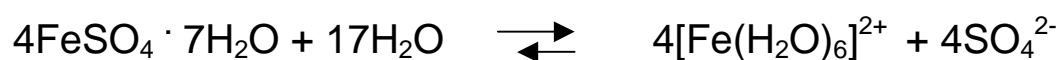
Sauerstoff ist die eigentlich grüne Farbe der wäßrigen Eisen(II)- Sulfat- Hepta- Hydrat- Lösung nicht wahrzunehmen. Deshalb wird parallel zu Teil- Versuch A Teil- Versuch B durchgeführt. Die Entstehung der rotbraunen Suspension ist über die Bildung des Triaquatridihydroxyferrat(III)- Komplexes (siehe Reaktionsgleichungen 1 bis 3) zu erklären.

Teil- Versuch B:

Aufgrund des nach Anlegen des Vakuums entstandenen sauerstoffarmen Leitungswassers und der Stickstoffspülung während der Lösung des Eisen- Sulfat- Hepta- Hydrats wird die Aufoxidation der Fe^{2+} - Ionen verhindert (siehe Reaktionsgleichung 2). Es entsteht eine grüne Lösung (siehe Reaktionsgleichung 1). Nach Öffnen des geschlossenen Systems diffundiert sauerstoffhaltige Laborluft in die Saugflasche. Ein Teil des Sauerstoffs dieser Laborluft löst sich im Leitungswasser. Dadurch findet wiederum eine Aufoxidation der Fe^{2+} - Ionen statt (siehe Reaktionsgleichung 2). Nach 5 – 10 Minuten hat die nun entstandene Suspension dieselbe braunrote Farbe wie die Suspension in Teil- Versuch A (siehe Reaktionsgleichung 3).

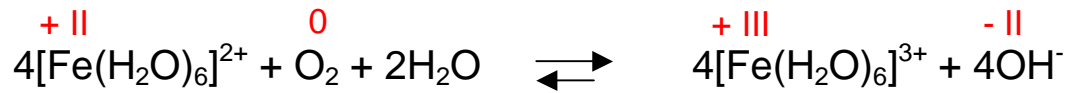
Reaktionsgleichungen:

Reaktionsgleichung 1: Lösung von Eisen- Sulfat- Hepta- Hydrat in sauerstoffarmem Leitungswasser



Hexaaquaferrat(II),
grün

Reaktionsgleichung 2: Aufoxidation von Fe (II) durch gelösten Sauerstoff



Hexaaquaferrat(III),
fast farblos

Reaktionsgleichung 3: Weiterreaktion zum Triaquatrihydroxyferrat(III) - Komplex



Triaquatrihydroxyferrat(III),
rotbraun

4. Die anorganischen Hauptbestandteile des Bodens⁸

Zu den anorganischen Hauptbestandteilen des Bodens gehören das **Bodenwasser**, die **Bodenluft**, die **amorphe anorganische Substanz** und die **Bodenminerale**. Insbesondere die **Bodenminerale** besitzen wichtige bodenchemische Eigenschaften, von denen die Fruchtbarkeit eines Bodens wesentlich abhängt. Zu den wichtigsten **Bodenmineralen** gehören die Carbonate und Sulfate, die Hydroxide, Oxyhydrate und Oxide sowie die vielfältigen Derivate der Kieselsäure.

Die Carbonate besitzen für den Boden aufgrund ihrer Pufferwirkung eine große Bedeutung. Carbonathaltige Böden sind in der Lage die entstehenden Bodensäuren zu neutralisieren.

Wichtig für die Nährstoffversorgung sind die Sulfate. Die Sulfate sind häufig organischen Ursprungs und entstehen erst nach Mineralisation der abgestorbenen organischen Substanz. Der Schwefel als Nährstoff wird von den Pflanzen in der Regel in Form von im Wasser gelösten Sulfat- Ionen aufgenommen.

Die Hydroxide, Oxyhydrate und Oxide verschiedener Metall- Kationen sind aufgrund ihrer Funktion als variable Ionenaustauscher ebenfalls für die Qualität eines Bodens von Bedeutung. Je nach pH- Wert werden an ihnen Anionen oder Kationen reversibel adsorbiert. Dadurch wird eine verstärkte Auswaschung von Nährstoff- Ionen verhindert. Erst nach schrittweiser Desorption werden diese Ionen wieder pflanzenverfügbar. Adsorption und Desorption der verschiedenen Ionen werden dabei von den entsprechenden Verteilungsgleichgewichten zwischen Bodenlösung und Ionenaustauscher bestimmt. Die Hydroxide, Oxyhydrate und Oxide tragen somit dazu bei, daß der Boden eine möglichst gleichbleibende Nährstoffversorgung der Pflanzen ermöglicht.

Von ganz besonderer Bedeutung für den Kationenaustausch sind die Schichtsilikate (v..a. die sogenannten Tonminerale), auf die im Zusammenhang mit Versuch 3 näher eingegangen wird. Die Schichtsilikate gehören wie die Inselsilikate, Gruppensilikate, Kettensilikate und Gerüstsilikate zu den oben erwähnten Derivaten der Kieselsäure. Sie stellen für den Boden im Zuge ihrer Verwitterung eine wichtige Nährstoffquelle dar. So wird z.B. ein Großteil des Kaliums, ein sehr wichtiger Pflanzennährstoff, durch Verwitterung von Silikaten freigesetzt. Auch der Quarz als Anhydrid der Kieselsäure ist als ein Derivat der Kieselsäure aufzufassen. Er stellt gleichzeitig das Endprodukt der Silikatverwitterung dar und ist somit sehr verwitterungsresistent.

⁸ vgl. Hartl, K. (1992), S. 267 – 276.

Versuch 3: Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK) einer Schwarzerde

Unter der **Kationenaustauschkapazität (KAK)** versteht man im bodenchemischen Sinne die Summe der von den Bodenpartikeln adsorbierten austauschbaren Kationen. Sie wird u.a. angegeben in $\text{mmol}_c^9 / 100 \text{ g Boden}$. Die Höhe der KAK ist von der Zusammensetzung der zu ihrer Bestimmung angewandten Austauschlösung abhängig. Die KAK steigt dabei meist mit deren pH- Wert an, da insbesondere die Metalloxide als variable Ionenaustauscher im neutralen bis alkalischen Bereich als Kationenaustauscher fungieren. Deshalb erfolgt die Bestimmung der KAK bei definiertem pH- Wert (meist $\text{pH} = 7 - 7,5$). Außerdem wird die Konzentration der Austauschlösung so gewählt, daß man davon ausgehen kann, daß trotz des angesprochenen Verteilungsgleichgewichts zwischen Bodenpartikel und Bodenlösung nahezu alle potentiellen Kationenaustauschplätze mit Kationen der Austauschlösung besetzt sind. Deshalb spricht man unter diesen Bedingungen auch von der **potentiellen Austauschkapazität**.¹⁰

Im Versuch 3 soll nun die KAK einer Schwarzerde (Bodentyp- Bezeichnung) bestimmt werden. Bei der Schwarzerde (siehe Abb. 5) handelt es sich um einen sehr fruchtbaren Boden, den man in Deutschland in den sogenannten Bördengebieten (Magdeburger Börde, Hildesheimer Börde) findet. Da die Fruchtbarkeit eines Bodens wesentlich von seiner KAK abhängt, ist mit einer hohen KAK zu rechnen. Die Schwarzerde ist ein sogenannter Ah- C- Boden. Dieser Bodentyp besitzt also neben dem C- Horizont (Ausgangsgestein, in der Regel Löß) nur noch einen mächtigen und homogenen Ah- Horizont (humoser Oberbodenhorizont). Der Ah- Horizont ist nicht selten über einen Meter mächtig.¹¹ Die Bodenprobenentnahme zur Durchführung des Versuchs erfolgt sinnvollerweise im Ah- Horizont.

Abb. 5: Schwarzerde aus Löß



⁹ c von charge = Ladung

¹⁰ vgl. Scheffer / Schachtschabel (1992), S. 91 f..

¹¹ vgl. Scheffer / Schachtschabel (1992), S. 412 f..

Versuchsbeschreibung:

Durchführung und Auswertung¹²:

10 g des luftgetrockneten und gemörserten Bodens werden in eine PE- Flasche (500 ml) gegeben. Nach Zusatz von etwa 0,5 g Calciumcarbonat (zur Regulierung des pH- Wertes), 5g Aktivkohle und 250 ml 0,2 molarer Ammonium- Oxalat- Lösung (Austauschlösung) wird die Suspension geschüttelt und danach abfiltriert. Zum Filtrat gibt man 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure (zur Vermeidung von NH₃- Verlusten). Eine Blindprobe (ohne Bodenmaterial) wird ebenfalls angesetzt. Die im folgenden beschriebene Stickstoffbestimmung wird sowohl anhand der Schwarzerde- Probe als auch anhand der Blindprobe durchgeführt.

Zur Stickstoff- Bestimmung werden jeweils 10 ml der Filtrate in den Kjeldahl- Kolben der Kjeldahl- Destillations- Apparatur (siehe Versuchsaufbau) gegeben. Man hängt den Kjeldahl- Kolben an die Apparatur, überprüft alle Schliffverbindungen und stellt einen Erlenmeyerkolben (300 ml) unter den Liebig- Kühler. Im Erlenmeyerkolben werden 50 ml 0,1 molare Salzsäure und 15 Tropfen Indikatorlösung vorgelegt. Das Ablaufrohr des Liebig- Kühlers muß direkt in die Salzsäure eintauchen (evtl. mit dest. Wasser auffüllen). Durch den Tropftrichter werden 20 ml Natronlauge (w = 30%ig) zugetropft. Dadurch reagieren die Ammonium- Ionen im Kjeldahl- Kolben mit den Hydroxid- Ionen der Natronlauge gemäß Reaktionsgleichung 1.

Im Rundkolben (1 l) wird Wasserdampf erzeugt. Die Lösung im Kjeldahl- Kolben wird ebenfalls erhitzt. Entbundener Ammoniak wird nun durch den Wasserdampf ausgetrieben, kondensiert im Liebigkühler und wird in der Vorlage von der vorgelegten Salzsäure neutralisiert (siehe Reaktionsgleichung 2). Insgesamt werden 150 ml Destillat aufgefangen.

