

# **Bodenkundliche Übung**

## **Labormethoden**

**Lehrstuhl für Bodenkunde**

*Prof. Dr. I. Kögel-Knabner*

und

**Fachgebiet Waldernährung**

*Prof. Dr. A. Göttlein*

**der TU München**

***Skriptum***

## **Aufgaben:**

1. Bestimmung der Korngrößenverteilung (WE)
2. Bestimmung der gesättigten Wasserleitfähigkeit und der Lagerungsdichte (BOKU)
3. Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und des pH-Werts (WE)
4. Bestimmung des Gehalts an Gesamt-Kohlenstoff und Gesamt-Stickstoff (WE)
5. Bestimmung des Gehalts an pedogenen Eisenoxiden (BOKU)
6. Bestimmung der P-Sorption (BOKU)
7. Bestimmung der mikrobiellen Biomasse mit der substratinduzierten Respirationmethode nach Anderson und Domsch (1978) (BOKU)

**! Bitte, jeweilige Aufgabe(n) mindestens 2 Tage vor Termin gründlich durchlesen !!**

---

BOKU: Aufgabe wird am Lehrstuhl für Bodenkunde (Gebäude Am Hochanger 2) durchgeführt

WE: Aufgabe wird am Lehrbereich für Waldernährung und Wasserhaushalt (Gebäude Am Hochanger 13) durchgeführt

# Aufgabe 1: Bestimmung der Korngrößenverteilung (WE)

! Mindestens 2 Tage vor Praktikumstermin durchlesen !

## 1.1. Grundlagen

Böden sind aus Primärteilchen unterschiedlicher Größe zusammengesetzt. Die Spanne reicht dabei von mikroskopisch kleinen Teilchen (<1 µm) bis zu großen Gesteinsbrocken (>1 m). Zur Klassifizierung von Korngrößen wurde diese sehr weite Spanne in verschiedene Bereiche unterteilt.

Eine wichtige Grenze liegt bei 2 mm. Primärteilchen >2 mm werden üblicherweise nicht dem Boden zugeordnet, sondern als Skelett bezeichnet. Den eigentlichen Boden (Feinboden) bilden Primärteilchen <2 mm. Korngrößenangaben beziehen sich im Regelfall auf den skelettfreien Boden, d.h. der Anteil <2 mm wird als 100% gesetzt.

Es werden drei Körnungsklassen unterschieden: Sand, Schluff und Ton. Tab. 1 stellt die in Deutschland übliche Einteilung der Körnungsklassen dar, die in DIN 4220 verankert ist. Die Darstellung der Korngrößen basiert dabei auf einer logarithmischen Skala. Die Klassengrenzen ergeben sich durch äquidistante Unterteilung, wodurch die für das Dezimalsystem etwas ungewöhnlich erscheinende Einteilung entsteht.

**Tabelle 1** In Deutschland gebräuchliche Einteilung und Bezeichnung der Körnungsklassen sowie der verbreitetsten Methoden zur Korngrößenbestimmung (f = fein, m = mittel, g = grob)

Größenklasse	Ton (T)			Schluff (U)			Sand (S)			Kies (K)			Steine (St)	Blöcke (Bl)	
	f	m	g	f	m	g	f	m	g	f	m	g			
Äquivalentdurchmesser	0,2	0,6	2,0	6,3	20	63	200	630	2000	6,3 · 10 <sup>4</sup>			2 · 10 <sup>5</sup>	(in µm)	
	2 · 10 <sup>-3</sup>			6,3 · 10 <sup>-2</sup>			2	6,3	20	63				200	(in mm)
Bestimmungsmethoden	Sedimentation mit Zentrifugalbeschleunigung			Sedimentation mit Erdbeschleunigung			S i e b u n g								

**Tab. 1-1: Körnungsklassen (HARTGE und HORN 1991)**

Auch die FAO verwendet neuerdings die in Deutschland gebräuchlichen Körnungsklassengrenzen. In den USA und einigen weiteren Ländern sind jedoch andere Körnungsklassensysteme üblich, wobei insbesondere andere Sand-Schluff-Grenzen gezogen werden. Die Schluff-Ton-Grenze ist in allen Systemen gleich. Bei der Beschreibung von Körnungsverteilungen ist es folglich wichtig, das der Einteilung zugrunde liegende Körnungsklassensystem anzugeben.

Aus der Korngrößenverteilung ergibt sich unmittelbar die Bodenart (Textur). Darunter versteht man das Mischungsverhältnis der Korngrößenklassen. Es werden vier Bodenartenhauptgruppen unterschieden: Sand, Schluff, Ton und Lehm. Böden der Bodenart Sand (Sandböden) haben einen hohen Anteil von Primärteilchen der Korngröße Sand und geringere Anteile von Partikeln der Korngrößen Schluff und Ton.

Analoges gilt für Böden der Bodenarten Schluff und Ton. Böden der Bodenart Lehm verfügen über ähnlich große Anteile aller drei Körnungsklassen. (Man lasse sich also nicht verwirren durch die doppelte Bedeutung der Begriffe Sand, Schluff und Ton als Bezeichnungen einerseits für Korngrößenklassen und andererseits für Bodenarten!)

Die Bodenart ist eine der wichtigsten Bodenkenngößen und gibt Hinweise auf eine Reihe weiterer Bodeneigenschaften:

- ? Wasserleitfähigkeit
- ? Wasserspeicherefähigkeit und nutzbare Feldkapazität
- ? Aggregation (Struktur)
- ? Porengrößenverteilung, Durchlüftung
- ? Druckfestigkeit, Verdichtbarkeit (Eignung als Bauuntergrund oder als Wegebau-material)
- ? Kationenaustauschkapazität
- ? Erosionsstabilität.

Diese Schlussfolgerungen sind freilich nur in qualitativer Hinsicht möglich, da die genannten Eigenschaften außer von der Bodenart noch von zahlreichen anderen Faktoren abhängen.

Sandböden haben i.d.R. hohe Wasserleitfähigkeit, geringe Wasserspeicherefähigkeit, schlechte Aggregation, gute Durchlüftung, hohe Druckfestigkeit und geringe Kationenaustauschkapazität. Tonböden weisen meist geringe Wasserleitfähigkeit (Neigung zur Pseudovergleyung), geringe Durchlüftung und hohe Kationenaustauschkapazität auf. Schluffböden sind stark erosionsgefährdet und beim Befahren sehr verdichtungsanfällig. Für eine Bewirtschaftung am günstigsten sind vielfach die Lehm-böden.

## **1.2. Bestimmung der Korngrößenverteilung**

Die Formen der einzelnen Körner sind äußerst vielgestaltig und deshalb die genauen Abmessungen nur schwer ermittelbar. Anstelle der tatsächlichen Größe bestimmt man deshalb den Äquivalentdurchmesser. Das ist der Durchmesser einer Kugel, die sich in Bezug auf das Meßverfahren genauso verhält wie das entsprechende Boden-teilchen.

Für viele Zwecke liefert bereits die Fingerprobe ausreichend genaue Ergebnisse. So-fern präzisere Werte benötigt werden, müssen Laborverfahren angewandt werden.

### **1.2.1 Vorbehandlung**

Bodenpartikel sind häufig zu Aggregaten zusammengefügt. Hierfür sind v.a. zwei Vorgänge verantwortlich: die Koagulation der Tonminerale und die Ausbildung von Ton-Humus-Oxid-Komplexen. Will man die Größe der Bodenpartikel bestimmen, so muss man vorher die Aggregate auflösen (dispergieren). Dies erfolgt in zwei Schrit-ten:

1. Die stark verkittenden organischen Stoffe und Eisenoxide müssen entfernt werden, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. Humusbestandteile zerstört man in der Regel bei Humusgehalten >2%, wofür man meist Oxidationsmittel verwendet. Die Entfernung von Eisenoxiden ist nur bei einigen tropischen Böden erforderlich.

2. Auch etwaiges Carbonat muss durch schonende Vorbehandlung mit HCl entfernt werden.

3. Die Tonminerale müssen peptisiert werden. Dies kann physikalisch mit Ultraschall geschehen und/oder chemisch durch Belegung der Austauschplätze mit einwertigen Ionen wie Natrium.

### 1.2.2 Bestimmung der Korngrößen

Die Variation der Korngrößen innerhalb eines sehr weiten Bereichs erfordert die kombinierte Anwendung verschiedener Methoden. Größere Primärteilchen (meist  $>63 \mu\text{m}$ ) werden durch Siebung fraktioniert, kleinere durch Sedimentation.

#### **Siebung**

Der skelettfreie Boden wird durch einen Siebsatz gestaffelter Größen gespült (fraktionierte Siebung) und der Rückstand in jedem Sieb nach Trocknung gewogen. Das Verhältnis der Siebfraction zur Einwaage ergibt den Anteil der Korngröße. In Deutschland besteht der Siebsatz meist aus den Maschenweiten  $630 \mu\text{m}$ ,  $200 \mu\text{m}$  und  $63 \mu\text{m}$ .

#### **Sedimentation**

Die Sedimentationsmethode nützt die Tatsache aus, dass unter bestimmten Bedingungen die Sinkgeschwindigkeit eines Teilchens nur von seinem Durchmesser (eigentlich: Äquivalentdurchmesser) abhängt. Dieser Zusammenhang wird durch das Gesetz von STOKES ausgedrückt, das in Abschnitt 1.3 hergeleitet wird. Man kann damit berechnen, welche Korngrößen zu einer bestimmten Zeit nach Einsetzen der Sedimentation in den jeweiligen Tiefen vorhanden sind. Es gibt eine Reihe von Sedimentationsmethoden, die sich hauptsächlich darin unterscheiden, wie die Masse der einzelnen Fraktionen bestimmt wird. Die wichtigsten sind:

**Pipettmethode:** Mit einer Pipette werden nach festgelegten Zeitintervallen in einer konstanten Tiefe Proben der Suspension entnommen. Die Probe wird eingedampft und der Bodenanteil gewogen. Über das Verhältnis von Pipettvolumen zu Gesamtvolumen kann der Anteil der Korngrößenfraktion errechnet werden.

**Aräometermethode:** Mit einem Aräometer wird die durch den Sedimentationsvorgang verursachte Dichteänderung der Suspension gemessen. Bei bekannter Sedimentationszeit können daraus die Anteile der einzelnen Fraktionen errechnet werden. Dieses Verfahren wird im Praktikum angewandt und im Abschnitt 1.4 genauer besprochen.

**Photometermethode:** Anhand der Streuung von sichtbarem Licht oder Röntgenstrahlung (Sedigraph) in der Suspension wird die Korngrößenverteilung ermittelt.

Als Alternative zur Sedimentation wurde in letzter Zeit eine Methode entwickelt, die die Laserbeugung ausnutzt. Interferenzspektren von Laserlicht erlauben Rückschlüsse auf die Korngrößenzusammensetzung der durchstrahlten Probe. Die Geräte erlauben einen sehr hohen Probendurchsatz, sind jedoch sehr teuer. Zudem ergaben Vergleichsmessungen, dass der Anteil kleiner Partikel (Feinschluff, Ton) mit dem Laserbeugungsverfahren deutlich unterschätzt wird.

Es ist zu bedenken, dass sich die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung in Abhängigkeit der verwandten Methode unterscheiden. Bei der Darstellung der Ergebnisse

muss daher - wie immer in den analytischen Wissenschaften - die eingesetzte Methode mitgeteilt werden.

### 1.2.3 Darstellung der Ergebnisse

Zur Veranschaulichung werden die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung graphisch dargestellt. Die Summenkurve (Abb. 1-1 links) wird auf semilogarithmischem Papier aufgetragen. Die Abszisse (logarithmische Skala) gibt die Teilchendurchmesser an, die Ordinate die Prozentanteile. Für jeden eingetragenen Teilchendurchmesser wird der Prozentsatz der Partikel angegeben, die kleiner sind, was sich durch Aufsummieren der Prozentanteile der jeweils kleineren Fraktionen ergibt. Beim Blockdiagramm (Abb. 1-1 rechts) werden die einzelnen Korngrößenfraktionen als Säulen angegeben, woraus eine Verteilungskurve erstellt werden kann. Eine häufig gewählte Darstellung ist das Dreiecksdiagramm (Abb. 1-2), das gleichzeitig die Ableitung der Bodenarten erlaubt (S: Sand, U: Schluff, T: Ton, L: Lehm; die Kleinbuchstaben und Ziffern bezeichnen eine weitere Unterteilung). Die Korngrößenverteilungen der Horizonte eines Profils werden wie in Abb. 1-3 dargestellt.

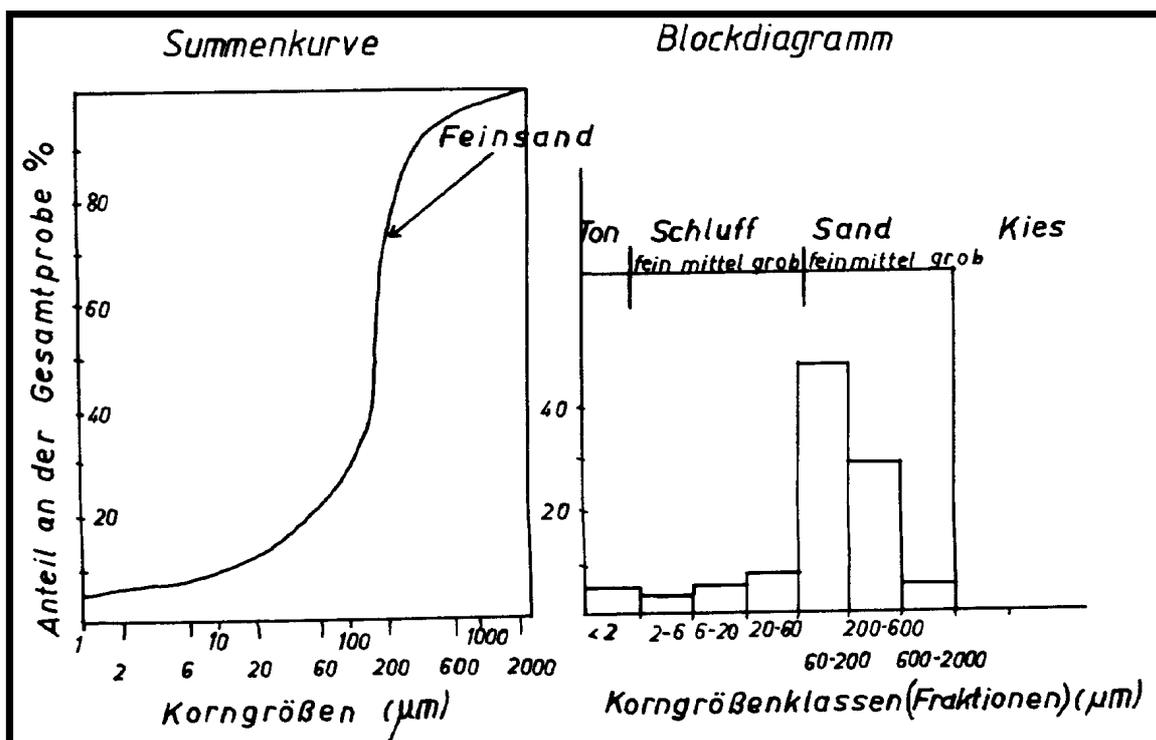


Abb. 1-1: Summenkurve und Blockdiagramm (HARTGE UND HORN 1992)