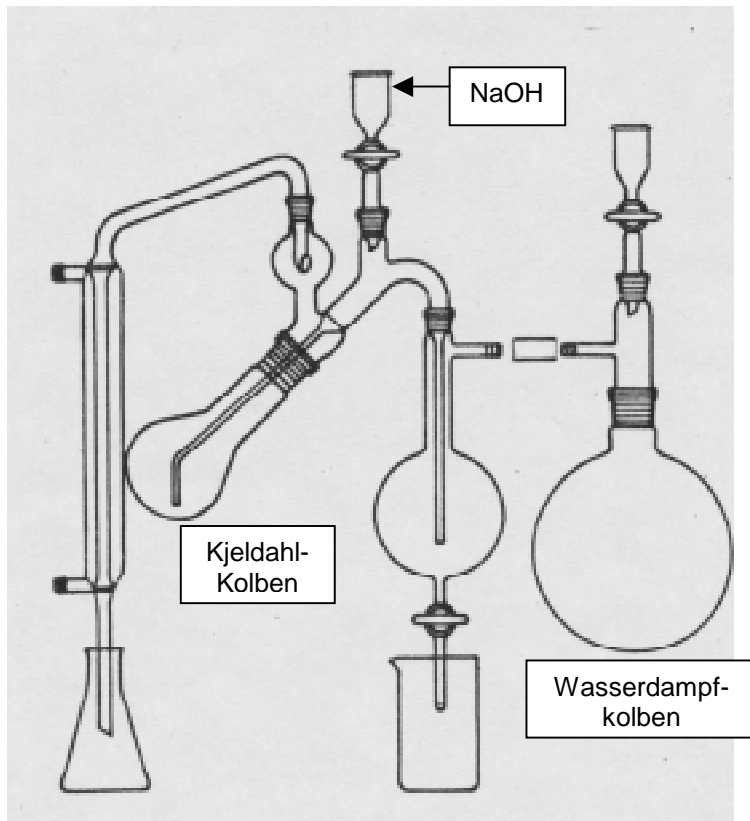
Nachdem 150 ml abdestilliert worden sind, wird der Kjeldahl- Kolben vorsichtig unter Wasserdampf von der Apparatur abgezogen und das Einleitungsrohr mit dest. Wasser abgespült. Anschließend kann die Produktion von Wasserdampf unterbrochen werden. Diese Reihenfolge ist unbedingt einzuhalten, da sonst die Lösung aus dem Kjeldahl- Kolben durch den entstehenden Unterdruck im Wasserkolben durch das Einleitungsrohr zurückgezogen wird.

Das aufgefangene Destillat wird nach Abspülen des Kühlerabflusses mit dest. Wasser mit Natronlauge (0,1 mol / l) bis zum Umschlag von rot nach grün titriert (siehe Reaktionsgleichung 3).

Nach der Differenzbildung aus den verbrauchten Volumina an Natronlauge ($V_{(\text{Schwarzerde- Probe})} - V_{(\text{Blindprobe})}$) erfolgt die Berechnung der KAK in mmol_c / 100g Boden bei dem gewählten Ansatz durch folgende Gleichung:

$$\text{KAK} = \Delta V (\text{NaOH}) \cdot 25 \text{ mmol} / (\text{ml} \cdot 100 \text{ g Boden})$$

¹² vgl. Jungmann, W. – W. (1995), Versuch 17c

Versuchsaufbau:Chemikalien:

1.	Ammonium- Oxalat- Lösung	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,2 mol / l
2.	Calcium- Carbonat	CaCO_3	
3.	Aktivkohle (pulverförmig)	C	
4.	Konz. Schwefelsäure	H_2SO_4	
5.	Natronlauge	NaOH	w = 30% ig
6.	Natronlauge	NaOH	0,1 mol / l
7.	Salzsäure	HCl	0,1 mol / l
8.	Indikatorlösung		
	(0,05 g Bromthymolblau		
	und 0,1 g Methylrot ge-		
	löst in 50 ml Ethanol)		

Materialien:

1. Kjeldahl- Destillations- Apparatur nach Parnas (siehe Abb.)
 - Rundkolben (1 l)
 - Destillations- Aufsatz
 - 2 Einfülltrichter
 - Sammelgefäß mit Hahn
 - Tropfenpfängeraufsatz
 - Kjeldahl- Kolben
 - Liebigkühler mit Destillationsbrücke
 - Heizpils (1 l)
 - Heizpils (250 ml)
 - Becherglas (250 ml)
 - Erlenmeyerkolben (300 ml)
 - Stativmaterial
 - Bürette (50 ml)
2. 2 PE- Flaschen (500 ml)
3. 2 PE- Flaschen (250 ml)
4. 2 Trichter mit Filter

Zu erwartendes Ergebnis:

In der Literatur findet man für die Schwarzerden im Vergleich zu anderen Bodentypen stets hohe Werte für die KAK. So geben D. Schroeder und W.E.H. Blum (1992) für die Schwarzerden eine durchschnittliche KAK von 50 mmol_c / 100g Boden an. Im Vergleich dazu kommen z.B. die Braunerden auf Kationenaustauschkapazitäten von nur < 30 mmol_c / 100g Boden (siehe Tab. 1).¹³ Im Rahmen des Experimentalvortrages wurde für die untersuchte Schwarzerde eine KAK von 45 mmol_c / 100 g Boden ermittelt.

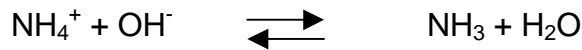
Tab. 1: Kationenaustauschkapazitäten – ein Vergleich

	Schwarzerde	Braunerde
KAK [mmol_c / 100g)	~ 50	< 30
Ton [%]	18	16

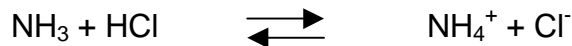
¹³ vgl. Schroeder, D.; Blum, W.E.H. (1992), S. 66 – 69.

Reaktionsgleichungen:

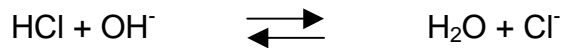
Reaktionsgleichung 1:



Reaktionsgleichung 2:



Reaktionsgleichung 3:

Erläuterungen zum Ergebnis¹⁴:

Wie bereits erwähnt sind unter den anorganischen Hauptbestandteilen des Bodens v.a. die sogenannten Tonminerale in der Lage Kationen reversibel zu adsorbieren. Streng genommen gilt dies nur für die Dreischichttonminerale. Die v.a. in den feuchttropischen Klimaregionen vorkommenden Zwei- und Dreischicht- Tonminerale zeigen nahezu keine Fähigkeit zum Kationenaustausch. Da unter mitteleuropäischen Klimabedingungen in den Böden die Dreischicht- Tonminerale stark überwiegen, möchte ich hier nur auf die Dreischicht- Tonminerale eingehen. Um zu verstehen, warum die Dreischicht- Tonminerale in der Lage sind, Kationen zu adsorbieren, muß man sich mit deren Struktur auseinandersetzen. Exemplarisch für die Dreischicht- Tonminerale soll hier die Struktur des Dreischicht- Tonminerals **Illit** (siehe Abb. 6) erläutert werden, da der Illit der Hauptvertreter der Dreischicht- Tonminerale in der Schwarzerde ist.

Die Struktur des Illits läßt sich formal in drei Schichten gliedern (siehe Abb. 6), weshalb der Illit auch zu den Dreischicht- Tonmineralien gezählt wird. Auf eine sogenannte Tetraederschicht, die aus SiO_4 - Tetraedern besteht, folgt die sogenannte Oktaederschicht, in der Aluminium- Atome oktaedrisch von jeweils 4 O- Atomen und 2 OH- Gruppen umgeben sind. An die Oktaederschicht schließt sich wiederum eine Tetraederschicht aus SiO_4 - Tetraedern an. Da in den SiO_4 - Tetraedern das Silicium teilweise durch Al ersetzt wird (isomorpher Ersatz) kommt es in den Tetraeder- Schichten zu einer negativen Überschlußladung (beachte Stellung des Aluminiums im Periodensystem). Dadurch können Kationen in den sogenannten Zwischenschicht- Räumen zwischen zwei Tetraederschichten eingelagert (adsorbiert) werden. Aufgrund des günstigen Ionen- Radius des Kalium- Kations, werden die Kalium- Ionen besonders stark gebunden. So sind im Falle des Illits die Mehrzahl der Zwischenschicht- Plätze mit Kalium belegt. Nur randlich (siehe Abb. 6) finden sich andere, besser austauschbare Kationen wie v.a. Natrium-, Calcium- und Magnesium- Ionen. Dies ist der Grund, warum der Illit nur über eine mittelmäßige KAK verfügt. Auf die Kalium-

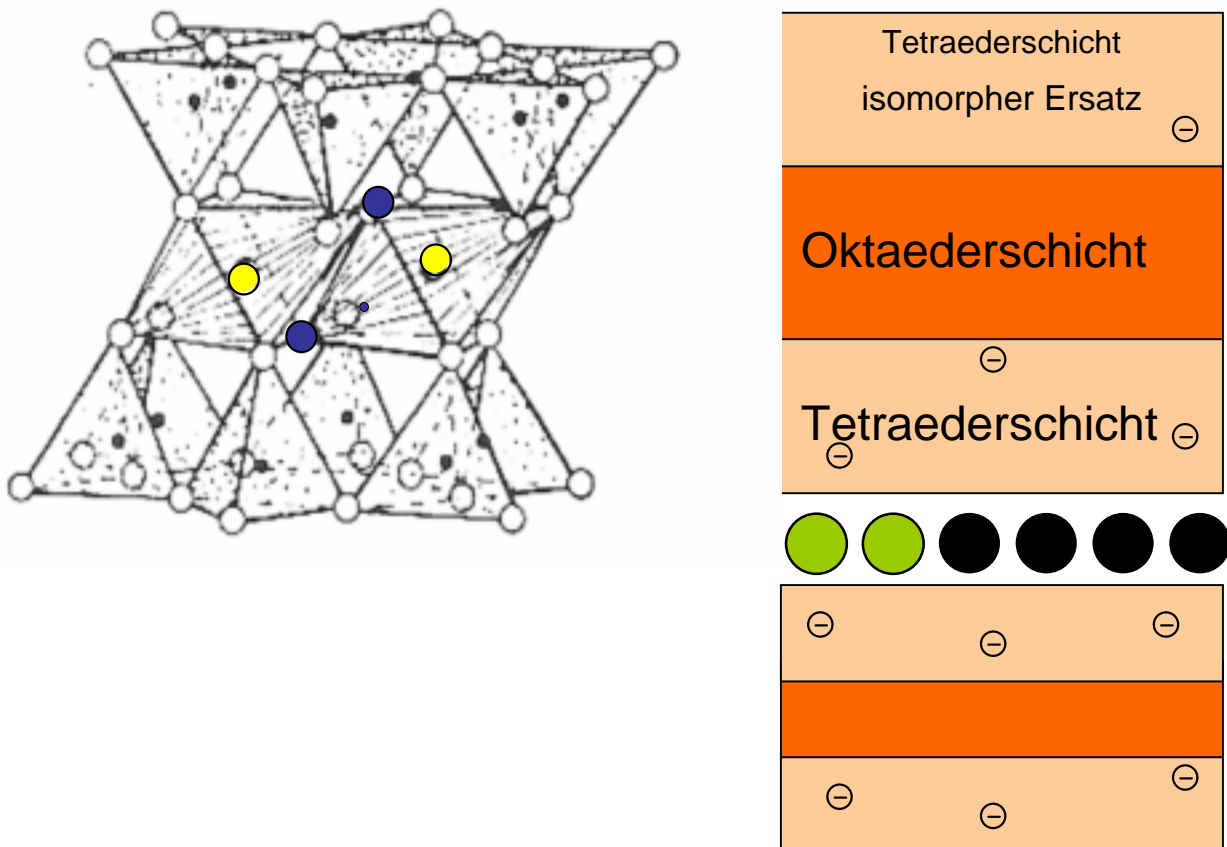
¹⁴ vgl. Scheffer / Schachtschabel (1992), S. 27 f..

Nährstoffversorgung im Boden übt der Illit jedoch eine positive Wirkung aus, da Kalium-Ionen nach und nach durch fortschreitende Verwitterung freigesetzt werden.

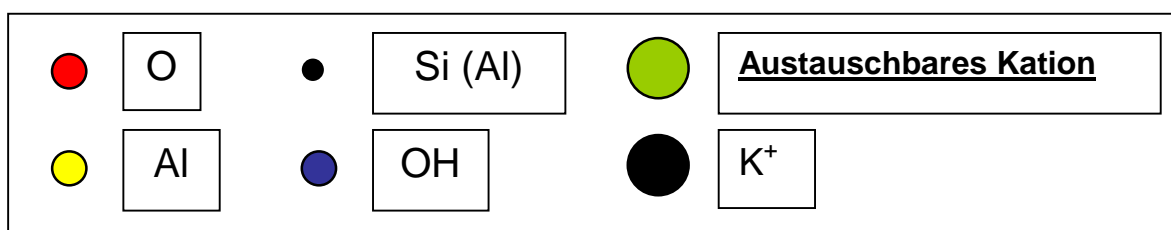
Andere Dreischicht- Tonminerale unterscheiden sich vom Illit im wesentlichen nur in der Besetzung der Zwischenschicht- Plätze (siehe Abb. 6). So besitzen beispielsweise die Dreischicht- Tonminerale Montmorillonit und Vermiculit aufgrund ihrer hohen Anzahl an gut austauschbaren Zwischenschicht- Kationen die höchsten Kationenaustauschkapazitäten.

Wegen der oben gemachten Ausführungen kann der Illit mit seiner mittelmäßigen KAK nicht für die hohe KAK der Schwarzerden verantwortlich sein, v.a. wenn man bedenkt, daß der durchschnittliche Tongehalt der Schwarzerden nicht wesentlich über dem der Braunerden , die ja eine geringere KAK besitzen, liegt. Es ist deshalb naheliegend, den Grund für die hohe KAK der Schwarzerden in den organischen Hauptbestandteilen des Bodens zu suchen, womit ich auf 5. überleiten möchte.

Abb. 6: Struktur des Dreischicht- Tonminerals Illit



Legende:



5. Die organischen Hauptbestandteile des Bodens¹⁵

Zu den organischen Bestandteilen des Bodens, die für die Bodeneigenschaften von Bedeutung sind, zählen in erster Linie die Streustoffe und die Huminstoffe. Sie sind neben dem abgestorbenen tierischen Material Bestandteile des Humus. Zu den Streustoffen gehört die nicht und wenig zersetzte Pflanzensubstanz. Die Huminstoffe sind Produkte des Humifizierungs- Prozesses, auf den später näher eingegangen werden soll.

Generell kann festgehalten werden, daß die organische Substanz im Boden in der Regel die physikalischen und chemischen Bodeneigenschaften positiv beeinflusst (siehe Tab. 2).

Tab. 2: Die Bedeutung der organischen Substanz

<u>Physikalische Eigenschaften</u>	<u>Chemische Eigenschaften</u>
<ul style="list-style-type: none"> ● Erhöhung der <ul style="list-style-type: none"> → Wasserspeicherleistung → Erosionsstabilität → Bodentemperatur ● leichterer Gasaustausch 	<ul style="list-style-type: none"> ● Erhöhung <ul style="list-style-type: none"> → der KAK → des Stickstoff- Angebots → des Schwefel- und Phosphor- Angebots ● Nährelement- Mobilisierung

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften sorgt die organische Substanz z.B. für die Erhöhung der Wasserspeicherleistung. Auch die Erosionsstabilität wird durch die organische Substanz erhöht, so daß der Boden durch sie vor Abtrag durch Wind und Wasser besser geschützt ist. Aufgrund der meist dunklen Farbe der organischen Substanz findet eine verstärkte Absorption der Sonnenstrahlung statt, die zu einer rascheren Erwärmung des Bodens führt. Auf diese Weise kann sich die Vegetationsperiode entscheidend verlängern. Außerdem erhöhen die Streustoffe im Boden den Anteil an größeren Poren, was sich günstig auf den Gashaushalt, insbesondere auf den Gasaustausch zwischen Bodenluft und freier Atmosphäre auswirkt.

Im Hinblick auf die Verbesserung der chemischen Eigenschaften durch die organische Substanz im Boden ist in erster Linie die Erhöhung der Kationenaustauschkapazität (KAK) zu nennen. Hinzu kommt, daß ein großer Teil des von der Pflanze aufgenommenen Stickstoffs, Schwefels und Phosphors aus der organischen Substanz stammt. Diese Nährelemente werden

¹⁵ vgl. Stockmann, S.; Schallies, M. (1995), S. 20 – 24; Barsch, H.; Billwitz, K.; Scholz, E. (1984), S.74 – 76 und Scheffer / Schachtschabel (1992), S. 69 – 72.

nach Mineralisierung durch die Bodentiere und – organismen pflanzenverfügbar. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß viele Nährstoff- Ionen erst durch organische Komplexbildner mobilisierbar, d.h. wasserlöslich werden. Die Lösung der Nährstoffionen im Bodenwasser ist ebenfalls Voraussetzung für ihre Aufnahme durch die Pflanzen.

Aufgrund der oben gemachten Ausführungen ist die Bestimmung und die Bewertung der organischen Substanz im Boden ein wichtiger Hinweis auf die Fruchtbarkeit eines Bodens. Mittels der Bestimmung und Bewertung der organischen Substanz kann man Aufschluß z.B. über notwendige Düngemaßnahmen, insbesondere was den organischen Dünger angeht, bekommen.

Die gängigen Größen zur Bestimmung bzw. Bewertung der organischen Substanz im Boden sind:

- ① **Der Humus- Gehalt**
- ② **Das C / N- Verhältnis**
- ③ **Der Huminstoff- Gehalt**
- ④ **Die Anteile der zu unterscheidenden Huminstoffe**

Ist der **Humus- Gehalt** nur ein Maß für den Anteil der organischen Substanz im Boden, so gewinnt man über das **C / N- Verhältnis** weiterreichende Informationen über die biologische Aktivität und den Mineralisierungsgrad in einem Boden. Je enger das Verhältnis, desto höher ist die biologische Aktivität und der Mineralisierungsgrad. Fruchtbare Böden zeigen deshalb in der Regel ein enges **C / N- Verhältnis**. Auch der Huminstoff- Gehalt und die Anteile der zu unterscheidenden Huminstoffe sind entscheidend für die Fruchtbarkeit eines Bodens. Darauf soll aber im Zusammenhang mit der Behandlung der Huminstoffe und im Rahmen des Versuchs 5 eingegangen werden (siehe 5.1).

Da bereits festgestellt wurde, daß die Schwarzerde eine hohe KAK besitzt (siehe Versuch 3), diese jedoch nicht hinreichend über die anorganischen Bestandteile in dem Boden erklärt werden konnte, soll nun im Versuch 4 der Humus- Gehalt der bereits in Versuch 3 untersuchten Schwarzerde bestimmt werden. Eventuell läßt sich so die hohe KAK über einen hohen Humus- Gehalt erklären, da wie erwähnt die organische Substanz im Boden die KAK zu erhöhen vermag. Daneben soll auch das C / N- Verhältnis der Schwarzerde ermittelt werden.

Versuch 4: Bestimmung des Humus- Gehaltes und des C / N - Verhältnisses einer Schwarzerde¹⁶

Zur Bestimmung des Humus- Gehaltes der Schwarzerde wird zunächst deren Kohlenstoff- Gehalt bestimmt. In diesem Versuch wird dies mittels der sogenannten Methode der „**Nassen Oxidation mit Kalium- Dichromat**“ geschehen. Über die Multiplikation des Kohlenstoff- Gehaltes mit dem Faktor 1,724 kommt man dann auf den Humus- Gehalt. Bei dieser Vorgehensweise muß jedoch die komplizierte Struktur der Huminstoffe berücksichtigt werden, da der Faktor 1,724 einen Kohlenstoff- Gehalt der Huminstoffe von 58 % voraussetzt. Dieser schwankt jedoch zwischen mehr als 60 % bei der Dominanz von Grauhuminsäuren und weniger als 50 % beim überwiegenden Vorhandensein von Fulvosäuren. Trotzdem handelt es sich bei der „**Nassen Oxidation mit Kalium- Dichromat**“ um eine gängige Methode zur Bestimmung des Humus- Gehaltes. Auf ihr beruhen in der Literatur häufig Angaben über den Humus- Gehalt. Im Rahmen des Versuchs 4 wird nur auf die Bestimmung des Humus- Gehaltes eingegangen. Die oben angesprochenen Grauhuminsäuren und Fulvosäuren werden im Zusammenhang mit Versuch 5 behandelt. Der über den Weg der „**Nassen Oxidation mit Kalium- Dichromat**“ ermittelte Kohlenstoff- Gehalt kann zur Bestimmung des C / N- Verhältnisses herangezogen werden. Der für dieses Verhältnis ebenfalls benötigte Stickstoff- Gehalt des Bodens kann wiederum mittels Kjeldahl- Destillation bestimmt werden (siehe Versuchsbeschreibung).

Versuchsbeschreibung:

Durchführung, Erläuterung und Auswertung

zur Bestimmung des Kohlenstoff- Gehaltes und des Humus- Gehaltes:

3 g der Schwarzerde- Probe werden im Abzug in einen Kjeldahl- Kolben ohne Schliff gegeben. Der Kjeldahl- Kolben wird mit Stativmaterial so im Abzug befestigt, daß die Öffnung des Kolbens zum Abzug gerichtet ist und der Kolben mittels Brenner erhitzt werden kann. Unter Umschwenken werden nun 26 ml konz. Schwefelsäure in den Kolben gegeben. Die Suspension wird dann rasch mit dem Brenner auf 200°C erhitzt (Termometer!), wobei die Temperatur 3 Minuten lang eingehalten werden muß. Danach läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen. Durch diesen Vorgang wird erreicht, daß die organische Substanz verkohlt wird, d.h. es findet eine Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs bis zur Stufe des elementaren Kohlenstoffs statt (Oxidationszahl = 0). Erst jetzt werden 20 ml der Kalium- Dichromat- Lösung (2/6 mol / l) in den Kjeldahl- Kolben gegeben. Nach vorsichtigem Schütteln des Kolbens und Wiederbefestigung des Kolbens wie oben beschrieben wird erneut erhitzt (auf 160°C). Nachdem die Lösung 10 Minuten gesiedet hat, läßt man wiederum auf Raumtemperatur abkühlen. Durch diesen Versuchsschritt wird der elementare Kohlenstoff unter

¹⁶ Vgl. ; Barsch, H.; Billwitz, K.; Scholz, E. (1984), S.77 – 85.