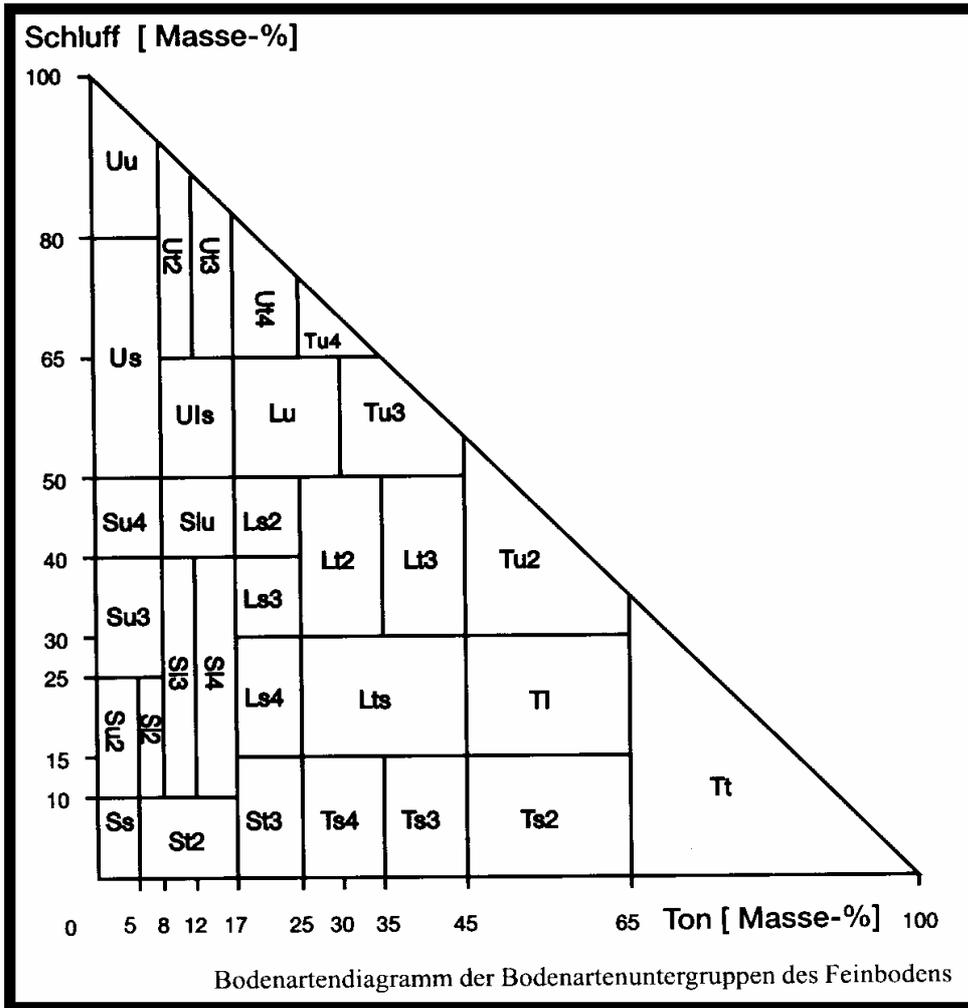


Abb. 1-2: Dreiecksdiagramm (AG BODEN 1994)

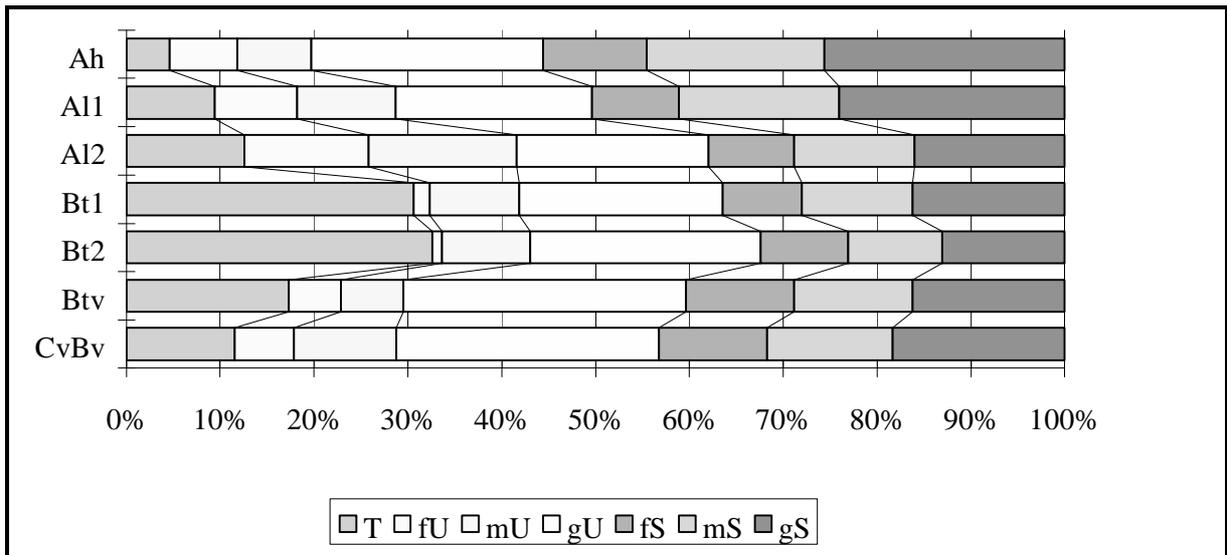


Abb. 1-3: Korngrößenverteilungen der Horizonte eines Bodenprofils (hier: Parabraunerde).

### 1.3. Ableitung der bei der Aräometer-Methode benötigten Formeln

Bei der Sedimentationsmethode wird die Bodensuspension in einen Sedimentationszylinder gefüllt und geschüttelt, damit sich die Teilchen gleichmäßig über das Suspensionsvolumen verteilen. Sobald der Zylinder wieder ruhig steht, setzt der Sedimentationsprozess ein. Die Sinkfront von Teilchen, die den (Äquivalent-)Radius  $r$  besitzen, bewegt sich mit gleichbleibender Geschwindigkeit nach unten. Oberhalb der Sinkfront ist die Konzentration dieser Teilchenart zu einer bestimmten Zeit  $t$  gleich 0, unterhalb hat sie überall den (gleichen) Wert  $c$ . Zur Zeit  $t$  hat die Sinkfront den Ort  $s$  erreicht (vom Flüssigkeitsspiegel aus gemessen). Zu diesem Zeitpunkt befindet sich oberhalb von  $s$  kein Teilchen mehr, dessen Radius  $> r$  ist. Mit dem Absinken der Teilchen nimmt die Dichte der Suspension von oben her ab. Dieser Effekt wird genutzt, um Aussagen über die Korngrößenverteilung zu machen.

#### 1.3.1 Korrektur der Einwaage

Von der Einwaage  $EW$  müssen die Masse der Restfeuchte und, sofern Humus zerstört wurde, die Masse der organischen Substanz abgezogen werden. Hierfür gilt die Formel

$$EW_{\text{korr}} = EW - m_{\text{RF}} - m_{\text{org}}$$

mit:  $EW$ : Einwaage  
 $EW_{\text{korr}}$ : korrigierte Einwaage  
 $m_{\text{RF}}$ : Masse der Restfeuchte  
 $m_{\text{org}}$ : Masse der organischen Substanz

#### 1.3.2 Beschreibung der Sedimentation mit konstanter Geschwindigkeit

Nach Erreichen der konstanten Fallgeschwindigkeit entspricht die Reibungskraft  $F_R$ , die auf das fallende Teilchen wirkt, der Gewichtskraft  $F_G$  abzüglich der Auftriebskraft  $F_A$ :

$$F_R = F_G - F_A \quad (1)$$

nach dem Gesetz von STOKES gilt für  $F_R$ :  $F_R = 6 \eta r v$

mit:  $\eta$ : Viskosität des Mediums [ $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]  
 $r$ : Teilchenradius [ $\text{cm}$ ]  
 $v$ : Sinkgeschwindigkeit [ $\text{cm s}^{-1}$ ]

Voraussetzungen für die Gültigkeit des STOKES'schen Gesetzes:

- ✍ Die Sinkgeschwindigkeit ist nur so groß, dass der Sedimentationsprozess laminar abläuft (gilt nicht für Sand, da die hohe Sinkgeschwindigkeit dort von Turbulenzen begleitet wird).
- ✍ Die sinkenden Teilchen sind Kugeln mit glatter Oberfläche (deshalb bestimmt man eigentlich den Äquivalentdurchmesser).

- Die sinkenden Teilchen beeinflussen sich nicht gegenseitig und werden auch nicht durch die Wände des Sedimentationszylinders beeinflusst (eingesetzte Bodenmenge nicht zu groß wählen, Durchmesser des Zylinders nicht zu klein wählen).
- Konstante Temperatur (sonst ändert sich die temperaturabhängige Viskosität).

für die Gewichtskraft gilt:  $F_G = m_T g = \rho_T V_T g$

mit:  $m_T$ : Masse des einzelnen Teilchens [g]  
 $g$ : Erdbeschleunigung [ $\text{cm s}^{-2}$ ]  
 $\rho_T$ : Dichte des Teilchens [ $\text{g cm}^{-3}$ ]  
 $V_T$ : Volumen des einzelnen Teilchens [ $\text{cm}^3$ ]

$F_A$  entspricht dem Gewicht des vom Teilchen verdrängten Wasservolumens:

$$F_A = V_T \rho_W g$$

mit:  $V_T$ : Volumen des vom Teilchen verdrängten Wassers [ $\text{cm}^3$ ]  
 $\rho_W$ : Dichte des umgebenden Mediums [ $\text{g cm}^{-3}$ ]

eingesetzt in (1):  $6 \rho_T r v = V_T \rho_T g - V_T \rho_W g$

$$6 \rho_T r v = (\rho_T - \rho_W) V_T g$$

$$v = (\rho_T - \rho_W) V_T g / (6 \rho_T r)$$

mit  $V_T = 4/3 r^3$  ergibt sich die Sedimentationsgleichung:

$$v = 2/9 (\rho_T - \rho_W) r^2 g / \rho_T$$

wenn man  $\rho_T$ ,  $\rho_W$ ,  $g$  und  $\rho_T$  als konstant annimmt, kann man vereinfachen zu:

$$v = K r^2 \quad (\text{mit } K = 36000 \text{ cm}^{-1} \text{s}^{-1})$$

Ein Teilchen, das sich bei Sedimentationsbeginn an der Oberfläche des Sedimentationsmediums befand und mit der Geschwindigkeit  $v$  sinkt, befindet sich zum Zeitpunkt  $t$  am Ort  $s$  (von der Oberfläche der Suspension aus gemessen).

mit  $v = s / t$ :  $s / t = K r^2$

mit  $d = 2 r$  und Auflösen nach  $d$ :

$$d = 2 r = 2 \sqrt{\frac{s}{t K}} \quad (2)$$

Bei einer Beobachtungstiefe von 10 cm ergibt sich folgender Zusammenhang:

Teilchendurchmesser [cm]	Sinkzeit [s]
0,2 (S)	0,03
0,0063 (U)	27,99
0,0002 (T)	27777,78 = 7,72 h

### 1.3.3 Berechnung der Massenprozente der Fraktionen, in denen die Körner einen kleineren als den Grenzdurchmesser $d$ haben

Die Aräometer-Methode beruht darauf, dass man über die bei der Sedimentation beobachtete Dichteabnahme im Sedimentationsmedium auf die Korngrößenverteilung rückschließt. Dabei wird die Dichte der Suspension  $\rho_{\text{Susp}}$  mit einem Aräometer gemessen. Um Aussagen über die Korngrößenverteilung zu machen, benötigen wir den Zusammenhang zwischen der Suspensionsdichte  $\rho_{\text{Susp}}$  und dem Anteil der Teilchen, deren Durchmesser geringer ist als ein bestimmter Grenzdurchmesser  $d$ .

Def. der Dichte:  $\rho = m / V$

für die Suspension gilt:  $\rho_{\text{Susp}} = (m_K + m_W) / (V_K + V_W)$  (3)

mit  $\rho_{\text{Susp}}$ : Dichte der Suspension [ $\text{g cm}^{-3}$ ]

$V_K$ : Summe d. Volumina aller noch i. d. Suspension vorhandenen Teilchen [ $\text{cm}^3$ ]

$V_W$ : Volumen des Wassers in der Suspension [ $\text{cm}^3$ ]

$m_K$ : Summe der Massen aller noch in der Suspension vorhandenen Teilchen [g]

$m_W$ : Masse des Wassers in der Suspension [ $\text{cm}^3$ ]

weiterhin gilt:  $\rho_K = m_K / V_K$  (4)

$\rho_W = m_W / V_W$  (5)

Zur Vereinfachung wird angenommen, dass das Natriumpyrophosphat die Dichte des Wassers nicht erhöht.

$V_K + V_W = 1000 \text{ ml}$  (6)

Gleichungen 3 bis 6 bilden ein System aus 4 Gleichungen mit 4 Unbekannten ( $V_K$ ,  $V_W$ ,  $m_K$ ,  $m_W$ ), ist also lösbar. Dabei geht man folgendermaßen vor:

- ✍ (4) und (5) jeweils nach  $m$  auflösen und in (3) einsetzen
- ✍ (6) nach  $V_W$  auflösen und in (3) einsetzen (Zähler)
- ✍ (6) in (3) einsetzen (Nenner)

damit ergibt sich aus (3):

$$\rho_{\text{Susp}} = (V_K \rho_K + [1000 \text{ ml} - V_K] \rho_W) / (1000 \text{ ml}) \quad (7)$$

- ✎ die Klammern im Zähler von (7) auflösen und nach  $V_K$  auflösen
- ✎ (4) nach  $V_K$  auflösen und einsetzen
- ✎ nach  $m_K$  auflösen

daraus ergibt sich:  $m_K = (\rho_{\text{Susp}} - \rho_W) \rho_K 1000 \text{ ml} / (\rho_K - \rho_W)$

Der Anteil der Fraktionen, in denen die Körner einen kleineren als den Grenzdurchmesser  $d$  haben, ist (in Prozent)  $m_K / EW_{\text{kor}} \cdot 100$ . Setzt man  $m_K$  ein, ergibt sich:

$$\text{Anteil } d = \frac{\rho_{\text{Susp}} - \rho_W}{\rho_K - \rho_W} \cdot \frac{\rho_K \cdot 1000 \text{ ml} \cdot 100}{EW_{\text{kor}}} \% \quad (8)$$

Hierbei wird  $\rho_{\text{Susp}}$  gemessen,  $\rho_W$  und  $\rho_K$  sind konstant ( $\rho_W = 1 \text{ g ml}^{-1}$ ;  $\rho_K = 2,65 \text{ g l}^{-1}$ ).