Reduzierung des Chroms zu Cr^{3+} zu Kohlendioxid oxidiert (siehe Reaktionsgleichung 1). Der Inhalt des Kjeldahl- Kolbens wird nun quantitativ in einen Meßkolben (250 ml) überführt und dieser bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und geschüttelt. 15 ml aus dem Meßkolben werden abzentrifugiert. Vom Überstand pipettiert man 10 ml in einen Erlenmeyerkolben (300 ml). Man setzt 25 ml der frisch angesetzten 0,1 molaren Eisen(II)- Sulfat- Lösung, 2 ml der schwefelhaltigen Phosphorsäure und 8 Tropfen Indikatorlösung (siehe Chemikalien) hinzu. Durch die Zugabe der Fe^{2+} - Ionen aus der Eisen(II)- Sulfat- Lösung wird das Chrom aus den noch vorhandenen Dichromat- Ionen unter Bildung von Fe^{3+} - Ionen zu Cr^{3+} - Ionen reduziert (siehe Reaktionsgleichung 2). Die so entstandene neue Konzentration an Fe^{2+} - Ionen wird nun mittels Redox titration mit Kalium- Dichromat- Lösung (0,1/6 mol / l) bestimmt (siehe Reaktionsgleichung 2 und 3). Mittels des Ergebnisses kann man die nach der Oxidation des elementaren Kohlenstoffs noch vorhandene Dichromat- Ionen- Konzentration bestimmen. Aus dieser wiederum läßt sich die zur Oxidation des elementaren Kohlenstoffs benötigte Menge an Dichromat- Ionen errechnen. Unter Berücksichtigung der eingesetzten Mengen und Konzentrationen sowie der Stöchiometrie in den Reaktionsgleichungen läßt sich schließlich der Kohlenstoff- Gehalt durch folgende Formel berechnen:

$$\text{C [g / 100 g Boden]} = 5,38 - 0,34 \cdot (25 - \text{Verbrauch an Maßlösung})$$

Durch Multiplikation des so ermittelten Kohlenstoff- Gehaltes mit dem Faktor 1,724 kommt man auf den Humus- Gehalt der Bodenprobe.

Durchführung, Erläuterung und Auswertung

zur Bestimmung des Stickstoff- Gehaltes und des C / N- Verhältnisses:

Zur Bestimmung des Stickstoff- Gehaltes mittels Kjeldahl- Destillation kann ebenfalls mit der Aufschlußlösung aus dem Meßkolben (250 ml), die zur Bestimmung des Kohlenstoff- Gehaltes verwendet wurde, gearbeitet werden. In dieser Aufschlußlösung liegt der in der Bodenprobe vorhandene Stickstoff aufgrund der Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Form von Ammonium- Sulfat vor. Die Ammonium- Konzentration und somit auch der Stickstoff- Gehalt der Bodenprobe kann somit mit der Kjeldahl- Destillation bestimmt werden. Bei dieser Methode handelt es sich um eine Gesamt- Stickstoff- Bestimmung. Es wird also nicht nur der organisch gebundene Stickstoff erfaßt, sondern auch der anorganisch gebundene. Wie bereits angedeutet ist jedoch in der Regel ein Großteil des Boden- Stickstoffs in der organischen Substanz gebunden. Zwecks Bestimmung des Stickstoff- Gehaltes gibt man 50 ml der Aufschlußlösung aus den Meßkolben (250 ml) und 2 tropfen Methylrot in den Kjeldahl- Kolben der Kjeldahl- Destillationsapparatur (vgl. Versuch 3). Ansonsten verläuft die Destillation wie unter Versuch 3 beschrieben. Allerdings muß darauf geachtet werden, daß soviel Natronlauge ($w = 30\%$) in den Kjeldahl- Kolben gegeben wird, daß die Lösung im Kolben nach gelb umschlägt, wir uns also im alkalischen Bereich befinden.

Nach Ermittlung der Ammonium- Konzentration und Umrechnung auf die Stoffmenge bzgl. des Gesamtvolumens der Aufschlußlösung kann unter Berücksichtigung der Atommasse des Stickstoffs der Stickstoff- Gehalt berechnet werden (Angabe in g Stickstoff pro 100 g Boden).

Durch Bildung des Quotienten aus Kohlenstoff- Gehalt und Stickstoff- Gehalt kommt man zum C / N- Verhältnis.

Chemikalien:

- | | | | |
|-----|--|------------------------|---------------|
| 1. | Kalium- Dichromat- Lösung | $K_2Cr_2O_7$ | 2/6 mol / l |
| 2. | Kalium- Dichromat- Lösung | $K_2Cr_2O_7$ | 0,1/6 mol / l |
| 3. | Eisen(II)- Sulfat- Hepta- Hydrat- Lösung | $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ | 0,1 mol / l |
| 4. | Schwefelhaltige Phosphorsäure | | |
| | ● 15 ml konz. Schwefelsäure | H_2SO_4 | |
| | ● 15 ml konz. Phosphorsäure | H_3PO_4 | |
| | ● 70 ml entionisiertes Wasser | H_2O | |
| 5. | Diphenylaminsulfonsäure- Indikator- lösung
(0,2 g kristallisierte Diphenylamin- sulfonsäure in 100 ml entioni- siertem Wasser gelöst) | | |
| 6. | Konz. Schwefelsäure | H_2SO_4 | |
| 7. | Natronlauge | $NaOH$ | w = 30% ig |
| 8. | Natronlauge | $NaOH$ | 0,1 mol / l |
| 9. | Salzsäure | HCl | 0,1 mol / l |
| 10. | Indikatorlösung
(0,05 g Bromthymolblau und 0,1 g Methylrot gelöst in 50 ml Ethanol) | | |

Materialien:

1. Kjeldahl- Kolben ohne Schliff
2. Vollpipetten (10, 20, 50 ml)
3. Brenner

4. Erlenmeyerkolben (300 ml)
5. Bürette (50 ml)
6. Thermometer (bis 300°C)
7. Diverses Stativmaterial
8. Meßkolben (250 ml)
9. Zentrifuge (incl. Zentrifugengläser)
10. Magnetrührer mit Rührfisch

außerdem: Kjeldahl- Destillations- Apparatur (siehe Versuch 3)

Zu erwartendes Ergebnis:

Der Name des Bodentyps Schwarzerde deutet auf eine dunkle Farbe des Bodens hin, was wiederum wie oben bereits erwähnt für einen humusreichen Boden spricht. In der Literatur findet diese Vermutung Bestätigung. So findet man z.B. im Scheffer / Schachtschabel Humus-Gehalt- Werte für mitteleuropäischen Schwarzerden (angegeben in g / 100 g Boden) von 2 bis 6, wobei der Durchschnittswert bei 3 liegt. Zum Vergleich besitzen die Gleye, die ebenfalls zu den humusreicheren Bodentypen gezählt werden können, nur einen durchschnittlichen Humus- Gehalt von 2,21 g pro 100 g Boden. Die hohe KAK der Schwarzerde scheint also tatsächlich im hohen Humus- Gehalt begründet zu sein.

Angaben für das C / N- Verhältnis in Schwarzerden weisen ein enges C / N- Verhältnis von um die 10 aus. (siehe auch Tab. 3¹⁷)

Die Schwarzerde besitzt also eine hohe biologische Aktivität und einen hohen Mineralisierungsgrad.

Tab. 3: Humus- Gehalt und C / N- Verhältnis – Angaben aus der Literatur

<u>Bodentyp</u>	<u>Humus [g / 100 g Boden]</u>	<u>C / N</u>
Schwarzerden (Mitteleuropa)	2,0 – 6,0 Mittelwert = 3,0	~ 10
Gleye	Mittelwert = 2,21	-

Im Rahmen des Experimentalvortrages wurde für den Humus- Gehalt der untersuchten Schwarzerde ein Wert von 2,77 (C- Gehalt = 1,61) ermittelt. Das C / N- Verhältnis lag bei 12. Diese Werte decken sich gut mit den Werten in der Literatur (siehe u.a. Tab. 3).

¹⁷ Vgl. Scheffer / Schachtschabel (1992), S. 101 und S. 412.

5.1 Die Huminstoffe¹⁸

Im Rahmen des Versuchs 4 wurde auf den Humus- Gehalt und das C / N- Verhältnis eingegangen. Um die Bestimmung und Bewertung der organischen Substanz in der in den Versuchen 3 und 4 bereits untersuchten Schwarzerde zu vervollständigen, müssen noch der Huminstoff- Gehalt und die Anteile der zu unterscheidenden Huminstoffe ermittelt werden. Bevor dem im Versuch 5 Rechnung getragen wird, möchte ich noch etwas näher auf die Huminstoffe im allgemeinen eingehen. Dieses gestaltet sich aus chemischer Sicht jedoch als schwierig, da die Huminstoffe eine Stoffklasse darstellen, deren Verbindungen sich weder über eine allgemeingültige Konstitutionsformel noch über ein einheitliches Bauprinzip, wie etwa bei den Proteinen, charakterisieren lassen. Fest steht eigentlich nur, daß der Hauptentstehungsort der Huminstoffe der Boden ist, in dem sie im Verlauf des Humifizierungs- Prozesses gebildet werden.

Die Humifizierung ist ein biochemischer Prozeß, bei dem Spalt- und Zwischenprodukte der aus dem Zellverband freigesetzten organischen Stoffe (u.a. Proteine, Kohlenhydrate, Pektine, Zellulose, Lignine, Gerbstoffe, Fette) durch die unterschiedlichsten Reaktionen miteinander reagieren und hochmolekulare stabile Huminstoffe bilden.¹⁹

Bezüglich dieser vielfältigen Reaktionen kann kein allgemeingültiger Reaktionsmechanismus formuliert werden. In der Literatur findet man manchmal einen Hinweis auf bestimmte Modellreaktionen (z.B. Maillard- Reaktion), auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Abschließend soll festgehalten werden, daß sich durch den Prozeß der Humifizierung im Boden braun- bis schwarzgefärbte, höher- bis hochmolekulare Verbindungen (Huminstoffe) bilden. Die wichtigsten Bauelemente der Huminstoffe sind in Abb. 7 dargestellt.

Es stellt sich nun die Frage, wie man trotz des beschriebenen „chemischen Chaos“ den Huminstoff- Gehalt bestimmen kann, und wie man bestimmte Huminstoffe zwecks Bestimmung der Anteile von unterscheidbaren Huminstoffen voneinander trennen kann. Dabei nutzt man das unterschiedliche Lösungsverhalten einzelner Huminstoff- Fraktionen aus (siehe Abb. 8). Da die einzelnen Fraktionen unterschiedliche Wirkungen auf die Bodeneigenschaften besitzen, bekommt man über die einzelnen Anteile ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der organischen Substanz im Boden (siehe auch Abb. 8).

Zur Trennung der einzelnen Huminstoff- Fraktionen müssen zunächst aus der Bodenprobe die Huminstoffe mit einem geeigneten Extraktionsmittel extrahiert werden (siehe auch Durchführung Versuch 5). Mit Natronlauge (1 mol / l) läßt sich dann die Huminstoff- Fraktion der Humine aufgrund ihrer Unlöslichkeit in dieser Natronlauge von der Fulvosäuren- und Huminsäuren- Fraktion abtrennen, da die Huminsäuren und Fulvosäuren bei diesem Vorgang in Lösung bleiben (siehe Abb. 8). Die Huminsäuren und Fulvosäuren lassen sich dann durch Zugabe von 10%iger Schwefelsäure voneinander separieren. Dabei erfolgt im Gegensatz zu den Fulvosäuren die Fällung der Huminsäuren. Die Unterschiede in der Löslichkeit beruhen auf den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Huminsäuren und Fulvosäuren. Besitzen die gelb bis rotbraunen Fulvosäuren eine hohe Acidität, so sind die braun bis schwarzen Huminsäuren nur mittelstark sauer. Die schwarzen Humine, die in Bezug auf die Bodeneigenschaften nur eine untergeordnete Rolle spielen, sind schwach sauer. Die Fulvosäuren besitzen im Gegensatz zu den Huminsäuren außerdem viele Carbonylgruppen. Auf der anderen Seite verfügen die Huminsäuren über einen höheren aromatischen Anteil.

Zu der bodenchemisch negativ zu beurteilenden Eigenschaft der Fulvosäuren, einen starken Säurecharakter zu besitzen, tritt eine weitere negative Eigenschaft hinzu. So bilden die Fulvosäuren mit Nährstoff- Ionen häufig lösliche Komplexe, so daß eine verstärkte

¹⁸ Vgl. Ziechmann, W. (1997), S. 13 – 23 und S. 31 – 35.

¹⁹ Vgl. Leser, H.; Haas, H.-D.; Mosimann, T.; Paesler, R. (1993), S. 256.

Auswaschung dieser erfolgen kann. Die Huminsäuren hingegen haben die positive Eigenschaft, mit toxischen Metall- Ionen (Fe^{3+} , Al^{3+}) unlösliche Humate zu bilden, die somit für die Lebewelt unschädlich sind.

Bei den Huminstoffen kann man weitergehend unterscheiden zwischen den Braunhuminsäuren und den Grauhuminsäuren. Die Bestimmung der einzelnen Anteile erfolgt über eine photometrische Bestimmung (siehe auch Durchführung Versuch 5). Dabei zeigen die Grauhuminsäuren ein höheres Sorptionsvermögen als die Braunhuminsäuren, so daß ein hoher Anteil an Grauhuminsäuren in Bezug auf die Nährstoff- Versorgung eines Bodens positiv zu bewerten ist.

Abb.7: Die wichtigsten Bauelemente der Huminstoffe

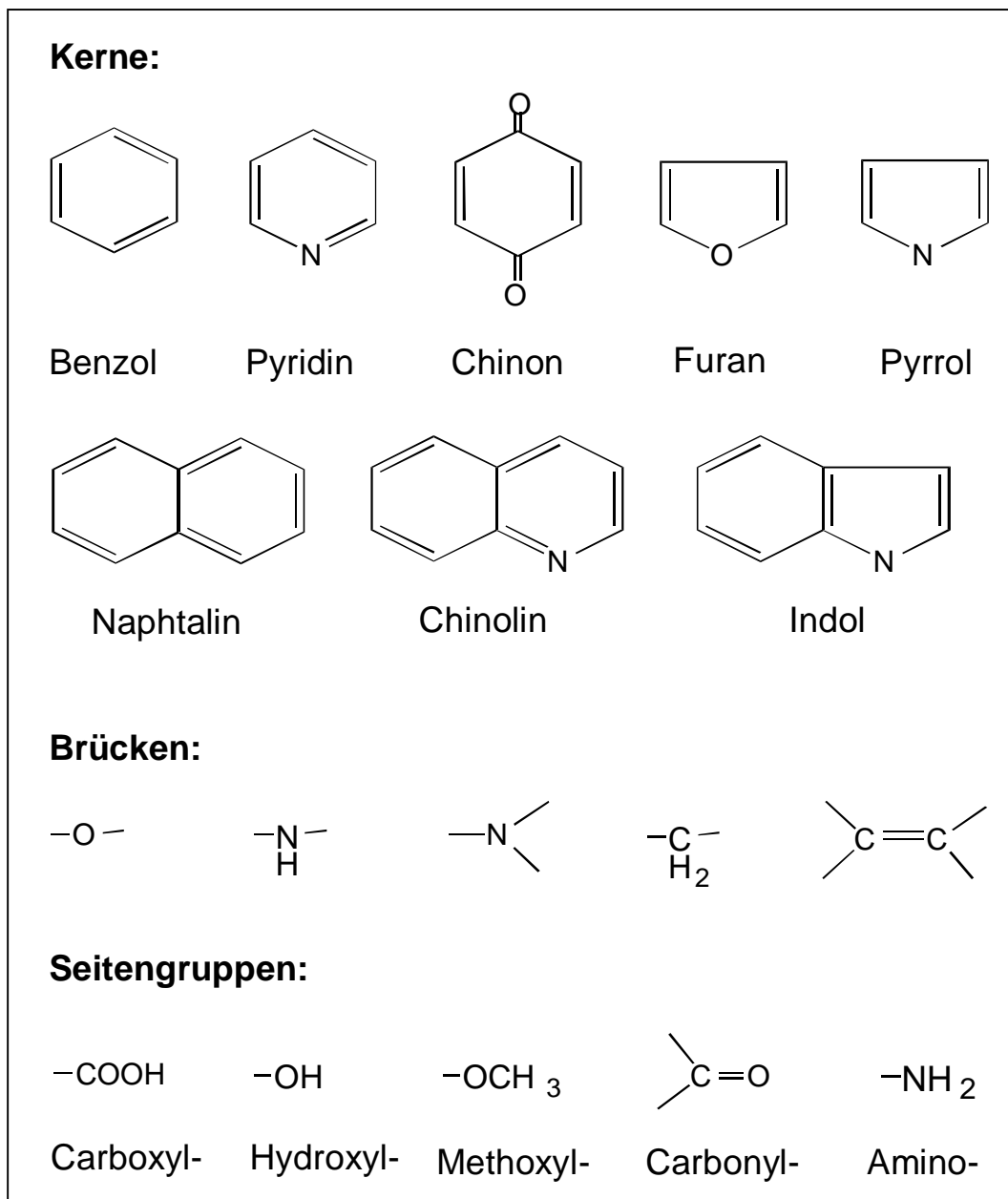
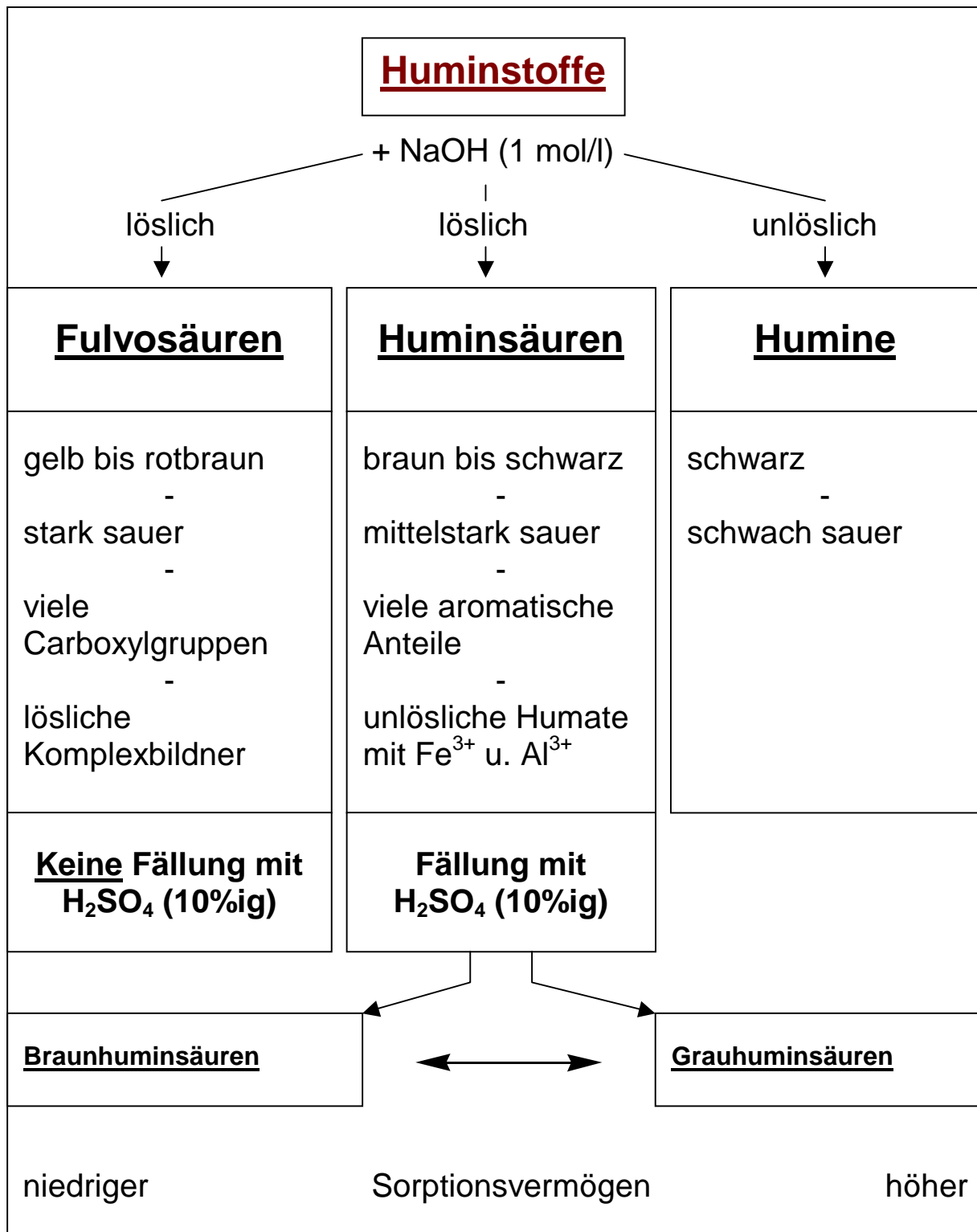


Abb. 8: Trennung von Huminstoff- Fraktionen und Eigenschaften dieser Huminstoff- Fraktionen²⁰



²⁰ Vgl. ; Barsch, H.; Billwitz, K.; Scholz, E. (1984), S. 81 – 85.

Versuch 5: Der Huminstoff- Gehalt und die Anteile der einzelnen Huminstoff-Fractionen einer Schwarzerde²¹

In Versuch 5 sollen der Huminstoff- Gehalt und die einzelnen Anteile der Huminstoff-Fractionen in der bereits in Versuch 3 und 4 untersuchten Schwarzerde bestimmt werden.

Versuchsbeschreibung:

Durchführung, Erläuterung und Auswertung:

5 g der Schwarzerde- Probe (luftgetrocknet) werden in einen Erlenmeyerkolben (250 ml) gegeben und mit 100 ml Extraktionslösung versetzt. Zur Herstellung der Extraktionslösung werden 44,6 g Natriumpyrophosphat und 4 g Natriumhydroxid in einen Meßkolben (1 l) eingewogen und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Durch Zugabe dieses Extraktionsmittels gehen die Fulvosäuren und Huminsäuren in Lösung, die Humine sind aufgrund des gelösten Natriumhydroxids in diesem Extraktionsmittel nicht löslich (vgl. Abb.7).

Der Erlenmeyerkolben mit dem Extraktionsmittel und der Bodenprobe wird nun mit einem Stopfen verschlossen und kräftig geschüttelt. Danach läßt man den Erlenmeyerkolben 16 bis 18 Stunden stehen.