### 1.3.4 Berechnung des Meßpunktes $s$ und des Grenzdurchmessers $d$

Das Aräometer ist eine luftgefüllte Spindel, in deren unterem Teil sich ein Gewicht befindet, und an das oben eine durch Eichung ermittelte Meßskala angebracht ist (Abb. 1-4). Je größer die Dichte der das Aräometer umgebenden Suspension ist, desto weiter ragt das Aräometer aus der Suspension.

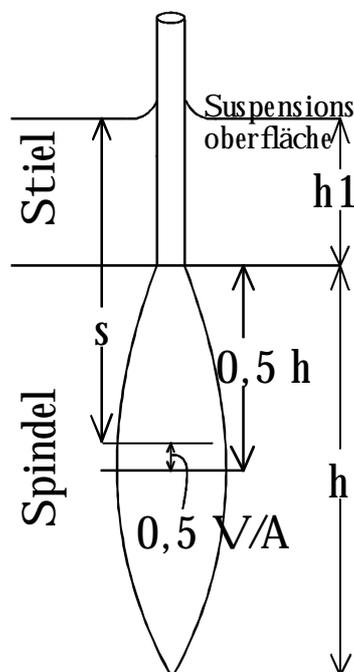


Abb. 1-4: Bau eines Aräometers

Eine Schwierigkeit bei der Aräometermethode besteht darin, dass nicht von vorneherein klar ist, an welcher Stelle  $s$  die Dichte der Suspension gemessen wird. Vielmehr wird die Dichte über den ganzen Bereich des Mediums integriert, das das Aräometer umgibt. Für die bei uns verwendeten Aräometer gilt für die Lage des Punktes  $s$ , an dem die tatsächliche Suspensionsdichte gleich der gemessenen ist, näherungsweise:

$$s = h_1 + 0,5 (h - V / A) \quad (9)$$

mit  $h_1$ : Länge des untertauchenden Stiels [cm]  
 $h$ : Länge der Spindel [cm]  
 $V$ : Volumen der Spindel [cm<sup>3</sup>]  
 $A$ : Querschnittsfläche des Aräometers [cm<sup>2</sup>]

Die Größen  $h$ ,  $V$  und  $A$  sind für ein bestimmtes Aräometer und einen bestimmten Sedimentationszylinder konstant.  $h_1$  nimmt linear ab, wenn die Dichte der das Aräometer umgebenden Suspension zunimmt:

$$h_1 = k_1 - k_2 \rho_{\text{Susp}} \quad (10)$$

wobei  $k_1$  und  $k_2$  Konstanten sind.

Setzt man in (9) einerseits (10), andererseits die tatsächlichen Konstanten ein, ergibt sich:

$$s = 368,5 \text{ cm} - \rho_{\text{Susp}} 350 \text{ cm}^4/\text{g} \quad (11)$$

Setzt man (11) und die Konstante  $K$  in (2) ein, so kann man den zur jeweiligen Sedimentationsdauer  $t$  [s] gehörenden Grenzdurchmesser  $d$  berechnen:

$$d = 2 \sqrt{\frac{368,5 \text{ cm} - \rho_{\text{Susp}} 350 \text{ cm}^4/\text{g}}{t 36000 / \text{cm s}}}$$

mit  $1 \text{ cm} = 10^4 \mu\text{m}$ :

$$d = 2 \sqrt{\frac{3685000 \mu\text{m} - \rho_{\text{Susp}} 3500000 \mu\text{m cm}^3 \text{ g}^{-1}}{t 3,6 / \mu\text{m s}}}$$

$$d = 2000 \sqrt{\frac{3,685 \mu\text{m} - \rho_{\text{Susp}} 3,5 \mu\text{m cm}^3 \text{ g}^{-1}}{t 3,6 / \mu\text{m s}}} \quad (12)$$

Über Gleichung (8) können wir also den Anteil der Teilchen bestimmen, deren Durchmesser kleiner ist als der Grenzdurchmesser  $d$ . Über Gleichung (12) können wir ermitteln, wie groß dieser Grenzdurchmesser tatsächlich ist.

### 1.3.5 Korrektur der abgelesenen Suspensionsdichte

Die einzelnen Aräometer zeigen Abweichungen vom Normwert, weshalb für jedes Aräometer durch Eichung in aqua dest. bei 20°C ein Korrekturwert bestimmt werden muss. Außerdem schwankt die Suspensionsdichte in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei jeder Ablesung wird daher die Temperatur der Probe notiert und anhand von Tabellen ein Korrekturwert für die Abweichung von 20°C ermittelt. Die korrigierte Suspensionsdichte errechnet sich nach der Formel:

$$\rho_{\text{susp}} = \rho_{\text{abl}} + t_{\text{korr}} + a_{\text{korr}}$$

mit:  $\rho_{\text{abl}}$ : Ablesewert [ $\text{g cm}^{-3}$ ]

$t_{\text{korr}}$ : Korrekturwert für Temperaturabweichung [ $\text{g cm}^{-3}$ ]

$a_{\text{korr}}$ : Korrekturwert durch Aräometereichung [ $\text{g cm}^{-3}$ ]

Bei höheren Genauigkeitsanforderungen müssen noch Korrekturwerte für die Meniskusablesung sowie für die Dichteänderungen durch Hinzufügen der Dispergierlösung berücksichtigt werden, außerdem muss für jede Probe die Korndichte bestimmt werden. Darauf wird im Praktikum verzichtet.

## 1.4. Praktische Durchführung

Im Praktikum wird eine Kombination von Aräometermethode und Siebung verwandt. Als Einwaage dienen 20 g lufttrockener Boden (<2 mm). Bei größeren Korngrößen sollten 40 g verwendet werden.

Außerdem wird der Wassergehalt des lufttrockenen Bodens ermittelt, indem man Parallelproben 12 Stunden bei 105°C trocknet (Einwaage ca. 10 g, 2 Parallelen). Daraus errechnet man die Einwaage des ofentrockenen Bodens.

### 1.4.1 Vorbehandlung

#### **Einwaage**

20 g der lufttrockenen Probe werden in ein 1-Liter-Becherglas gegeben.

### **Entfernung der organischen Anteile**

Sofern der Humus einen Gehalt von 2% übersteigt, muss er entfernt werden. Hierzu gibt man 15 ml aqua dest. und 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ig) hinzu und schüttelt vorsichtig. Achtung: Die Probe schäumt auf! Ein Überschäumen muss verhindert werden, indem man ggf. aqua dest. auf den Schaum spritzt. Am Glasrand abgelagerte Bodenteilchen dürfen nicht eintrocknen und müssen durch Spritzen mit aqua dest. ständig wieder der Suspension zugeführt werden. Bei hohen organischen Anteilen muss man am folgenden Tag erneut Wasserstoffperoxid zugeben. Die Behandlung muss so lange fortgesetzt werden, bis die Probe die Humusfärbung verloren hat. Anschließend wird das überschüssige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Kochen entfernt. Vorsicht: Die Probe darf niemals eintrocknen!

### **Dispergierung**

Man gibt 300 ml aqua dest. und 10 ml Natriumpyrophosphatlösung (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 50 g Calgon auf 1 Liter Wasser) hinzu und schüttelt über Nacht bei 180 U/min.

#### **1.4.2 Bestimmung der Korngrößen**

Zu Beginn muss entschieden werden, ob zuerst die fraktionierte Siebung oder zuerst die Sedimentation durchgeführt werden soll. Einerseits stört die Sandfraktion (signifikant bei Anteilen >20%) die Sedimentation, was dafür spricht, zuerst zu sieben. Wenn man aber zuerst siebt, so muss man den Auslauf, der durch den Siebsatz durchgeht, wieder auffangen und, da bei der fraktionierten Siebung sehr viel Wasser verwendet werden muss, anschließend mit einer Tonkerze auf den für die Sedimentation erforderlichen 1 Liter einengen. Als Alternative böte sich an, eingangs mit wenig Wasser nur durch das 63-µm-Sieb zu sieben und den Siebinhalt der fraktionierten Siebung, den Siebauslauf der Sedimentation zuzuführen.

Im Praktikum wird der Einfachheit halber zuerst die Sedimentation durchgeführt und anschließend die Siebung.

### **Sedimentation und Aräometermessung**

Die Bodensuspension wird im Wasserbad auf 20°C temperiert und anschließend 10 min gerührt. Die gerührte Suspension wird in die Sedimentationszylinder überführt und mit 20°C warmem Wasser bis zur 1-Liter-Marke aufgefüllt. Anschließend schüttelt man den Zylinder und stellt ihn sofort ins Wasserbad. Gleichzeitig taucht man das Aräometer vorsichtig ein, womit die Zeitmessung beginnt. In vorgegebenen Zeitabständen (s. Formblatt) werden Dichte und Temperatur abgelesen. Erschütterungen des Zylinders z.B. durch Anstoßen am Labortisch sollten unbedingt vermieden werden.

### **Siebung**

Die Siebe (630 µm, 200 µm, 63 µm) werden bei 105°C getrocknet und dann gewogen. Anschließend wird die Bodensuspension durch den Siebsatz gespült und solange geschüttelt, bis eine vollständige Siebung erreicht ist (ca. 10 min, Hub 1,5 mm).

Die gefüllten Siebe werden wiederum bei 105°C getrocknet und dann gewogen. Aus der Masse der jeweiligen Fraktion wird ihr Anteil an der Einwaage errechnet.

### **1.4.3 Darstellung der Ergebnisse**

Die Ergebnisse werden anhand der beigelegten Formblätter ausgerechnet. Jede Gruppe zeichnet auf dem ebenfalls beiliegenden semilogarithmischen Papier eine Summenkurve und liest die Anteile für Ton, Feinschluff, Mittelschluff, Grobschluff, Feinsand, Mittelsand und Grobsand ab (vgl. Tab. 1-1 und Abb. 1-1).

Zur Vorstellung der Ergebnisse der Korngrößenbestimmung werden die einzelnen Horizonte eines jeden Bodenprofils in einer Zeichnung entsprechend Abb. 1-3 zusammengestellt.

#### **Literatur:**

HARTGE, K.H. UND HORN, R. (1999): Einführung in die Bodenphysik. 3. Auflage. Enke, Stuttgart.

HARTGE, K.H.; HORN, R. (1992): Die physikalische Untersuchung von Böden. 3. Auflage. Enke, Stuttgart.

SCHLICHTING, E.; BLUME, H.P.; STAHR, K. (1995): Bodenkundliches Praktikum. 2. Auflage. Blackwell, Berlin.

AG Boden (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung. 4. Auflage. Hannover.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W.: PARTICLE SIZE ANALYSIS. IN: KLUTE, A. (ED.) (1986): Methods of Soil Analyses, Part 1, Chapter 15. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.

ISRIC (International Soil Reference and Information Centre) (1992): Procedures for Soil Analysis. 3rd edition. Wageningen, The Netherlands.

## Korngrößenbestimmung

Probe:

### Bestimmung des Wassergehalts

Einwaage: 2 Parallelen mit je 10 g lufttrockenem Boden

	Gefäß voll lufttrocken lutro	Gefäß voll abs. trocken atro	Differenz. Diff	Wassergehalt
			= lutro-atro	= (Diff / 10) * 100
	[g]	[g]	[g]	[%]
1. Parallele				
2. Parallele				
Mittelwert				

### Bestimmung der korrigierten Einwaage $EW_{korr}$

Einwaage (EW): 20 g lufttrockener Boden; der Humusgehalt wird nur bei Humuszerstörung abgezogen

Einwaage EW	Wassergeh. [%]	Humusgeh. [%]	korr. Einwaage $EW_{korr}$
			= $EW * (100 - \text{Wasserg.} - \text{Humusg.}) / 100$
[g]	[%]	[%]	[g]

### Siebung

Siebgröße	Sieb leer Sl	Sieb voll Sv	Differenz Sdiff	Anteil der Fraktion	Anteil < D
			= Sv-Sl	= $(Sdiff / EW_{korr}) * 100$	= 100 - Anteil d. grö. Frakt.
[µm]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
630					
200					
63					

## Sedimentation

Aräometer-Nr.	Abl. in aqu. dest.	Aräom.Korr.Wert
	rdest [g/cm <sup>3</sup> ]	akorr = 1-rdest [g/cm <sup>3</sup> ]

Ablesezeit	Dauer t			Ablsesewert rabl	Temperatur	Temp.Korr.Wert tkorr	korr. Ablesewert r
							= rabl+tkorr+akorr
[Uhrzeit]	[s]	[min]	[h]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[Grad C]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]
	30	0,5					
	60	1					
	120	2					
	300	5					
	900	15					
	1800	30	0,5				
	3600	60	1				
	5400	90	1,5				
	7200	120	2				
	21600	360	6				
	72000	1200	20				
	86400	1440	24				

## **Aufgabe 2: Bestimmung der gesättigten Wasserleitfähigkeit und der Lagerungsdichte (BOKU)**

### **2.1. Bestimmung der gesättigten Wasserleitfähigkeit**

(! bitte mindestens 2 Arbeitstage vor Praktikumstermin durchlesen !)

#### **2.1.1 Allgemeines**

Für die gesättigte Wasserleitfähigkeit  $k_f$  [ $\text{cm s}^{-1}$ ] (oder auch in anderen Dimensionen) findet man in der Literatur auch die Begriffe Permeabilität, Durchlässigkeitsbeiwert oder Filtergeschwindigkeit. Die gesättigte Wasserleitfähigkeit gibt das Wasservolumen [mL] an, das pro Sekunde durch eine Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  bei einem Gefälle von  $1 \text{ cm cm}^{-1}$  fließt. Dimensionskürzung ergibt die Dimension einer Geschwindigkeit für die Wasserleitfähigkeit. Sie wird zum einen benötigt für die Planung, Bemessung und Ausführung von Dränsystemen zur Bodenentwässerung, zum anderen zur Gefügekennzeichnung von Böden, insbesondere der Porenkontinuität. Darüber hinaus stellt sie einen (besonderen) Punkt (welchen?) auf der Wasserspannungs-Wasserleitfähigkeits-Kurve dar. Die Bestimmung der gesättigten Wasserleitfähigkeit wird im Gelände oder im Labor durchgeführt. Im Labor wird  $k_f$  fast ausschließlich an ungestörten Stechzylinderproben (warum?) ermittelt, die vor der Messung mit Wasser (oder dem Perkulationsmedium) aufgesättigt wurden.