Nach den 16 bis 18 Stunden schüttelt man den Erlenmeyerkolben nochmals und zentrifugiert dessen Inhalt 60 Minuten lang bei 3000 Umdrehungen pro Minute. Vom Überstand werden nun 10 ml in ein Becherglas (50 ml) pipettiert. Aus einer Bürette gibt man dann so viele Tropfen der Schwefelsäure (1 mol / l) hinzu, bis sich die Lösung leicht trübt. Den Inhalt des Becherglases gibt man in eine Porzellanschale, die man dann auf ein Wasserbad stellt, um bis zur vollständigen Trockne einzudampfen. Den Rückstand überführt man quantitativ in einen Kjeldahl- Kolben ohne Schliff, um anschließend den Kohlenstoff- Gehalt des Rückstandes mittels der Methode der „**Nassen Oxidation mit Kalium- Dichromat**“ zu bestimmen. Zur Durchführung dieser Bestimmung siehe Versuch 4. Bestimmt wird der Kohlenstoff- Gehalt der Fulvo- und Huminsäuren, der wiederum angegeben wird in g Kohlenstoff pro 100 g Boden.

Nun werden erneut 20 ml des Überstandes der zentrifugierten Extraktionslösung in ein Becherglas (100 ml) pipettiert. Es folgt die Zugabe von Schwefelsäure (w = 10%-ig), bis eine einsetzende Trübung bei Umrühren (Magnetrührer mit Rührfisch) bestehen bleibt. Danach werden noch 10 ml der Schwefelsäure (w = 10%ig) hinzugefügt. Die Lösung wird auf der Heizplatte des Magnetrührers kurzzeitig auf 80°C erwärmt (Thermometer). Die Lösung wird dann über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag haben sich dann die Huminsäuren als Bodensatz abgesetzt. Die Fulvosäuren befinden sich weiterhin in Lösung. Man schüttelt nun das Becherglas und filtriert die entstehende Suspension mit einem harten Filter so ab, daß der ehemalige Bodensatz quantitativ in den Filter überführt wird. Das Nachspülen erfolgt mit Schwefelsäure (0,5 mol / l). Der Trichter wird dann auf einen Meßkolben (100 ml) gesetzt

²¹ Vgl. ; Barsch, H.; Billwitz, K.; Scholz, E. (1984), S. 81 – 85.

und der Huminsäurenidenschlag mittels heißer Natronlauge (0,5 mol / l) aufgelöst, bis der Filter farblos ist. Der Meßkolben wird schließlich mit destilliertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. Nach Schütteln des Meßkolbens werden 15 ml des Inhalts in ein Becherglas (50 ml) gegeben. Es erfolgt wiederum tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure (1 mol / l) aus der Bürette, bis eine Trübung einsetzt. Nach Eindampfen des Becherglas- Inhaltes wird nun wiederum vom Rückstand der Kohlenstoff- Gehalt mittels der Methode der **„Nassen Oxidation mit Kalium- Dichromat“** bestimmt (siehe Versuch 4). Man erhält den Kohlenstoff- Gehalt der Huminsäuren, den man ebenfalls angibt in g Kohlenstoff pro 100 g Boden.

Unter Berücksichtigung, daß aufgrund des hohen Humifizierungsgrades in der Schwarzerde- Probe der Huminstoff- Gehalt mit einem zu vernachlässigendem Fehler dem Gesamt- Kohlenstoff- Gehalt entspricht, berechnen sich die Anteile der einzelnen Huminstoff- Fraktionen wie folgt:

$$\text{Huminsäuren- Anteil} = \frac{B}{A}$$

$$\text{Fulvosäuren- Anteil} = \frac{C - B}{A}$$

$$\text{Anteil der Humine} = \frac{A - C}{A}$$

A = Gesamt- Kohlenstoff- Gehalt (siehe Versuch 4)

B = Kohlenstoff- Gehalt der Huminsäuren (siehe oben)

C = Kohlenstoff- Gehalt der Huminsäuren und Fulvosäuren (siehe oben)

Zur Bestimmung der Anteile der Grau- und Braun- Huminsäuren muß ein Huminsäure- Extrakt hergestellt werden. Dazu müssen unter Einsatz größerer Mengen (10 g der Schwarzerde- Probe und 200 ml Extraktionslösung in einem Erlenmeyerkolben (500 ml)) die oben beschriebenen Schritte bis zur Lösung des Huminsäure- Niederschlages mit 0,5 molarer Natronlauge wiederholt werden. Der Huminsäure- Extrakt wird in eine Photometer- Küvette gegeben. Mit einem Photometer werden die Extinktionen nach Nullstellung des Photometers mit einer Blindprobe (0,5 molare Natronlauge) bei den Wellenlängen von 472 und 664 nm gemessen. Nach Bildung des Quotienten aus der Extinktion bei 472 nm und der Extinktion bei 664 nm können die tendenziellen Anteile an Grau- und Braunhuminsäuren anhand von Tab. 4 abgelesen werden.

Die oben beschriebene Möglichkeit zur Bestimmung der tendenziellen Anteile an Grau- und Braunhuminsäuren ergibt sich aus der Tatsache, daß die Grauhuminsäuren ein anderes Absorptionsverhalten im sichtbaren Bereich des Lichtes zeigen als die Braunhuminsäuren. So zeigt die Absorptionskurve der Grauhuminsäuren ein schwaches Abfallen vom kurzwelligen zum langwelligen Bereich hin, die der Braunhuminsäuren hingegen zeigt ein starkes Abfallen.

Tab. 4: Anteile an Grau- und Braunhuminsäuren²²

<u>(Q_{4/6})</u>	<u>Grauhuminsäuren- Anteil</u>	<u>Braunhuminsäuren- Anteil</u>
< 3	> 80%	< 20%
3 bis 3,3	60 bis 80%	20 bis 40%
3,3 bis 3,7	40 bis 60%	40 bis 60%
3,7 bis 4,2	20 bis 40%	60 bis 80%
> 4,2	< 20%	> 80%

Chemikalien:

- | | | | |
|----|--|---|-------------|
| 1. | Natriumpyrophosphat (kristallin, rein) | $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ | |
| 2. | Natriumhydroxid | NaOH | |
| 3. | Schwefelsäure | H_2SO_4 | 1 mol / l |
| 4. | Schwefelsäure | H_2SO_4 | 0,5 mol / l |
| 5. | Schwefelsäure | H_2SO_4 | w = 10% ig |
| 6. | Natronlauge | NaOH | 0,5 mol / l |
| 7. | destilliertes Wasser | H_2O | |

außerdem: Chemikalien zur Bestimmung des Kohlenstoff- Gehaltes mittels der Methode der „**Nassen Oxidation mit Kalium- Dichromat**“ (siehe Versuch 4)

Materialien:

1. Erlenmeyerkolben (250 ml und 500 ml)
2. Bechergläser (50 ml und 100 ml)
3. Trichter
4. harter Filter
5. Meßkolben (1l und 100 ml)
6. Bürette (50 ml)

7. Vollpipetten (10 ml, 20 ml und 100 ml)
8. Wasserbad
9. Thermometer
10. Meßpipette (20 ml)
11. Photometer mit Küvetten
12. Stopfen für den Erlenmeyerkolben
13. Zentrifuge (incl. Zentrifugengläser)
14. Porzellanschale
15. Kjeldahl- Kolben
16. Magnetrührer mit Rührfisch

außerdem: Materialien zur Bestimmung des Kohlenstoff- Gehaltes mittels der Methode der „**Nassen Oxidation mit Kalium- Dichromat**“ (siehe Versuch 4)

Ergebnisse im Rahmen des Experimentalvortrages und deren Bewertung

Unter Verwendung des Gesamt- Kohlenstoff- Gehaltes der Schwarzerde- Probe von 1,61 (siehe Versuch 4) als Huminstoff- Gehalt wurden im Rahmen des Experimentalvortrages folgende Anteile bzgl. der einzelnen Huminstoff- Fraktionen ermittelt:

Anteil der Humine	=	0,04 g C / 100 g Boden	=	2,5%
Anteil der Fulvosäuren	=	0,36 g C / 100 g Boden	=	22,4%
Anteil der Huminsäuren	=	1,21 g C / 100 g Boden	=	75,2%
Anteil der Grauhuminsäuren an den Huminsäuren	=		=	20 bis 40 %
Anteil der Braunhuminsäuren an den Huminsäuren	=		=	60 bis 80 %

Vor allem aufgrund des hohen Huminsäure- Anteils ist die Schwarzerde bzgl. der Huminstoff- Zusammensetzung als ein guter Boden zu bezeichnen, da ja die Huminsäuren bessere bodenchemische Eigenschaften besitzen als die Fulvosäuren. Ein hoher Fulvosäuren- Anteil würde sich negativ auf die Bodenfruchtbarkeit auswirken.

Der Anteil der sowieso bodenchemisch gesehen nicht so relevanten Humine ist quasi zu vernachlässigen.

²² Vgl. ; Barsch, H.; Billwitz, K.; Scholz, E. (1984), S. 82.

Überraschend erscheint das Ergebnis bzgl. der Grau- und Braunhuminsäuren. Da festgestellt wurde (Versuch 3), daß die Schwarzerde eine hohe Kationenaustauschkapazität (KAK) besitzt, hätte man sicherlich mit einem höheren Anteil an Grauhuminsäuren rechnen können. Die Huminsäuren- Zusammensetzung scheint bzgl. der KAK aufgrund des hohen Huminsäure- Anteils nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

6. Die natürliche Versauerung von Böden²³:

Nach der Behandlung der anorganischen und organischen Hauptbestandteile sowie der Grundlagen zur Entstehung unterschiedlicher Bodentypen fällt es nun leichter, einige Phänomene im Boden oder auch bestimmte Bodeneigenschaften zu erklären. So fällt es einem jetzt z.B. leichter zu verstehen, warum die Versauerung von Böden nicht zwingend anthropogenen Ursprungs sein muß, sondern daß der Versauerung auch ein natürlicher Ursachenkomplex zugrunde liegen kann. Es ist in diesem Zusammenhang jedoch häufig schwer abzuschätzen, in welchem Maße der anthropogene Säureeintrag (Stichwort Saurer Regen) eine natürlich bedingte Versauerung eines Bodens noch forciert.

Um von einer natürlichen Versauerung eines Bodens sprechen zu können, müssen in der Regel zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Eine Voraussetzung ist eine verstärkte natürliche Säurebildung, die andere eine unzureichende Pufferkapazität des Bodens. Die gebildeten Bodensäuren können somit durch die vorhandenen Puffersysteme im Boden nicht vollständig neutralisiert werden.

Der natürliche Säureeintrag in den Boden stammt u.a. aus den Pflanzenwurzeln, die als eine Art Ionenaustauscher fungieren. Erst durch die Abgabe von Säure- Ionen (H_3O^+) können die Wurzeln im Austausch Nährstoff- Ionen aufnehmen, wobei die abgegebenen Säure- Ionen gleichzeitig für eine verstärkten Nährstoff- Ionen- Freisetzung z.B. aus den Bodenmineralien sorgen (Säureverwitterung).