Machen Sie sich bitte mit folgenden Begriffen und Zusammenhängen vertraut:  
Fehlerquellen — Streubreite, Häufigkeitsverteilung und kennzeichnender Mittelwert;  
BERNOULLI-Gesetz — kommunizierende Röhren — hydrostatischer Druck — antreibender Gradient; Körnung — Tonmineralart; Quellung - Perkulationsmedium - Perkulationszeit -  $k_f$

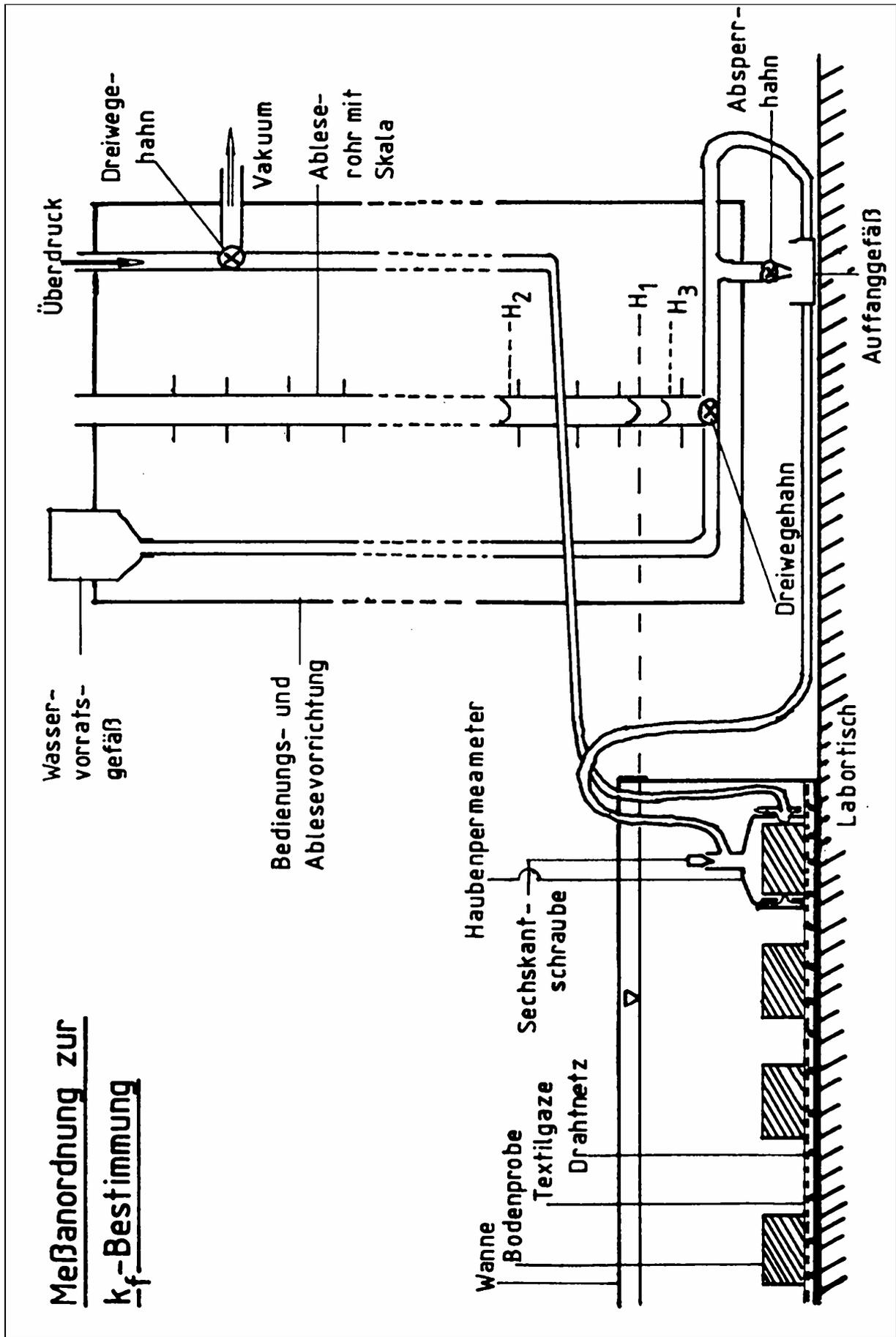


Abb. 2-1. Messapparatur für  $k_f$ -Bestimmung

## 2.1.2 Messprinzip

Die hier angewandte Labormethode zur Messung der gesättigten Wasserleitfähigkeit  $k_f$  beruht darauf, dass zwischen 2 Wasserspiegeln, verbunden durch einen Schlauch (= kommunizierende Röhre), ein hydrostatisches Ungleichgewicht erzeugt wird, zu dessen Ausgleich Wasser vom höheren zum niedrigeren Niveau fließt, bis wieder Gleichgewicht herrscht. Der Niveau-Änderung pro Zeit entspricht das gesuchte Wasservolumen pro Zeit; der Probenquerschnitt ist bekannt. Die während des Niveau-Ausgleichs auftretende Fließgeschwindigkeit hängt einerseits von der momentanen hydrostatischen Druckdifferenz ab, weshalb die Fließgeschwindigkeit ständig mit der Zeit abnimmt, andererseits aber von der Bodenprobe, so dass unter Berücksichtigung des jeweiligen Gradienten der den Boden charakterisierende  $k_f$ -Wert berechnet werden kann. Die Zylinderprobe entspricht dem Widerstand in einem Stromkreis.

## 2.1.3 Durchführung

### 2.1.3.1 *Notwendige Geräte:*

Oberschalenwaage, große, hochbordige Wanne mit Einlage, Haubenpermeameter, "Kratzer", "Ringverdichter", Wasservorratsgefäß(e) zur Aufsättigung der Zylinderproben bzw. zur Einstellung des Meßniveaus (s. Messung), oder Wasseranschluss mit Reduzierventil zur Aufsättigung der Zylinderproben; Bedienungs- und Ablesevorrichtung, Stoppuhr, Auffanggefäß (Alu-Schälchen o.ä.), Unter- und Überdruckanschluß (Vakuum bzw. Pressluft), letzterer mit Reduzierventil, zugeschnittene Textilgaze, wissenschaftlicher Rechner.

### 2.1.3.2 *Messvorbereitung*

(am Tag vor der eigentlichen Messung; Dauer ca. 30 Min.)

An jeder Stechzylinderprobe werden folgende Arbeitsgänge durchgeführt: mit einem feuchten Tuch anhaftende Bodenreste von der Zylinderaußenseite abwischen (notwendig für gute Abdichtung, s.u.) — "Oberseite" mit dem "Kratzer" aufräumen (um verschmierte Flächenbereiche zu beseitigen, d.h. Grobporen dieser Bereiche für Wasser zugänglich zu machen (soweit möglich)), Randzone zwischen Bodenprobe und Zylinderwand durch Drehen des "Ringverdichters" versiegeln (um Wasserperkolation zwischen Probe und Zylinderwand zu unterbinden) — dasselbe an der "Unterseite" durchführen (nach Drehen der Probe) — mit ebenster und vollständigster Probenfläche nach unten auf die Textilgaze in der leeren Wanne so setzen, dass ein allseitiger Abstand von 2-3 cm gegeben ist (damit das Haubenpermeameter aufgesetzt werden kann [s. auch Abb.]) — Bei all diesen Arbeiten ist die jeweilige Zylinderunterseite verschlossen zu halten mit einem Deckel bzw. Blechschieber (Maurerkelle o.ä.), damit bei lockeren Böden (frisch gepflügte Krumenhorizonte, Sandböden!) die Probe nicht aus dem Zylinder rutscht! — Position und evtl. Besonderheiten (große Röhren, unvollständige Abdichtung) des jeweiligen Zylinders notieren (Schema) — So fortfahren, bis die Wanne voll ist bzw. alle zu messenden Zylinderproben eingesetzt sind.

Sind die Proben eingesetzt, wird mittels des Wasseranschlusses mit Reduzierventil die Wanne mit den Proben über Nacht mit Wasser sehr langsam gefüllt (ca. 18 ml/min), damit die Luft aus den Poren entweichen kann (warum? warum langsam?!). Das Wasser darf aber nicht auf die Proben tropfen (warum?).

Am nächsten Tag (Meßtermin):

#### 2.1.3.3 Vorbereitung (s. auch Abb.):

Die Probenwanne wird nach dem nächtlichen Überstau bis ca. 3 cm unter Wannenrand mit Wasser gefüllt, das Haubenpermeameter in die Probenwanne gesetzt, Unter- (Wasserstrahlpumpe) und Überdruck angeschlossen (Hähne öffnen nicht vergessen); das Ableserohr mit Wasser aus dem Vorratsgefäß (an der Bedienungs- und Ablesevorrichtung) gefüllt (unterer Dreiwegehahn, Marke nach oben) und anschließend dieses Wasser (Marke des Dreiwegehahns nach rechts) durch das Permeameter (unter Wasser) auslaufen gelassen, damit Wasserverbindung (Schlauch = kommunizierende Röhre) blasenfrei ist.

#### 2.1.3.4 Messung (s. auch Abb.):

Wasserniveau der Wanne am Ableserohr ablesen und notieren (entspr.  $H_1$  [cm]) — Unterdruck an das Haubenpermeameter anlegen (V-Marken am **oberen Dreiwegehahn** stimmen überein) — Haubenpermeameter auf erste Probe setzen — pneumatischen Überdruck anlegen (L-Marken stimmen überein) **nur** zur seitlichen Abdichtung (Permeameter - Zylinder) — Permeameter durch Drehen der Sechskantschraube im Uhrzeigersinn schließen

**a) Fallender Meniskus:** Unteren Dreiwegehahn um  $90^\circ$  nach links drehen (Pfeil-Marke zeigt nach oben) — im Ableserohr Meniskus nur um 1-3cm ansteigen lassen (s.o.) und Dreiwegehahn wieder nach rechts drehen (Pfeil-Marke weist nach rechts) (= Erzeugung des hydrostatischen Ungleichgewichts).

Wenn Meniskus so schnell fällt, dass ein Zwischenstoppen der Sinkzeit nicht möglich ist ( $\ll 5\text{sec}$  für mehrere Teilstriche = mm), dann nach b) verfahren. Fällt Meniskus langsam ( $\ll 5\text{sec} < t < 20\text{sec}$ ), dann Absinkzeiten des Meniskus messen (Aufnahme eines H-t-Diagrammes): Hierzu den oberen Meniskusstand (entspr.  $H_2$  [cm]) merken, Stoppuhr starten ( $t_i = 0$ ) und  $H_2$  notieren hinter zugehöriger Zylindernummer (Zeile) — nach Absinken des Meniskus um einige Millimeter (je nach Geschwindigkeit 1-8mm) Meniskusstand (entspr.  $H$  [cm]) und Zwischenzeit  $t$  (! Uhr unbedingt weiterlaufen lassen: linken Knopf der Stoppuhr betätigen !) hinter zugehöriger Zylindernummer (Zeile) notieren (Liste) — mindestens fünf Messwertpaare aufnehmen und Werte notieren (! letztes Messwertpaar muss über Wannenniveau ( $H_1$ ) liegen !) — dann erst Stoppuhr endgültig anhalten!

Fällt Meniskus sehr langsam ( $t > 20\text{sec}$ ) (= hydrostatischer Druck zu klein), dann: Meniskus ansteigen lassen (s.d.), beobachten usw., bis  $t_{\text{geschätzt}}$  zwischen 4 und 20sec liegt — anschließend wie oben verfahren.

**b) Konstanter Meniskus:** Marke des unteren Dreiwegehahns weist nach rechts — Absperrhahn (unten rechts = grün) so weit öffnen, dass Meniskus konstant bleibt (entspr.  $H_3$  [cm]) und notieren — austropfendes oder ausfließendes Wasser 30sec lang in austariertem Auffanggefäß auffangen, auswiegen und Wasservolumen (entspr.  $G$ ) notieren hinter Zylindernummer (Zeile) — Messung mindestens zweimal wiederholen ( $H_3$  jedesmal kontrollieren!) — dann Absperrhahn schließen!!

**Umsetzen auf nächste Probe:** Unterdruck anlegen (V-Marken des oberen Dreiwegehahns stimmen überein) — Permeameter öffnen (Sechskantschraube lösen) — Per-

meameter abheben und unter Wasser auf nächste Probe setzen (Luftintritt nach Möglichkeit vermeiden) — usw. bis letzte Probe gemessen. Dann Wanne nach Heberprinzip leerlaufen lassen, Zylinder herausnehmen, entleeren und reinigen, ggf. Wanne reinigen.

### **1. Anmerkung:**

Bei nicht messbaren Zeiten bzw. Mengen, d.h. Sinkzeit zu langsam bzw. Wasservolumen zu groß trotz richtiger Meßanordnung, dann nicht messen, dies notieren und nächste Probe messen.

### **2. Anmerkung:**

Beim Aufsetzen des Haubenpermeameters ist stets darauf zu achten, dass die Probe möglichst wenig bewegt wird, auf keinen Fall anheben oder kanten, weil sonst (besonders bei lockeren Proben) sich die Probe verändert und dadurch keine natürliche Lagerung mehr vorliegt.

#### 2.1.3.5 *Das Protokoll muss folgendes enthalten:*

tabellierte Messwerte; Computerausdruck; Häufigkeitsverteilung der Wasserleitfähigkeiten der Stechzylinder (Mittelwerte bei konstantem Niveau), dabei sind die Werte bei logarithmischer Abszissenteilung entweder einer halben oder vollen Potenz zuzuordnen; Relation des geometrischen Mittels aller Werte zur Häufigkeitsverteilung; Interpretation des Ergebnisses und seiner Wechselbeziehung zu anderen Bodeneigenschaften (Körnung, PV o.ä.) oder Bodengenese, -bearbeitung, Dränbarkeit.

#### 2.1.3.6 *Berechnungen*

##### **a) Fallender Meniskus:**

Da zwischen  $\lg h = \lg(H-H_1)$  und  $t$  eine hochsignifikante, lineare Beziehung besteht, werden mittels der aufgenommenen Wertepaare die Koeffizienten der Regressionsgleichung und der Korrelation dieser Beziehung berechnet. Hierzu muss die DARCY-Gleichung für fallenden Meniskus (Gl. 1)

$$k_f [\text{cm s}^{-1}] = (F_2 * l) / (F_1 * t) * \ln [(H_2 - H_1) / (H - H_1)] \\ = k / t * \ln [(H_2 - H_1) / (H - H_1)] \quad (1)$$

umgeformt werden (Gl. 2):

$$\lg (H - H_1) = \lg (H_2 - H_1) - k_f * [F_1 / (F_2 * l * \ln 10)] * t \quad (2)$$

oder allgemeiner (Gl. 3):

$$y = a - b * x \quad (3)$$

$$k_f = b / k = b * k_1 \quad (4)$$

d.h. der berechnete Regressionskoeffizient  $b$  ist durch  $k$  zu dividieren bzw. mit seinem Kehrwert  $k_1$  zu multiplizieren (s. Gl. 4), um die Wasserleitfähigkeit  $k_f$  zu erhalten. Ein Korrelationskoeffizient nahe 1.0 zeigt an, dass NEWTONSches Fließen vorgelegen hat,

die Voraussetzung zur Anwendung der DARCY-Gleichung also bestanden hat.

**b) Konstanter Meniskus:**

$$k_f [\text{cm s}^{-1}] = G * l / [F_1 * t * (H_1 - H_3)] = k_2 * G / (H_1 - H_3) \quad (5)$$

mit	l	Zylinderlänge	[cm], hier = 6;
	F <sub>1</sub>	Zylinderquerschnitt	[cm <sup>2</sup> ];
	F <sub>2</sub>	Querschnitt des Ableserohrs	[cm <sup>2</sup> ];
	t	Zeit	[s];
	H <sub>1</sub>	Wannenniveau	[cm];
	H <sub>2</sub>	Rohrniveau über Wannenniveau	[cm] zu Beginn der Messung;
	H	Rohrniveau über Wannenniveau	[cm] zur Zeit t;
	H <sub>3</sub>	Rohrniveau unter Wannenniveau	[cm];
	G	Wasservolumen	[cm <sup>3</sup> ];
	K <sub>1</sub> = (F <sub>2</sub> * l * ln10) / (-F <sub>1</sub> ) = -0.273715;		
	K <sub>2</sub> = l / (F <sub>1</sub> * t) = 0.003288		

**2.1.4 Literatur**

BAILLY, F. (1969): Ein Vergleich der Häufigkeitsverteilungen von Wasserleitfähigkeitswerten waagrecht und senkrecht entnommener Stechzylinderproben aus Löß unter Acker und Wald. Z. f. Pfl.-Ern. u. Bdkd. **122**, 279-292.

HARTGE, K.H. (1966): Ein Haubenpermeameter zum schnellen Durchmessen zahlreicher Stechzylinderproben. Z. f. Kulturtech. u. Flurber. **7**, 155-163.

HARTGE, K.H. UND HORN, R. (1989): Die physikalische Untersuchung von Böden. 2. Aufl.- Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, 114-136.

HARTGE, K.H. UND HORN, R. (1999): Einführung in die Bodenphysik. 3. Aufl.- Ferd. Enke Verlag, Stuttgart.

HARTGE, K.H. UND BAILLY, F. (1970): Die Porenkontinuität bei unregelmäßig verteilten Wasserleitfähigkeitswerten von Stechzylinderproben aus Lößböden. Geoderma **4**, 139-149.

MÜLLER, W., RENGER, M. UND BENECKE, P. (1970): Bodenphysikalische Kennwerte wichtiger Böden; Erfassungsmethodik, Klasseneinteilung und kartographische Darstellung. Beih. geol. Jb., Bdkdl. Beitr. **99/2**, 13-70.

## 2.2 Bestimmung von Lagerungsdichte ( $\rho_b$ ) und Porenvolumen (PV)

### 2.2.1 Allgemeines

Die Lagerungsdichte  $\rho_b$  [g/mL] ist das Trockenraum- oder Volumengewicht eines Bodenkörpers in seiner natürlichen Lagerung, also Masse pro Volumen. Der Zahlenwert gibt Aufschluss über Bodenfestigkeit, Verdichtungsgrad und Durchwurzelbarkeit und ist für Bilanzierungen von Nährstoffen und Wasser einschließlich Porengrößenverteilung in einem Profil unerlässlich. Zur Bestimmung wird entweder eine Bodenprobe bekannten Volumens (ungestörte Stechzylinderprobe) (warum?) bei 105°C getrocknet und anschließend gewogen oder - wegen weiterer Bestimmungen (z. B. Porengrößenverteilungen) - der Wassergehalt einer Teilprobe ermittelt und hieraus das Trockengewicht der Gesamtprobe errechnet.

Das Porenvolumen PV [Vol.-%] wird aus Lagerungsdichte  $\rho_b$  und spezifischem Gewicht der Festsubstanz  $\rho_f$  berechnet und gibt einen Anhaltspunkt für die Porosität oder maximale Wasseraufnahmefähigkeit eines Bodenkörpers.

Machen Sie sich bitte mit folgenden Begriffen bzw. Zusammenhängen vertraut:

Vor- und Nachteile verschiedener Bestimmungsmethoden — Fehlerquellen — Einfluss anderer Bodeneigenschaften — Einfluss des Menschen — Festsubstanzvolumen — Grenzwerte — Ausgangsgestein

### 2.2.2 Messprinzip

Da die Zylinderproben für weitere Messungen feldfeucht bleiben müssen, aber auch die Trocknungszeit zu lang wäre, wird die Wassermenge einer repräsentativen Teilprobe  $W_{\text{Teilprobe}}$  bestimmt und aus ihr über Dreisatz — bzw. Verhältnisrechnung — die Wassermenge der Gesamtprobe  $W_{\text{Gesamtprobe}}$  errechnet, nämlich

$$\frac{W_{\text{Teilprobe}}}{W_{\text{Gesamtprobe}}} = \frac{F_{\text{Teilprobe}}}{F_{\text{Gesamtprobe}}}$$

Die vom Feuchtgewicht der Gesamtprobe  $F_{\text{Gesamtprobe}}$  subtrahierte Wassermenge der Gesamtprobe ergibt das Trockengewicht, das durch das Bodenvolumen dividiert wird. Dieses Bodenvolumen muss um Hohlräume, die durch herausgefallene Steine oder Aggregate entstanden sind, vermindert werden. Wurm- und Wurzelröhren sowie Schrumpfungsrisse gehören zum Bodenvolumen.

### 2.2.3 Durchführung

#### 2.2.3.1 *Notwendige Geräte:*

Messer, Oberschalenwaage, Alu-Wägeschälchen, Spatel, Trockenschrank, Material für Sandersatzmethode

### 2.2.3.2 1. Termin (Messtermin)

Stechzylinderproben nach Profilen und Horizonten sortieren, dabei Zylinder außen mit trockenem Lappen reinigen und Stirnflächen planschneiden, auch herausragende Wurzeln abschneiden, evtl. Steine (nach Rücksprache mit Betreuer) entfernen. — Zylinder-Nrn. nach Profilen und Horizonten getrennt in vorbereitete Liste eintragen — Zylinder mit austarierter Unterlage auswiegen (= A) — evtl. Fehlstellen nach Sand-Ersatzmethode (s.u.) bestimmen (= F) — für jeden Zylinder ein Alu-Schälchen mit Deckel leer wiegen (= C) — mit Spatel Teilprobe aus Zylinder in Schälchen füllen (dieses etwa zur Hälfte gefüllt) und wiegen (= D) — alle Schälchen (geöffnet) bei 105°C über Nacht im Trockenschrank trocknen. Deckel nicht in den Trockenschrank legen!

### 2.2.3.3 2. Termin (am Tag danach)

Schälchen aus Trockenschrank nehmen, verschließen, ca. 30 min abkühlen lassen auf Raumtemperatur (!), mit Deckel auswiegen (= E), entleeren.

## 2.2.4 Berechnungen

### 1. Lagerungsdichte

$$\rho_b [\text{g cm}^{-3}] = [(A - B) - (A - B) * (D - E) / (D - C)] / (V - F)$$

oder, nach Umformung,

$$= (A - B) * (E - C) / [(D - C) * (V - F)]$$

A	Zylindergewicht mit nassem Boden	[g]
B	Zylinderleergewicht	[g] = 137
C	Schälchenleergewicht	[g]
D	Schälchen + nasser Boden	[g]
E	Schälchen + trockener Boden	[g]
V	Zylindervolumen	[cm <sup>3</sup> ] = 365
F	Fehlstellen	[cm <sup>3</sup> ]

### 2. Porenvolumen

$$\text{PV [Vol.-%]} = (1 - \rho_b / \rho_f) * 100$$

$\rho_b$	Lagerungsdichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_f$	spezifisches Gewicht des Bodens	[g/cm <sup>3</sup> ]
	= 2.65 - 0.0223 * (% org. Subst., nicht org. C)	
2.65	spez. Gewicht von Quarz	
0.0223	Proportionalitätsfaktor	

Für stark carbonathaltige Substrate (C-Löss, Alm, Kalkschluff, -schotter, -stein u. ä.) ist anstelle der Dichte von Quarz ein Wert von 2.70 einzusetzen.

### **Anmerkung:**

Die Werte für  $\rho_b$  sind für jede Zylinderprobe getrennt zu berechnen. Erst aus diesen Werten ist der Mittelwert zu berechnen. Nur so sind Ausreißer zu erkennen.

Das Protokoll muss folgendes enthalten:

alle Lagerungsdichten; Mittelwerte von Lagerungsdichte und Porenvolumen und deren Tiefenverlauf; Interpretation der Ergebnisse und deren Wechselbeziehungen zu Körnung, Wasserleitfähigkeit, organische Substanz, Bodengenese, evtl. Bodenbearbeitung.

### **2.2.5 Sandersatzmethode (nur im Bedarfsfall)**

Das fehlende Bodenvolumen (= Fehlstelle(n)) wird durch Verfüllen mit Sand (0.5-1.0 mm) bestimmt. Auf die Zylinder-Stirnfläche mit der Fehlstelle wird das steife Plastik-Blatt gelegt. Hierauf wird die zentral durchbohrte Glasplatte, in deren Bohrung ein graduiertes Glasrohr (ca. 11 cm<sup>3</sup>) eingeklebt ist, gesetzt (Platte nicht am Glasrohr anfassen!!). Mittels eines Becherglases (o.ä.) und eines Plastiktrichters werden ca. 11cm<sup>3</sup> Sand in das Glasrohr eingefüllt, das Sandvolumen abgelesen und gemerkt. Anschließend wird das Plastikblatt weggezogen, die Glasplatte über alle Fehlstellen zur Verfüllung derselben geschoben und das im Glasrohr verbleibende Sandvolumen abgelesen. [Schrumpfungsrisse und Wurm- und Wurzelröhren sind keine Fehlstellen] Die Differenz zum gemerkten Ausgangssandvolumen ergibt das Volumen der Fehlstellen (= F). Bei größeren Fehlstellen oder Fehlstellen in beiden Stirnflächen ist die Prozedur mehrmals durchzuführen und 'F' zu summieren, um das Gesamtvolumen der Fehlstellen zu erhalten.

### **2.2.6 Literatur**

- HARTGE, K.H. (1965): Die Bestimmung von Porenvolumen und Porengrößenverteilung. Z. f. Kulturtechnik u. Flurberein. **6**, 193-206.
- HARTGE, K.H. & HORN, R. (1989): Die physikalische Untersuchung von Böden. 2. Auflage, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart; 10-28, 47-67.
- HARTGE, K.H. & HORN, R. (1999): Einführung in die Bodenphysik. 3. Auflage, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart.

### Aufgabe 3: Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und des pH-Werts (WE)

#### 3.1 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

##### 3.1.1 Bodenchemische Grundlagen

Die Oberflächen fester Bodenbestandteile (Tonminerale, Humus, Oxide und Hydroxide) weisen häufig negative Überschussladungen auf. Zum Ladungsausgleich sind an diesen Oberflächen äquivalente Mengen an Kationen gebunden (sorbiert). Es können alle Kationen sorbiert werden, die in der Bodenlösung vorliegen. Dies sind v.a.:

Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> (aus der Gruppe der Erdalkalimetalle)  
Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (aus der Gruppe der Alkalimetalle)  
Mn<sup>n+</sup>, Fe<sup>n+</sup> (aus der Gruppe der Übergangsmetalle)  
Al<sup>3+</sup>  
H<sup>+</sup>  
(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Andere Kationen kommen nur in Spuren vor. Zwischen dem Kationenbelag der negativ geladenen Oberflächen und der Kationenzusammensetzung der Bodenlösung besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht wird von der Wertigkeit der Kationen, ihrer Hydratation und der Selektivität der Oberflächen für bestimmte Kationen bestimmt. Wird die Zusammensetzung der Bodenlösung verändert (z.B. durch Verwitterung, durch biologische Vorgänge oder durch Zufuhr von Dünger), so wechselt auch die Zusammensetzung der sorbierten Kationen. Dieser Prozess wird als Kationenaustausch bezeichnet: Ein an der Oberfläche sorbiertes Mg<sup>2+</sup>-Kation wird beispielsweise gegen ein Ca<sup>2+</sup>-Kation ausgetauscht, wenn die Bodenlösung um ein bestimmtes Maß mit Ca<sup>2+</sup>-Kationen angereichert wird (s. Abb. 3-1).

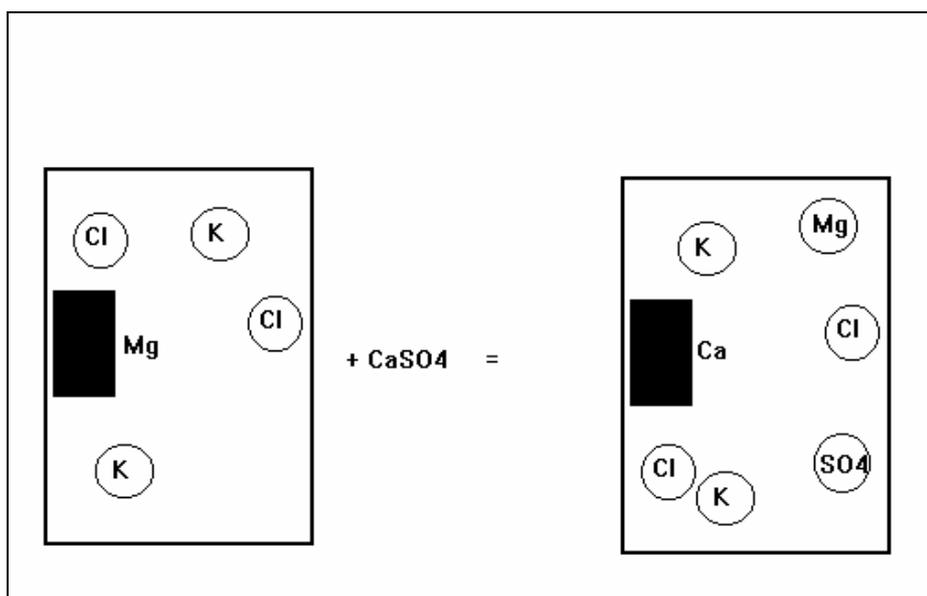
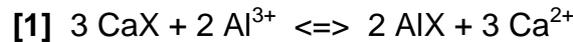


Abb. 3-1: Austausch von Mg<sup>2+</sup> gegen Ca<sup>2+</sup> nach Zugabe von CaSO<sub>4</sub>

Die Vorgänge beim Austausch eines Kationenpaares lassen sich in Analogie zum Massenwirkungsgesetz formulieren:

(Beispiel Austausch von  $\text{Ca}^{2+}$  gegen  $\text{Al}^{3+}$ )



$\text{CaX}$ ,  $\text{AlX}$  : sorbiertes Ca, Al

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  : Ca, Al in der Bodenlösung.

Für diese Gleichung lässt sich eine Gleichgewichtskonstante angeben, wobei die Aktivitäten der Kationen in der Bodenlösung (in  $\text{mol L}^{-1}$ ) und ihr Äquivalentanteil an der Austauscherbelegung (als Dezimalbruch) eingehen:

$$[2] \quad \frac{(\text{Ca}^{2+})^3 * \text{AlX}^2}{(\text{Al}^{3+})^2 * \text{CaX}^3} \quad ? \quad K_{s, \text{Al,Ca}}$$

$K_{s, \text{Al,Ca}}$  : Gleichgewichtskonstante für den Austausch von  $\text{Ca}^{2+}$  gegen  $\text{Al}^{3+}$ .

Die Gleichgewichtskonstante  $K_s$  gibt an, nach welcher Seite der Gleichung die Reaktion [1] bevorzugt abläuft und ist somit ein Maß der Selektivität der Austauscher für  $\text{Al}^{3+}$  gegenüber  $\text{Ca}^{2+}$ .