Eine weitere Säure- Quelle im Boden stellt die Bodenatmung dar, da das im Zuge der Bodenatmung freigesetzte Kohlendioxid teilweise mit dem Bodenwasser zur Kohlensäure reagiert.

Von entscheidender Bedeutung für die natürliche Versauerung eines Bodens sind jedoch die Säuren, die im Verlauf des Humifizierungs- Prozesses entstehen. Wie bereits zuvor erwähnt, kann v.a. die Bildung von Fulvosäuren einen starken Säureschub im Boden bewirken. Ob es zu einer verstärkten Fulvosäuren- Bildung kommt hängt wesentlich von der Vegetation am entsprechenden Standort ab. So kommt es z.B. in Nadelwäldern zu einer stärkeren Fulvosäuren- Bildung im Verlaufe des Humifizierungs-Prozesses als in reinen Laubwäldern. Welche Vegetation an einem Standort anzutreffen ist, ist natürlich wiederum abhängig von bestimmten Standort- Faktoren, zu denen auch alle bereits genannten bodenbildenden Faktoren gehören. In diesem Zusammenhang wird die große ökologische Bedeutung des Bodens für die einzelnen Ökosysteme deutlich.

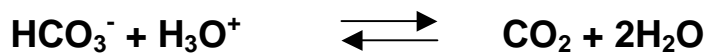
Eine verstärkte natürliche Säurebildung im Boden kann natürlich nur dann zu einer Versauerung des Bodens führen, wenn diese nicht ausreichend neutralisiert werden können. Zur Neutralisation der entstehenden Bodensäuren kommen die im folgenden genannten Puffersysteme in Frage. Von entscheidender Bedeutung für einen Boden ist es, welche Puffersysteme im Boden zur Verfügung stehen und welche Puffersysteme bei welchen pH- Werten wirksam werden.

Bei pH- Werten zwischen 7 und 5 sind die Carbonat- Puffer (zwischen pH = 8,6 - 6,2), die Gerüstsilikat- Puffer (bis pH = 5), die mineralischen Austauschpuffer wie z.B. die Tonminerale (zwischen pH = 8 - 5,5) und die organischen Austauschpuffer wie z.B. die Huminstoffe (zwischen pH = 8 - 3) wirksam (siehe Abb. 9). In diesem Bereich liegen optimale Wachstumsbedingungen für die meisten Pflanzen vor. Generell kann man sagen, daß ein Boden mit ausreichendem Carbonat- Gehalt gut vor Versauerung geschützt ist. Wenn jedoch v.a. die mineralischen und organischen Austauscher als Puffersysteme wirksam werden, besteht die Gefahr, daß an den Austauscherplätzen verstärkt Nährstoff- Ionen gegen H_3O^+ - Ionen eingetauscht werden und es zu einer verstärkten Nährstoff- Auswaschung kommt

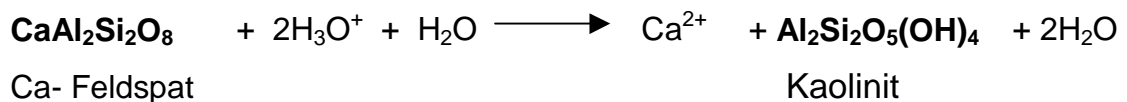
²³ Vgl. Bartels, U.; Knabe, W. (1990), S.131 – 134, Bochter, R. (1993), S. 5 – 7, Lux, J.; Fabig, W. (1987), S.7 – 8, Dämmgen, U.; Frühauf, D. (1985), S. 291 – 295.

(siehe Reaktionsgleichung 4). Diese Gefahr steigt natürlich mit sinkende pH- Wert im Boden. Die Wirkungsweise der einzelnen Puffersysteme lassen sich durch folgende vereinfachte Reaktionsgleichungen verdeutlichen (siehe Reaktionsgleichungen 1 – 4).

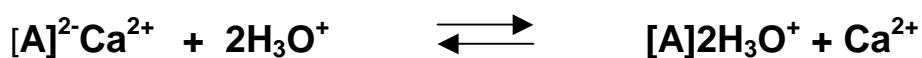
Reaktionsgleichungen 1 - 2: Wirkungsweise der Carbonat-Puffer am Beispiel von CaCO_3



Reaktionsgleichung 3: Wirkungsweise der Gerüstsilikat-Puffer am Beispiel des Ca- Feldspats



Reaktionsgleichung 4: Wirkungsweise mineralischer und organischer Austauscher (A^{2-})



Wenn die Carbonat- Puffer und die Gerüstsilikat- Puffer im Boden aufgrund des vorhandenen Ausgangsgesteins nicht vorhanden sind oder bereits aufgebraucht sind, kann der pH- Wert des Bodens unter $\text{pH} = 5$ sinken. Ist dies der Fall, so werden die Schichtsilikat- Puffer wirksam (vgl. Abb. 9), was bodenökologisch gesehen schwerwiegende Folgen haben kann. Es kommt aufgrund der Wirkungsweise dieser Puffer (siehe Reaktionsgleichung 5) zur Freisetzung phytotoxisch wirkender Al^{3+} - Ionen. Außerdem bewirken freie Al^{3+} - Ionen aufgrund ihrer Wirkung als Kationensäuren einen weiteren Versauerungsschub. Da die Al^{3+} - Ionen mit ihrer hohen Ladung bevorzugt an den Austauschern gebunden werden, werden außerdem verstärkt Nährstoff- Ionen aus den Austauschern freigesetzt, die dann leichter ausgewaschen werden können. Dieser Umstand kann zu hohen Nährstoff- Verlusten führen. Bleibt zu erwähnen das auch die biologische Aktivität im Boden bei pH- Werte kleiner 5 bereits deutlich zurückgeht.

Reaktionsgleichung 5: Wirkungsweise der Schichtsilikat-Puffer anhand eines Ausschnitts aus einem Schichtsilikat



Wenn der pH- Wert im Boden unter 4,2 sinkt, reagieren zusätzlich die Aluminium- Oxide, - Hydroxide und - Oxihydroxide als Puffersysteme mit den Säure- Ionen (siehe Reaktionsgleichung 6). Bei diesen Reaktionen werden wiederum Al^{3+} - Ionen freigesetzt (mit den oben beschriebenen Konsequenzen).

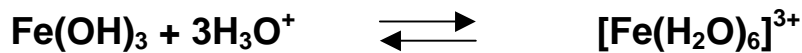
Reaktionsgleichung 6: Wirkungsweise der Aluminium- Puffer (Oxide, Hydroxide, Oxihydroxide) – ein Beispiel



Werden zusätzlich verstärkt Fe^{3+} - Ionen aus den Eisen(III)- Oxiden, - Hydroxiden und – Oxihydroxiden freigesetzt (siehe Reaktionsgleichung 7), ist dies ein Hinweis darauf, daß der pH- Wert des Bodens sogar unter 3,5 abgesunken ist. Böden mit solchen pH- Werten besitzen eine äußerst geringe biologische Aktivität. Die Vegetation kümmerlt. Eine typische Vegetationformation ist die Zwergstrauchheide, wie man sie in den Heidelandschaften Deutschlands (z.B. Lüneburger Heide) vorfindet.

Außerdem werden unter diesen niedrigen pH- Werten im Boden bereits phytotoxische Schwermetall- Ionen freigesetzt.

**Reaktionsgleichung 7: Wirkungsweise der Eisen- Puffer
(Oxide, Hydroxide, Oxihydroxide) – ein
Beispiel**



Im nun folgenden Versuch 6 soll der Versauerungsgrad eines Waldbodens auf den Lahnbergen von Marburg grob beurteilt werden. Als Maß für den Versauerungsgrad soll die Menge an freien Fe^{3+} - Ionen herangezogen werden.

Abb. 9: Boden- pH- Werte und Puffersysteme

<u>pH (H₂O)</u>	<u>wirksame Puffer</u>	<u>Bewertung</u>
7 – 5	<u>Carbonate</u> (bis pH 6,2) <u>Gerüstsilikate</u> (bis pH 5) <u>mineralische</u> und <u>organische</u> <u>Austauscher</u>	optimale Wachstumsbedingungen
< 5	<u>Schichtsilikate</u>	Freisetzung phytotoxischer Al ³⁺ -Ionen Versauerungsschub durch Al ³⁺ -Kationensäuren bevorzugte Al ³⁺ - Bindung an Austauschern → Nährstoffverlust Rückgang der biologischen Aktivität
< 4,2	<u>Aluminium- Oxide, - Hydroxide, Oxihydroxide</u>	siehe oben
< 3,5	<u>Eisen(III)- Oxide, - Hydroxide, Oxihydroxide</u>	äußerst geringe biologische Aktivität Vegetation kümmer Schwermetall- Freisetzung

Versuch 6: Versauerungsgrad eines Waldbodens auf den Lahnbergen von Marburg²⁴

Im Rahmen des Experimentalvortrages wurden zur Untersuchung des Versauerungsgrades eines Waldbodens auf den Lahnbergen von Marburg Bodenproben aus 4 verschiedenen Horizonten untersucht. Dabei handelte es sich um folgende Horizonte aus verschiedenen Tiefen:

L- Horizont (0 – 8 cm Tiefe):	Horizont mit Ansammlung von nicht und wenig zersetzter Pflanzensubstanz an der Bodenoberfläche
O- Horizont (8 – 15 cm Tiefe):	Horizont mit Ansammlung stark zersetzter Pflanzensubstanz (Humifizierungs- Horizont)
Ahe- Horizont (15 – 23 cm Tiefe):	Humoser Oberboden Horizont (e von eluvial = ausgewaschen, sauergebleicht)
Bv- Horizont (50 – 80 cm Tiefe):	Durch Verwitterung verbraunter und verlehmteter Unterboden- Horizont

Versuchsbeschreibung:

Durchführung und Erläuterung:

In jeweils ein Demonstrations- Reagenzglas gibt man 4g einer Bodenprobe (luftgetrocknet) aus den verschiedenen Boden- Horizonten. Dazu gibt man jeweils 4 ml der Kalium- Thiocyanat- Lösung (w = 10%ig), schüttelt die Reagenzgläser kräftig (Stopfen!) und läßt ca. 5 Minuten reagieren. Bei Vorhandensein von freien Fe³⁺- Ionen bildet sich der rote Triaquatrithiocyanatoferrat (III)- Komplex (siehe Reaktionsgleichung), der nahezu vollständig mit 1- Butanol aus der wäßrigen Phase extrahiert werden kann. Dazu gibt man in jedes Reagenzglas 10 ml 1- Butanol und schüttelt wiederum 30 Sekunden lang (Stopfen!). Nach erfolgter Trennung der beiden Phasen wird die oben befindliche Butanol- Phase jeweils in ein Zentrifugenglas dekantiert und zentrifugiert, damit sich die vorhandenen festen Bodenpartikel absetzen.

²⁴ Vgl. Bartels, U.; Knabe, W. (1990), S. 131 – 134.