### 3.1.2 Begriffe

#### 3.1.2.1 Kationenaustauschkapazität (KAK)

Die Summe aller Oberflächenladungen (bezogen auf eine Gewichtseinheit Boden) entspricht der Ladungssumme aller sorbierten Kationen. Dieser Summenwert wird als Kationenaustauschkapazität bezeichnet.

$$[3] \quad \text{KAK} = ? \quad \frac{n_i * z_i}{m}$$

$n_i$  = Anzahl der Mole des sorbierten Kations  $i$

$z_i$  = Wertigkeit des Kations  $i$

$m$  = Bezugsgewicht

Als Einheit wird häufig  $\text{cmol IE} * \text{kg}^{-1}$  verwendet (IE od. IÄ : Ionenäquivalent). Weiterhin ist die Einheit  $\text{mmol}_c * \text{kg}^{-1}$  oder  $\mu\text{mol}(+) * \text{g}^{-1}$  gebräuchlich (c von charge). Die alte Einheit  $\text{mval} / 100\text{g}$  ist nicht mehr zu verwenden.

Die Kationenaustauschkapazität wird durch Art und Größe der negativ geladenen Oberflächen bestimmt. Man unterscheidet zwischen permanenter und variabler Ladung. Letztere verändert sich mit dem pH-Wert der Bodenlösung. Vor allem Oxide und Humus weisen solche pH-abhängigen Ladungen auf. Mit sinkendem pH-Wert werden Austauschpositionen dieser Substanzen protoniert und die effektive Kationenaustauschkapazität sinkt.

### 3.1.2.2 Basensättigung (BS)

Die Metallkationen in der Bodenlösung werden in zwei Gruppen eingeteilt:  $M_b$ -Ionen und  $M_a$ -Ionen. Zu den  $M_b$ -Ionen (b von basic) gehören die Erdalkali- und Alkaliionen. Die  $M_a$ -Kationen (a von acidic) sind Al, Fe und Mn. Die Bezeichnung acidic ist korrekt, denn diese Kationen liegen in der Bodenlösung häufig als hydrolysierte ("saure") Komplexe vor. Die Bezeichnung basic (basisch) ist weniger treffend, sie rührt daher, dass diese Kationen bei ihrer Freisetzung (bei der Verwitterung von Silikaten) basisch wirken, indem ihre Begleit-anionen  $H_3O^+$ -Ionen abpuffern. Außerdem lösen sich die Oxide dieser Kationen in Wasser unter Bildung alkalischer ("basischer") Hydroxide.  $M_b$ -Kationen werden verkürzt (und chemisch sehr unrichtig) als "Basen" bezeichnet, ihr Äquivalentanteil an der gesamten Kationenaustauschkapazität (in %) heißt Basensättigung:

$$[4] \text{ BS}[\%] = ? (\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{K}) [\mu\text{mol IE} \cdot \text{g}^{-1}] / \text{KAK} [\mu\text{mol IE} \cdot \text{g}^{-1}] \cdot 100$$

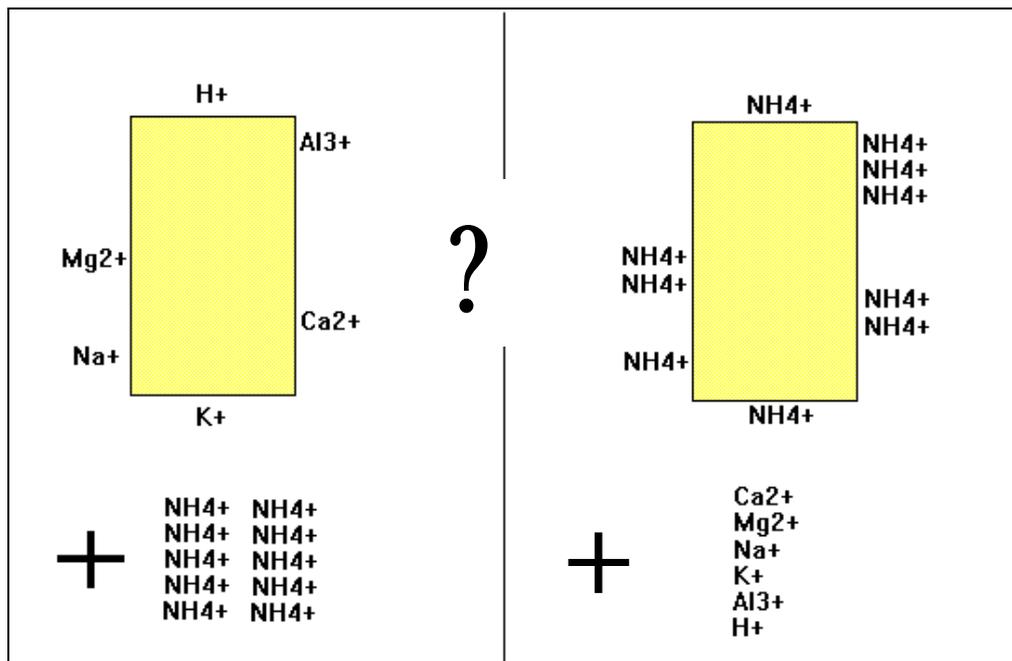
Analog dazu können auch andere Äquivalentanteile berechnet werden (z.B. Calciumsättigung, Aluminiumsättigung). Diese werden für die Bestimmung von Selektivitätskonstanten (-koeffizienten) nach Gl.[2] benötigt.

### 3.1.3 Bestimmung

#### 3.1.3.1 Prinzip

Bei der Bestimmung der sorbierten Kationen macht man sich die Reaktion nach Gl.[1] zunutze, indem man eine getrocknete Bodenprobe mit einer Salzlösung, deren Kation im Boden nicht oder kaum sorbiert vorhanden ist (z.B.  $Ba^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ), versetzt:

Die Vorgänge veranschaulicht Abb. 3-2. Wichtig ist, dass das Gleichgewicht dieser Reaktion nahezu vollständig auf die rechte Seite verschoben wird. Man erreicht dies, indem man a) eine hochkonzentrierte Salzlösung verwendet oder b) das Gleichgewicht stört, indem die Reaktionsprodukte abgeführt werden oder c) durch Schütteln und Stehenlassen der Extrakte, das den vollständigen Kontakt der Salzlösung mit der Bodenprobe gewährleistet. Damit die Ergebnisse reproduzierbar sind, müssen die Bedingungen für die Extraktion genau definiert sein. Es gibt eine Reihe Verfahren, die sich hinsichtlich der Technik (Perkolation, Schütteln) und der Salzkonzentration (von 0.05 m bis 1 m  $NH_4Cl$ ) unterscheiden. Die sorbierten Kationen werden durch die Salzextraktion (nahezu) vollständig ausgetauscht. Daher nennt man sie auch "(mit  $NH_4Cl$ ) **austauschbare Kationen**".



**Abb. 3-2:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Extraktion eines Bodenpartikels**

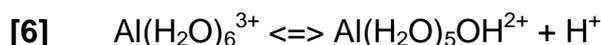
Die Konzentrationen der desorbierten Kationen in den Extrakten werden mit Standardverfahren bestimmt (AAS, Flammenphotometer, ICP). Eine Ausnahme bilden die austauschbaren  $\text{H}^+$ -Ionen. Eine Bestimmung des pH-Wertes im Extrakt zeigt, dass die Extrakte häufig saurer als das Extraktionsmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH}_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  ca. 4.8) sind. Bei der Extraktion sind demnach  $\text{H}^+$ -Ionen in Lösung gegangen. Diese  $\text{H}^+$ -Ionen sind nur zum Teil von den Oberflächen desorbiert. Die übrigen stammen aus der Hydrolyse von  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplexionen, die sich aus den frisch desorbierten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen bilden. Der Anteil dieser hydrolytischen  $\text{H}^+$ -Ionen muss von der aus der Differenz der pH-Werte hergeleiteten Gesamtsumme der extrahierten  $\text{H}^+$ -Ionen abgezogen werden:

$$[5] \quad [\text{H}^+]_{\text{austauschbar}} = [\text{H}^+]_{\text{extrahiert}} - [\text{H}^+]_{\text{hydrolytisch}}$$

$[\text{H}^+]_{\text{austauschbar}}$  : Konzentration der durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausgetauschten  $\text{H}^+$ -Ionen.

$[\text{H}^+]_{\text{extrahiert}}$  : Konzentration der nach Extraktion zusätzlich im Extrakt befindlichen  $\text{H}^+$ -Ionen

$[\text{H}^+]_{\text{hydrolytisch}}$  : Konzentration der aus der Hydrolyse von  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  hervorgegangenen  $\text{H}^+$ -Ionen (nach [6])



Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten für die Hydrolysereaktion [6], des pH-Wertes und der Aluminiumkonzentration kann  $\text{H}^+_{\text{hydrolytisch}}$  berechnet werden. Es muss beachtet werden, dass mit der pH-Elektrode  $\text{H}^+$ -Aktivitäten gemessen werden. In der konzentrierten Salzlösung weichen jedoch die  $\text{H}^+$ -Aktivitäten erheblich von den  $\text{H}^+$ -Konzentrationen ab und müssen daher mit dem Aktivitätskoeffizienten für die entsprechende Ionenstärke des Extrakts (für 0.5 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $\gamma_{\text{H}^+} = 0.88$ ) in Konzentrationen umgerechnet werden.

$$[7] \quad [H^+] \text{ extrahiert} = 10^{-\text{pH}(\text{Extrakt})} - 10^{-\text{pH}(\text{NH}_4\text{Cl})} / ?H^+ .$$

Die Berechnung der durch die Hydrolyse von Aluminium-Ionen freiwerdenden Protonen erfolgt nach Berechnungsblatt 2.

### 3.1.3.2 *Irrtümer*

Bei der Extraktion mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  werden nicht nur die sorbierten Kationen extrahiert, sondern es werden auch leicht lösliche Salze und organische Komplexe aufgelöst. Diese stammen aus der Bodenlösung, wo sie beim Trocknen des Bodens ausgefällt wurden. Weiterhin können durch die schwache Säurewirkung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Carbonate gelöst werden. Da dieser Lösungsprozeß nicht vollständig verläuft (dafür sind die Carbonatkörner oft zu groß), können carbonathaltige Böden nicht mit befriedigendem Ergebnis mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  extrahiert werden. Zuletzt reagieren die  $\text{H}^+$ -Ionen in den sauren Extrakten mit leichtlöslichen Aluminiumverbindungen (z.B. Al-Trihydroxiden) in der Probe. Dies führt dazu, dass mit der Extraktionsdauer steigende Mengen an nicht sorbiertem Aluminium extrahiert werden.

Man kann die Irrtümer teilweise abmildern (etwa durch vorherige oder parallele Extraktion der löslichen Salze und organischen Komplexe). Trotzdem erscheint es sinnvoller, anstelle des Begriffs "mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  austauschbare Kationen" die unverfänglichere Bezeichnung "mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  extrahierbare Kationen" zu verwenden.

## 3.1.4 **Ökologischer Aussagewert**

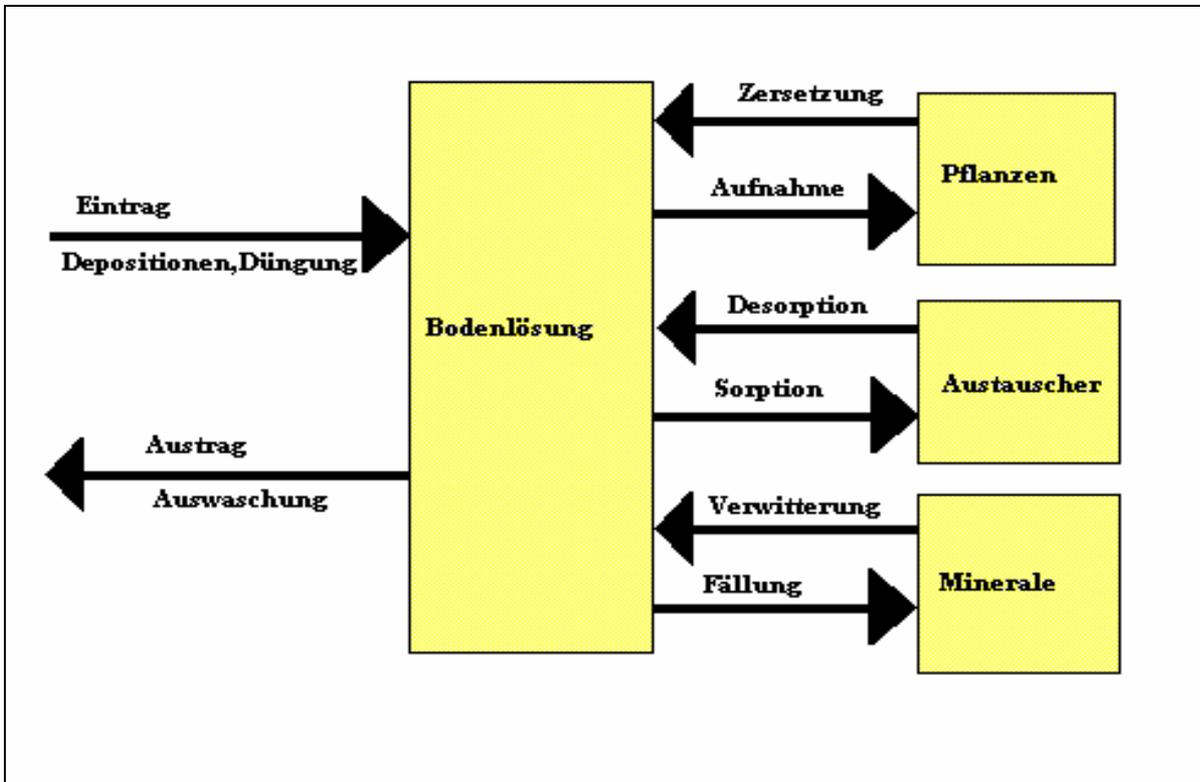
### 3.1.4.1 *Intensitätsparameter*

Mit Gleichung [1] wird das Gleichgewicht zwischen Bodenlösung (Gleichgewichtslösung) und Austauscherbelegung beschrieben. Dieses Gleichgewicht wird im Boden ständig gestört. Für die Vorhersage der Zusammensetzung der Bodenlösung ist daher die Kenntnis der Austauscherbelegung unerlässlich. Mit sinkender Basensättigung (und damit hoher Al-Sättigung) nimmt die Bodenlösungskonzentration der für die meisten Pflanzen nützlichen Elemente wie Ca, Mg zugunsten des weniger vorteilhaften Al ab. Im Gegensatz zur Zusammensetzung der Bodenlösung, die saisonal stark schwankt, ist die Kationenzusammensetzung der Austauscher nur in langen Zeiträumen veränderlich (es sei denn eine starke Düngung stört das Gleichgewicht ähnlich wie bei der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Extraktion). Die Parameter Basensättigung oder Al-Sättigung können damit sehr gut zur ökologischen Charakterisierung von Böden verwendet werden.

### 3.1.4.2 *Kapazitätsparameter*

In Ökosystemen sind die (Nähr-)Kationen in verschiedenen Pools vorhanden. Die wichtigsten Pools zeigt Abb. 3-3. Zwischen den Pools stellen sich Gleichgewichte ein, die jedoch häufig gestört werden. In vielen Böden läuft die Verwitterung zu langsam ab, als dass aus der Bodenlösung entfernte Nährelemente rasch genug ersetzt werden könnten. Hier stellt der Pool an austauschbaren Nährkationen ein wichtiges Reservoir dar, das über die Bodenlösung den Pflanzen relativ kurzfristig zur Verfügung steht. In der forstlichen Bo-

denkunde ist als Parameter nicht so sehr die Gesamtsumme der austauschbaren Kationen (KAK) von Bedeutung, vielmehr interessieren die Vorräte an austauschbarem Ca, Mg und K. Zu deren Bestimmung ist es notwendig, die Proben volumengerecht zu ziehen oder die Trockenraumgewichte separat zu bestimmen. Als Ergebnis der Multiplikation der Raumgewichte mit den Gehaltswerten in  $\mu\text{mol IE g}^{-1}$  erhält man die austauschbaren Elementvorräte in  $\text{kmol IE} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{Tiefenstufe}^{-1}$ .



**Abb. 3-3: Ökosystemkompartimente als Kationen-Pools**

Der austauschbare  $M_b$ -Kationen-Pool ist weiterhin ein wirksamer Puffer gegenüber Säurezufuhr. Je größer dieser Pool und je höher die Basensättigung, desto größere Säuremengen können im Boden zurückgehalten werden, ohne dass in der Bodenlösung nennenswerte Veränderungen des pH-Wertes auftreten.

Für die Beurteilung landwirtschaftlich genutzter Böden ist auch der Summenparameter KAK von Bedeutung. Er steht mit der Menge an Düngerkationen, die auf Vorrat im Boden gehalten werden können, in Beziehung. Humusarme Sandböden mit geringer KAK können nicht auf Vorrat mit Nährkationen gedüngt werden.

### 3.1.5 Anleitung

#### 3.1.5.1 Proben

#### 3.1.5.2 Apparate und Zubehör

PE- Weithalsflaschen 100 ml

Extraktionslösung : 0.5 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (26,745 g / l )

Filzstift zum Beschriften  
 Dosierpumpe Dosimat  
 Horizontalschüttelmaschine  
 7 Membranfilter Cellulose-Acetat (Porenweite 0.45µm)  
 Filtrierapparatur  
 Vakuumpumpe  
 Standardlösungen für Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Mn in 0.5 m NH<sub>4</sub>Cl  
 ICP  
 Labor-pH-Meter  
 pH - Einstabmesskette  
 Pufferlösungen pH7 und pH4.

### 3.1.5.3 Vorgang

1.25 g (Auflagen) bzw. 2.5 g lufttrockene Feinerde werden in PE-Weithalsflaschen eingewogen. Es wird stets mit zwei Parallelen je Probe gearbeitet. Eine Flasche ist für den Blindwert (Blank) reserviert. Zur Einwaage werden genau 100 ml Extraktionslösung zugegeben, die Flaschen verschlossen und kräftig von Hand umgeschüttelt. Anschließend kommen die Proben für 2 Std. auf die Horizontalschüttelmaschine. Die Lösungen bleiben über Nacht stehen und werden am nächsten Morgen erneut für 30 Min geschüttelt. Die Extrakte werden über den Membranfilter in den zweiten Flaschensatz filtriert (**Mit Schutzbrille arbeiten!**). Die ersten 10 ml (Vorlauf) werden verworfen.

In den frischen Extrakten werden Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Mn am ICP bestimmt. Dann wird mit der Glaselektrode der pH-Wert bestimmt (s. Aufgabe 3.2). Bei der pH-Bestimmung treten geringe Mengen an K aus der Elektrodenfüllung in die Messlösung über, deshalb muss die Reihenfolge der Messungen eingehalten werden.

### 3.1.5.4 Berechnung

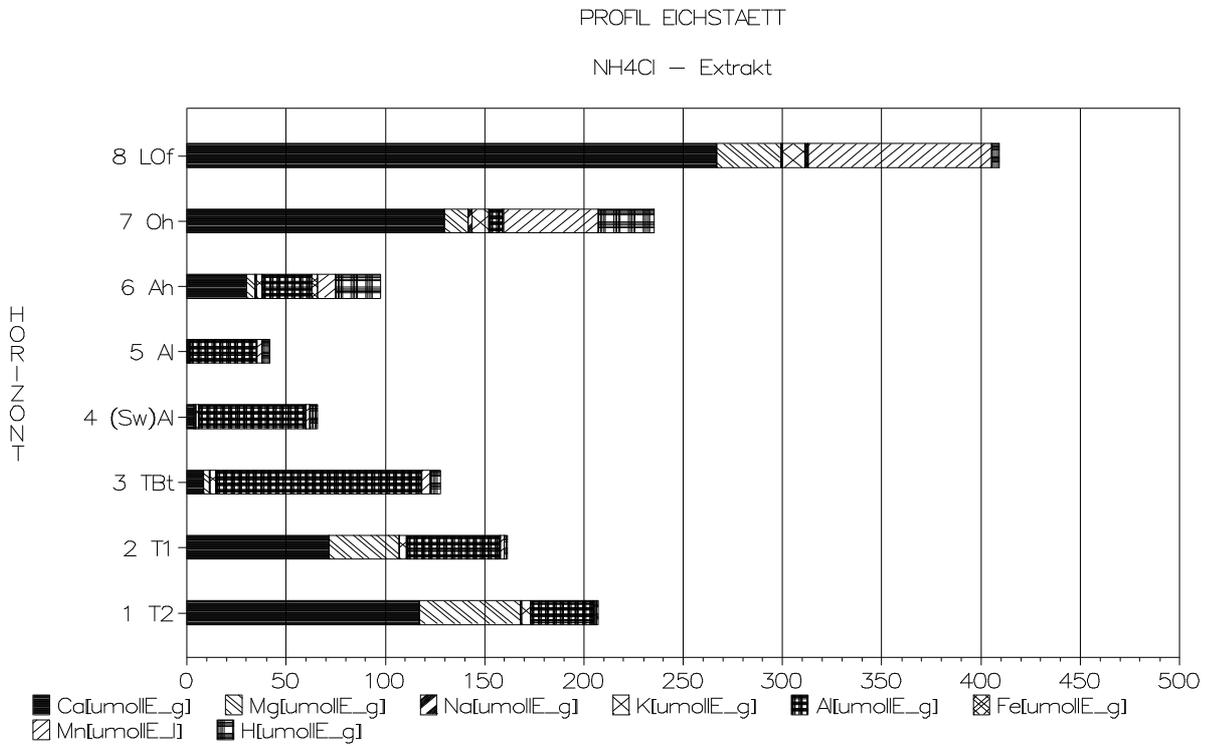
Die Meßwerte (pH-Wert und Konzentrationen an Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Mn in ppm = mg L<sup>-1</sup>) müssen auf die Gehalte an mit NH<sub>4</sub>Cl extrahierbaren Kationen (in µmol IE g<sup>-1</sup> trockene Feinerde) umgerechnet werden. Hierzu bedient man sich der angelegten Formblätter.

### 3.1.5.5 Darstellung

Die Ergebnisse können als einfache Tabelle (s. Tab. 3-1) oder als Grafik (Abb. 3-4) präsentiert werden.

	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe	Mn	H	KAK	BS
	----- [mmol IE/kg] -----									[%]
Eichstätt 8 L0f	267,1	32,3	0,9	11,3	1,5	0,3	92,3	4,0	409,5	76
Eichstätt 7 Oh	129,7	12,2	1,8	8,5	6,7	0,7	48,0	28,2	235,7	65
Eichstätt 6 Ah	30,4	4,3	0,7	2,6	25,4	2,8	9,2	22,5	97,8	39
Eichstätt 5 Lal	0,0	0,7	0,1	0,8	33,8	0,2	2,4	4,1	42,1	4
Eichstätt 4 (Sw)-Al	4,0	0,7	0,1	1,5	53,9	0,1	1,7	4,0	66,0	9
Eichstätt 3 T-Bt	8,7	2,8	0,2	3,2	103,3	0,2	4,5	5,1	128,0	12
Eichstätt 2 T1	71,8	35,2	0,4	3,5	47,2	0,1	1,8	1,6	161,6	69
Eichstätt 1 T2	117,4	50,7	0,8	4,4	32,1	0,2	0,7	1,2	207,4	84

**Tab. 3-1: Beispiel für d. tabellarische Darstellung von Ergebnissen aus der NH<sub>4</sub>Cl-Extraktion**



**Abb. 3-4: Beispiel für die grafische Darstellung von Ergebnissen aus der NH<sub>4</sub>Cl-Extraktion**

## Berechnungsblatt 1

Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4	Spalte 5	Spalte 6	Spalte 7	Spalte 8
Elementkonzentration im Extrakt [mg L <sup>-1</sup> ]	Äquivalentmasse [g mol <sup>-1</sup> z <sup>-1</sup> ]	Elementkonzentration im Extrakt [μmol IE / l]	Flaschen-volumen [l]	μmol IE / Flasche	Einwaage (Auflage 1.25g, Mineralboden 2.5g)	Extrahierte Ionenäquivalente [μmol IE g <sup>-1</sup> ]	Mittel aus 2 Parallelen
	Molmasse / Wertigkeit	Spalte 1 / Spalte 2 * 1000	100 ml PE-Flaschen	Spalte 3 * Spalte 4		Spalte 5 / Spalte 6	
Ca 1	20.04		0.1				X
Ca 2	20.04		0.1				
Mg 1	12.153		0.1				X
Mg 2	12.153		0.1				
Na 1	22.99		0.1				X
Na 2	22.99		0.1				
K 1	39.098		0.1				X
K 2	39.098		0.1				
Al 1	8.9933		0.1				X
Al 2	8.9933		0.1				
Fe 1	27.925		0.1				X
Fe 2	27.925		0.1				
Mn 1	27.47		0.1				X
Mn 2	27.47		0.1				
H 1	X	X	X	X	aus Berechnungsblatt 2		X
H 2	X	X	X	X	aus Berechnungsblatt 2		
KAK [μmol IE / g]						? Ionenäquivalente	
BS [%]						? Ionenäquivalente Ca, Mg, Na, K / KAK	

## Berechnungsblatt 2

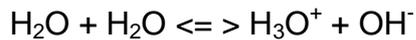
Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4	Spalte 5	Spalte 6	Spalte 7	Spalte 8
pH Extrakt	pH NH <sub>4</sub> Cl	aH [mol l <sup>-1</sup> ] im Extrakt	aH [mol l <sup>-1</sup> ] in NH <sub>4</sub> Cl	Differenz aH [mol l <sup>-1</sup> ]	Aktivitätskoeffizient	Differenz cH <sup>+</sup> = H <sub>extrahiert</sub> [mol l <sup>-1</sup> ]	cAl im [mg l <sup>-1</sup> ]
		10 <sup>**</sup> - Spalte 1	10 <sup>**</sup> - Spalte 2	Spalte 3 – Spalte 4		Spalte 5 / Spalte 6	(aus Beblatt1)
pH1					0.88		
pH2					0.88		

Spalte 11	Spalte 12	Spalte 13	Spalte 14	Spalte 15	Spalte 16	Spalte 17	Spalte 18
cH im Extrakt [mol l <sup>-1</sup> ]	Gleichgewichtskonstante für die Hydrolyse von [Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>			CH <sub>hydrolytisch</sub> [mol l <sup>-1</sup> ]	Ch <sub>haustauschbar</sub> [μmol l <sup>-1</sup> ]	Flaschenvolumen	Hausta Flasch [μmol]
Spalte 3 / Spalte 6		Spalte 11 / Spalte 12	Spalte 13 + 1	Spalte 10 / Spalte 14	(Spalte 7 - Spalte 15) * 1.0E+06	100 ml PE-Flaschen	Spalte Spalte
	1,413 E-6					0.1	
	1,413 E-6					0.1	

## 3.2. Bestimmung des pH-Werts von Böden

### 3.2.1 Definition

Wässrige Lösungen enthalten stets mehr oder weniger große Mengen an Hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )-Ionen (entstanden durch die Protonierung von Wasser:  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ ) und Hydroxid ( $\text{OH}^-$ )-Ionen. In reinem Wasser (bei  $25^\circ\text{C}$ ) sind die Aktivitäten dieser Ionen vorgegeben durch die Dissoziationskonstante des Wassers:



$$(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{OH}^-) = K_{\text{Wasser}} = 10^{-14} \quad (\text{Runde Klammern bezeichnen Aktivitäten, eckige Konzentrationen})$$

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-) = ? \cdot 10^{-14} = 10^{-7} .$$

In reinem Wasser beträgt daher die Hydroniumionenaktivität  $(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ . Desgleichen beträgt auch die Hydroxidionenaktivität  $(\text{OH}^-) \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ . Werden reinem Wasser Protonen zugefügt oder entzogen (durch Zugabe einer Säure bzw. einer Base), verschieben sich die Aktivitäten von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ . Da jedoch das Aktivitätsprodukt beider Ionen konstant  $10^{-14}$  beträgt, lässt sich bei Kenntnis der einen Aktivität die andere berechnen: Wird  $(\text{H}_3\text{O}^+)$  durch Zugabe von  $\text{HCl}$  auf  $10^{-1}$  erhöht, muss  $(\text{OH}^-)$  auf  $10^{-13}$  sinken. In der Praxis hat es sich eingebürgert, statt der Aktivitäten deren negative dekadische Logarithmen zu verwenden (statt  $(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1} \text{ mol/l}$   $-\log(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$ ). Der negative dekadische Logarithmus der Hydronium-Ionen-Aktivität wird mit pH abgekürzt (p von potentia, H von hydrogenium). Jedem pH-Wert ist ein komplementärer pOH-Wert zugeordnet. Die Summe von pH und pOH entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante des Wasser:  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . In der Praxis ist ferner häufig die Konzentration der Hydroniumionen von größerem Interesse als ihre Aktivität. Es muss betont werden, dass eine Gleichsetzung von Aktivitäten und Konzentrationen nur in sehr stark verdünnten Lösungen (= Lösungen mit geringer Ionenstärke) zulässig ist. Für ionenstarke Lösungen (z.B. Salzlösungen) muss die Hydronium-Ionen-Konzentration über Aktivitätskoeffizienten berechnet werden:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{H}_3\text{O}^+) / \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$ . Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  wird aus der Ionenstärke der Lösung hergeleitet.

### 3.2.2 Bestimmung

#### 3.2.2.1 Berechnung

Der pH-Wert einer Lösung lässt sich bei Kenntnis der Konzentrationen der in der Lösung vorhandenen Säuren und Basen errechnen. Bei starken Säuren und Basen, die vollständig dissoziieren, ist die Berechnung einfach :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{Säure}}$  und  $[\text{OH}^-] = c_{\text{Base}}$ . Ein Liter 0.1-molare  $\text{HCl}$  enthält  $10^{-1} \text{ mol H}_3\text{O}^+$ . Der pH-Wert dieser sauren Lösung weicht jedoch von 1 (=  $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ ) geringfügig nach oben ab, da es sich um eine relativ konzentrierte Lösung handelt.