Die Überstände können eine unterschiedlich intensive Rotfärbung zeigen. Um den einzelnen Farbintensitäten ungefähre Fe^{3+} -Konzentrationen zuordnen zu können, wird eine Vergleichsreihe mit bekannten Fe^{3+} -Ionenkonzentrationen hergestellt. Zu diesem Zweck werden 5 Reagenzgläser (Durchmesser = 1cm) jeweils mit 4 ml Kalium-Thiocyanat-Lösung und 10 ml 1-Butanol befüllt. Zu den einzelnen Reagenzgläsern werden dann steigende Mengen an Fe^{3+} -Ionen gegeben. Die zuzugebenden Mengen an FeCl_3 -Lösung bestimmter Konzentrationen und die daraus resultierenden Konzentrationen an Fe^{3+} -Ionen (angegeben in pFe-Werten²⁵) entnehme man der folgenden Tabelle:

<u>Reagenzglas</u>	<u>Menge an FeCl_3-Lösung</u>	<u>Konzentration der FeCl_3-Lösung</u>	<u>pFe-Wert</u>
1	0 ml	Blindprobe!	Blindprobe !
2	0,6 ml	0,1 g / l	3,5
3	2 ml	0,1 g / l	3
4	0,6 ml	1 g / l	2,5
5	2 ml	1 g / l	2

Anhand der entstehenden Vergleichsreihe können nun die Farbintensitäten der Überstände in den Zentrifugengläsern mit denen in der Vergleichsreihe verglichen werden.

Aufgrund der Erfahrungen mit über 2000 Bodenproben²⁶ lassen sich anhand der Ergebnisse dieses Versuchs folgende Aussagen über den Versauerungsgrad eines Bodens machen:

- Bodenproben, die einen Eisenwert von **pFe 4 und 3,5** ergeben, liegen sicherlich bereits im unteren Austauschpufferbereich. Der untersuchte Bodenhorizont befindet sich also bereits in einem Zustand, in dem die Basenreserven weitgehend verbraucht sind.
- Bodenproben mit einem Eisenwert von **pFe 3 und kleiner** befinden sich mit ziemlicher Sicherheit in dem Bereich, in dem Aluminium-Ionen freigesetzt werden, wenn nicht bereits im Eisenpufferbereich. Es muß davon ausgegangen werden, daß wichtige Nährstoffe wie Kalium- und Erdalkali-Ionen nicht mehr zur Verfügung stehen und toxische Schwermetalle neben dem ebenfalls toxischen Aluminium in pflanzenverfügbarer Form vorliegen.

²⁵ Unter pFe-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Fe^{3+} -Ionen-Konzentration zu verstehen

²⁶ siehe Bartels, U.; Knabe, W. (1990), S. 134.

Chemikalien:

1.	Kalium- Thiocyanat- Lösung	KSCN	w = 10%ig
2.	1- Butanol	C ₄ H ₉ OH	
3.	Eisen(III)- Chlorid- Lösung	FeCl ₃	0,1 g / l = 100 ppm
4.	Eisen(III)- Chlorid- Lösung	FeCl ₃	1 g / l = 1000 ppm

Materialien:

1. 4 Demonstrations- Reagenzgläser
2. 4 Stopfen für die Demonstrations- Reagenzgläser
3. Meßpipette (10 ml) und Vollpipette (10 ml)
4. 5 Reagenzgläser (Durchmesser = 1cm)
5. 5 Stopfen für die Reagenzgläser (Durchmesser = 1cm)
6. 4 Zentrifugengläser
7. 4 Stopfen für die Zentrifugengläser
8. Tisch- Zentrifuge

Zu erwartendes Ergebnis:

Der mit 8 cm recht mächtige L- Horizont spricht für eine geringe biologische Aktivität und einen geringen Mineralisierungsgrad in diesem Boden, was einen starken Versauerungsgrad erwarten läßt. Diese Vermutung fand ihre Bestätigung in den Ergebnissen, die im Rahmen des Experimentalvortrages ermittelt wurden. Es wurden folgende pFe- Werte ermittelt:

<u>Horizont</u>	<u>pFe- Wert</u>	<u>Bewertung</u>
L	2,5 – 2	<ul style="list-style-type: none"> ● Freisetzung toxischer Al³⁺-Ionen ● Eisenpufferbereich wahrscheinlich bereits erreicht ● wichtige Nährstoffe stehen nicht mehr zur Verfügung ● toxische Schwermetalle sind pflanzenverfügbar
O	2,5 – 2	
Ahe	3 – 2,5	
Bv	3,5	<ul style="list-style-type: none"> ● unterer Austauschpufferbereich erreicht ● Basenreserven weitgehend verbraucht

Reaktionsgleichung:Interpretation des Ergebnisses aus dem Experimentalvortrag:

Die pFe- Werte der verschiedenen Horizonte zeigen, daß der untersuchte Waldboden einen bedenklichen Versauerungsgrad erreicht hat, was bereits aufgrund des Vorhandenseins des mächtigen L- Horizontes zu erwarten war. Daß für diesen mächtigen Horizont der starke

Versauerungsgrad verantwortlich ist, zeigt der niedrige pFe- wert von 2,5 – 2, der für den L- Horizont ermittelt wurde. Durch den niedrigen pH- Wert haben wir es in diesem Horizont mit einem beträchtlichen Rückgang der biologischen Aktivität zu tun, so daß die Mineralisation der organischen Substanz nur langsam vor sich geht.

Die Streu im L- Horizont besteht vorwiegend aus wenig zersetzten Nadeln der am Standort anzutreffenden Nadelgewächse. Im Zuge des Humifizierungs- Prozesses entstehen so v.a. die stark sauren Fulvosäuren. Deshalb besitzt der O- Horizont (Humifizierungs- Horizont) bei genauerer Betrachtung einen noch geringeren pFe- wert als der L- Horizont.

Der gräulich wirkende, also gebleichte, Ahe- Horizont zeigt hingegen einen schon etwas höheren, aber dennoch kritischen pFe- Wert von 3 – 2,5. In diesem Horizont nimmt der Anteil der anorganischen Bestandteile deutlich zu. Die gebleichten mineralischen Partikel sprechen für eine Auflösung der rotbraunen Eisenoxide. Der höhere pFe- Wert ist somit nicht unbedingt über den Anstieg des pH- Wertes zu erklären, sondern ist wahrscheinlich eine Folge der Verarmung an Eisen durch Lösung der Eisenoxide und Auswaschung des freien Eisens in tiefere Bodenschichten. Die mineralischen Bestandteile dieses Bodens scheinen demnach keine hohe Pufferkapazität zu besitzen, da bereits die Eisen- Oxide, - Hydroxide und – Oxihydroxide als wirksame Puffersysteme zu fungieren scheinen. Diese Ergebnis ist nicht verwunderlich, wenn man der Frage nach dem Ausgangsgestein nachgeht. Am Standort der Bodenprobe- Entnahme befinden wir uns laut geologischer Karte²⁷ im Mittleren Buntsandstein. Beim Ausgangsgestein handelt es sich demnach um einen bindemittelarmen (kalkfreien) Quarzsandstein, der natürlich nur eine geringe Pufferkapazität aufweisen kann.

Da die natürliche Säurebildung hauptsächlich über die Zersetzung der Streu entsteht, erfolgt der Säureeintrag in den Boden von oben nach unten, so daß in tieferen Bodenschichten mit einem Anstieg des pH- wertes zu rechnen ist. Deshalb steigt auch der pFe- wert im Bv- Horizont an. Der somit höhere pH- Wert im Bv- Horizont zeigt sich auch in der Farbe des Horizonts. Der gebleichte Ahe- Horizont geht sichtbar in den braungefärbten Bv- Horizont über, der demnach noch mehr Eisenoxide enthält.

²⁷ Siehe Marburger Geographische Gesellschaft e.V. (Hrsg.) (1990)

7. Schlußwort:

Diese Arbeit sollte einen kleinen Einblick in bodenkundliche Zusammenhänge geben. Ich denke, daß deutlich wurde, wie komplex sich diese Zusammenhänge gestalten, und wie wichtig Kenntnisse über diese Zusammenhänge in Bezug auf ökologische Fragestellungen (u.a. Problemfeld „Boden – Bodenbelastung – Bodenschutz“) sind. Der Eindruck der Komplexität wird noch dadurch verstärkt, wenn man sich bewußt macht, daß im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend auf chemische Sachverhalte eingegangen wurde, die mindestens ebenso wichtigen physikalischen Sachverhalte jedoch nur randlich gestreift wurden. Wie vielseitig jedoch allein die „Chemie des Bodens“ ist, wird durch folgendes Zitat deutlich, mit dem ich abschließend zu einer verstärkten Behandlung dieses Themas im Schulunterricht anregen möchte:

„Der Boden ist das großartigste und universalste Laboratorium der Welt, in dem nahezu alle anorganischen und organischen Naturstoffe umgeformt werden.“²⁸

²⁸ Alcubilla, M.; Rodenkirchen, H. (1985), S. 260, zitiert nach Laatsch, W. (1957).

8. Literatur:

Alcubilla, M.; Rodenkirchen, H. (1985): Der Boden: Aufbau, Entstehung, Entwicklung. In: Naturwissenschaften im Unterricht – Physik / Chemie, 8, 33, S. 260 – 266.

Barsch, H.; Billwitz, K.; Scholz, E. (1984): Labormethoden in der physischen Geographie. Gotha.

Bartels, U.; Knabe, W. (1990): Das Experiment: Der Eisentest im Waldboden. In: Chemie in unserer Zeit, 3, 24, S. 131 – 134.

Bergmeier, M.; Feick, R. (1992): Bodenuntersuchung in der Schule. In: Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie, 15, 3, S. 37 – 43.

Bochter, R. (1993): Pufferkurven von Böden. In: Praxis der Naturwissenschaften – Chemie, 6, 42, S. 4 – 7.

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den geologischen Landesämtern in der Bundesrepublik Deutschland (Hrsg.) (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung. Hannover.

Dämmgen, U.; Frühauf, D. (1985): Bodenversauerung und Kalkdüngung. In: Naturwissenschaften im Unterricht – Physik / Chemie, 8, 33, S. 291 – 295.

Hartl, K. (1992): Struktur und Chemie der Bodenminerale. In: Naturwissenschaften im Unterricht – Physik / Chemie, 8, 33, S. 267 – 276.

Jungmann, W. – W. (1995): Skriptum zur Übung „Aufschluß- und Laboranalyse“. unveröffentlicht.

Leser, H.; Haas, H. – D.; Mosimann, T.; Paesler, R. (1993): Wörterbuch der Allgemeinen Geographie. München.

Lux, J.; Fabig, W. (1987): Bestimmung des pH- Wertes von Bodenproben. In: Praxis der Naturwissenschaften – Chemie, 2, 36, S. 7 – 9.

Marburger Geographische Gesellschaft e.V. (Hrsg.) (1990): Geologische Karte von Marburg und Umgebung. Marburg.

Scheffer / Schachtschabel (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. Stuttgart.

Schroeder, D.; Blum, W.E.H. (1992): Bodenkunde in Stichworten. Stuttgart.

Stockmann, S.; Schallies, M. (1995): Kohlenstoff im Boden. In: Praxis der Naturwissenschaften – Chemie, 3, 44, S. 20 – 24.

Ziechmann, W. (1997): Huminstoffe und ihre Wirkung. Heidelberg.