Bei schwachen Säuren und Basen (z.B. Kohlensäure, organische Säuren) ist zusätzlich die Kenntnis ihrer Dissoziationskonstanten ( $K_S$  bzw.  $K_B$  oder als negativer Logarithmus:  $pK_S$  bzw.  $pK_B$ ) erforderlich:

$(H_3O^+) ? (K_S * c_{Säure})$  oder  $pH ? (pK_S - \log(c_{Säure})) / 2$ .

$(OH^-) ? (K_B * c_{Base})$  oder  $pOH ? (pK_B - \log(c_{Base})) / 2$ .

### 3.2.2.2 *Messung*

Die Berechnung des pH-Wertes stößt dann auf Schwierigkeiten, wenn es sich um Lösungen mit vielen Komponenten handelt, deren Konzentrationen und/oder Dissoziationskonstanten nicht genau bekannt sind. Bei der Messung kommen zwei gänzlich verschiedene Prinzipien zur Anwendung: Kolorimetrische und potentiometrische Verfahren.

#### *Kolorimetrische Verfahren*

Wie bei allen kolorimetrischen Verfahren reagieren die Inhaltsstoffe der Lösung mit einem Farbreagens. Die Intensität der Farbreaktion steht mit der Konzentration der Inhaltsstoffe (hier: mit der Hydronium-Ionen-Konzentration) in Beziehung. Es werden verschiedene Gemische verwendet, deren Färbung vom Grad der Protonierung abhängt. Solche Gemische heißen Indikatorgemische. Für den praktischen Gebrauch gibt es mit solchen Gemischen getränkte Papiere, sog. Indikatorpapiere. Probleme mit Indikatoren treten dann auf, wenn die zu analysierende Lösung oder Suspension eine Eigenfärbung aufweist (wie häufig in der Bodenkunde).

#### *Potentiometrische Verfahren*

Die Aktivitäten vieler Ionen in wässrigen Lösungen lassen sich über ihre Redoxpotentiale mit Hilfe von sog. ionensensitiven Elektroden bestimmen. Für die pH-Messung werden Hydronium-Ionen-sensitive Elektroden in großem Umfang verwendet.

Zwischen einer Bezugselektrode und der  $H_3O^+$ -sensitiven Messelektrode besteht ein elektrochemisches Potential, das außer von der Temperatur nur von der Aktivität der Hydronium-Ionen abhängt. Das elektrochemische Potential kann als Spannung von einem einfachen Voltmeter registriert werden. Als Messelektrode kommt fast ausschließlich die Glaselektrode zum Einsatz. Neben Zweistabmessketten, bei denen beide Elektroden getrennt in die Lösung tauchen, wird sehr häufig die Einstabmesskette mit vereinigten Elektroden verwendet. Sie läßt sich besonders leicht handhaben. Bei der Kalibrierung werden die in gepufferten Lösungen mit bekanntem pH-Wert gemessenen Potentiale (in mV) linear zu den bekannten pH-Werten in Beziehung gesetzt. Da die Potentiale auch temperaturabhängig sind, muss bei der Kalibrierung die Temperatur der Kalibrierlösung berücksichtigt werden. Ferner sollten die zu analysierenden Lösungen oder Suspensionen die gleiche Temperatur wie die Eichlösung aufweisen. Eine nachträgliche Korrektur der Messwerte um Temperaturdifferenzen ist nicht möglich.

### 3.2.3 Boden-pH-Wert

#### 3.2.3.1 Begriff

Obwohl häufig vom pH-Wert eines Bodens geredet wird, ist diese Bezeichnung inkorrekt. Nach der obigen Definition bezeichnet der pH-Wert die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Aktivität in wässrigen Lösungen. Somit kann es strenggenommen nur den pH-Wert der Bodenlösung geben. Die Bodenlösung ist nicht einfach zu gewinnen, in der Regel geschieht dies mit (Unterdruck-)Lysimetern. Hilfsweise kann sie auch durch Zentrifugieren von feldfrischen Bodenproben gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit ist Gewinnung von wässrigen Bodenextrakten (sog. Gleichgewichtslösungen). Die weitaus am häufigsten geübte Praxis ist jedoch die Herstellung einer Bodensuspension: Einer definierten Menge feldfrischen oder getrockneten Bodens wird eine definierte Menge Wasser zugesetzt und nach Einstellung des Gleichgewichts der pH-Wert direkt in der Suspension gemessen. Obwohl dieses Verfahren gängige Praxis ist, ist es mit den meisten Schwierigkeiten behaftet.

Der sogenannte Suspensionseffekt beruht auf einem Diffusionspotential zwischen der Elektrolytfüllung der Bezugselektrode und geladenen Bodenkolloiden. Er kann nur dadurch gemildert werden, dass die Bezugselektrode (bei Einstabmessketten: die gesamte Meßkette) im klaren Überstand positioniert wird. Dazu ist notwendig, dass der Bodenprobe genügend Zeit zur mehr oder weniger vollständigen Sedimentation gelassen wird.

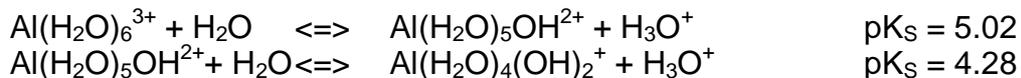
#### 3.2.3.2 pH in wässriger Suspension (pH $\text{H}_2\text{O}$ )

Weitere Schwierigkeiten liegen darin begründet, dass die (zumeist) negativ geladenen Bodenteilchen (Bodenkolloide) von einem Schwarm adsorbierter (Kat-)Ionen umgeben sind. Unter diesen Ionen befinden sich stets auch mehr oder weniger viele  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen. Die Konzentration dieser Ionen nimmt von der Kolloidoberfläche zur Außenlösung hin stetig ab. Die pH-Bestimmung in einer wässrigen Suspension wird demnach stark von den Konzentrationsunterschieden zwischen der Schwarmhülle der Kolloide (der sog. elektrischen Doppelschicht) und der von den Kolloiden unbeeinflussten Außenlösung beeinflusst.

Die Salz-(Elektrolyt-)konzentration der Bodenlösung schwankt jahreszeitlich (Trockenheit) oder nutzungsbedingt (Düngung). Die Dicke der Doppelschicht der Bodenkolloide sinkt mit steigender Salzkonzentration der Bodenlösung. Durch Salzzugabe gelangen daher  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen aus der Doppelschicht in die Außenlösung. Dieser pH-Abfall nach Erhöhung der Salzkonzentration wird Salz-Effekt genannt. Wegen dieses Effektes ist vor allem in Böden mit stark wechselnden Konzentrationen an gelösten Ionen eine reproduzierbare Bestimmung des pH-Wertes in wässriger Suspension unmöglich. In Waldböden treten solche Konzentrationsschwankungen nur abgeschwächt auf, so dass der pH-Wert in wässriger Suspension (pH  $\text{H}_2\text{O}$ ) trotz allem eine gewisse Aussagekraft besitzt. Es muss aber beachtet werden, dass in wässriger Suspension gemessene pH-Werte wegen des Salzeffektes sehr empfindlich auf Änderungen des Boden-Wasser-Verhältnisses und dadurch hervorgerufene Verdünnungseffekte reagieren. Einwaage und Wasserzugabe sollten daher möglichst exakt sein.

### 3.2.3.3 pH in CaCl<sub>2</sub>-Suspension (pH CaCl<sub>2</sub>)

SCHOFIELD und TAYLOR (1955) zeigten, dass in den meisten Böden des gemäßigten Klimabereichs die Aktivitäten von Ca<sup>2+</sup>- und H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen in der Bodenlösung unabhängig von deren Salzkonzentration in einem nahezu konstanten Verhältnis zueinander stehen: (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) / ? (Ca<sup>2+</sup>) = const. oder in negativen Logarithmen: pH - 0.5 pCa = const. (Die Konstante wird Kalkpotential genannt und ist von Boden zu Boden verschieden). Der Kunstgriff für die pH-Messung in Suspensionen besteht nun darin, die Calcium-Aktivität in der Suspension konstant zu halten. Gelingt dies, dann ist aufgrund der Konstanz des Kalkpotentials und der Konstanz der Ca<sup>2+</sup>-Aktivität auch die H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Aktivität konstant. In Versuchsreihen hat sich herausgestellt, dass bei einer Zugabe von 0.01 m CaCl<sub>2</sub> der Anteil der aus der Bodenprobe selbst stammenden Ca<sup>2+</sup>-Ionen vernachlässigbar ist, die Ca<sup>2+</sup>-Aktivität demnach weitgehend konstant gehalten werden kann. Mit dem in 0.01 m CaCl<sub>2</sub>-Suspensionen bestimmten pH-Wert erhält man daher einen von der (schwankenden) Salzkonzentration der Bodenlösung weitgehend unabhängigen Wert. Die Zugabe einer relativ konzentrierten Salz- (CaCl<sub>2</sub>-)Lösung führt aber zu deutlich niedrigeren Werten (Salzeffekt, s. Abb.). Dieser Abfall beruht einerseits auf der Tatsache, dass H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen aus der Doppelschicht in die Lösung gelangen. In sauren Waldböden wird überdies durch die Erhöhung der Ca<sup>2+</sup>-Aktivität der Eintausch von Ca<sup>2+</sup>-Ionen gegen in der Doppelschicht sorbierte Al<sup>3+</sup>-Ionen vollzogen. Diese Al<sup>3+</sup>-Ionen sind in Lösung nicht beständig, sondern bilden Komplexe mit Wasser: Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>. Je nach pH-Wert der Außenlösung hydrolysieren diese Komplexionen, z.B. :



Ähnliches gilt für andere Metallkomplexionen mit Wasser, z.B. Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> oder Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>.

Bei dem in CaCl<sub>2</sub>-Suspension gemessenen Wert handelt es sich um einen reproduzierbaren Wert, der (zumindest bei Waldböden) in der echten Bodenlösung nur selten erreicht wird. Er kann dennoch hervorragend zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

### 3.2.3.4 Messung in KCl-Suspension

Alles für die Messung in CaCl<sub>2</sub> Gesagte gilt prinzipiell auch für die Messung in anderen Salzlösungen. Konventionell ist noch die Messung in 0.1 bzw. 1-molarer KCl-Suspension. Es muss jedoch beachtet werden, dass bestimmte Austauschpositionen an den Bodenkolloiden eine hohe Selektivität für Kalium besitzen, was die Messwerte beeinflussen kann. Die Verwendung von KCl hat historische Gründe: Man wollte dadurch Diffusionspotentiale zwischen der KCl-Füllung der Kalomelektrode (der am häufigsten verwendeten Bezugselektrode) und der Messsuspension ausschalten.

### 3.2.4 Ökologische Bedeutung

Der pH-Wert der Bodenlösung ist einer der wichtigsten Parameter für das gesamte Ökosystem. Weil fast alle chemischen und biologischen Prozesse im Boden in irgendeiner Weise vom pH-Wert abhängen, ist er ein Integralwert für den chemischen und biologischen Zustand der Böden. Als Beispiele für vom pH-Wert abhängige Prozesse seien genannt:

- ? Populationsentwicklung der Mikroorganismen
- ? Wurzelwachstum
- ? Fällung und Lösung von Mineralien
- ? Sorption / Desorption

Es ist mehrfach versucht worden, die Böden nach ihrem pH-Wert zu gruppieren. Einerseits werden die Teile der pH-Skala (beginnend mit neutral = pH 7, SCHEFFER-SCHACHTSCHABEL, 1989) verwendet, andererseits gibt es Einteilungen nach den jeweils vorherrschenden Fällungs- bzw. Lösungsreaktionen (Pufferbereiche nach ULRICH 1981). Die Pflanzendecke indiziert sehr empfindlich die pH-Werte des Oberbodens, die Pflanzenarten lassen sich in acidotolerante und basiphile Arten (neben allen Zwischenformen) einteilen (ELLENBERG, 1988).

### 3.2.5 Anleitung

#### 3.2.5.1 Proben

#### 3.2.5.2 Apparate und Zubehör:

- 1 Taschenmessgerät WTW pH 91
- 1 Einstabmesskette Metrohm
- 1 Temperaturfühler
- 1 Magnetrührer
- 1 Schachtel Indikatorpapier Merck
- 2 Pufferlösungen pH 7 , pH 4
- Bechergläser (50 ml; 25 ml)
- CaCl<sub>2</sub>-Lösung (0.01 m)
- KCl-Lösung (1 m)
- Kippautomaten 25 ml und 50 ml
- Spritzflasche mit H<sub>2</sub>O
- 2 Vollpipetten 25 ml bzw. 50 ml
- Glasstab zum Umrühren

#### 3.2.5.3 Vorgang

##### Herstellung der Suspension

10 g lufttrockene Feinerde bzw. 5 g Auflagehumus (L, Of oder Oh) werden mit 25 bzw. 50 ml CaCl<sub>2</sub>-Lösung, KCl-Lösung oder H<sub>2</sub>O sehr gut verrührt und mindestens 1 Stunde stehengelassen.

## Kalibrierung des Messgeräts

Zuerst wird die Elektrode dem Futteral entnommen, abgespült und 10 min. lang in H<sub>2</sub>O dest. gewässert. Die Temperatur der Pufferlösung wird bestimmt und der Wert am Gerät eingestellt. Dann wird die Zweipunktkalibrierung durchgeführt: In der Pufferlösung pH 7 wird der Bezugspunkt geeicht, die Steilheit der Eichgeraden ( $\Delta$  mV/pH) wird mit der Pufferlösung pH 4 eingestellt. Die Güte der Kalibrierung wird zu Anfang und zwischendurch durch Messen der Pufferlösungen kontrolliert. Zwischen den Eichungen und Messungen wird die Elektrode mit H<sub>2</sub>O abgespritzt und der hängende Tropfen mit einem Tuch abgenommen.

## Messung

Die Messkette wird mit Hilfe eines Stativs in den Überstand der Mess-Suspension eingetaucht. Zur Demonstration wird bei den wässrigen Suspensionen zuerst im Überstand und dann in der Trübe (mit Rührer) gemessen. In der Messpraxis soll bei der pH-Bestimmung **nicht** mit Magnetrührer gearbeitet werden (Suspensionseffekt, Aufnahme und Abgabe von CO<sub>2</sub>). Bei den Messungen ist genügend Zeit abzuwarten, bis sich der Messwert eingestellt hat. Nach der Messung wird in den CaCl<sub>2</sub>- und den KCl-Suspensionen der pH-Wert parallel mit Indikatorpapier bestimmt.

## Nach der Messung

Elektrode gut abspülen und in 3-molarer KCl-Lösung aufbewahren.

Probe (Horizont)	pH H <sub>2</sub> O (Überstand)	pH H <sub>2</sub> O (Trübe)	pH CaCl <sub>2</sub> 1. Bestimmung	pH CaCl <sub>2</sub> 2. Bestimmung	pH CaCl <sub>2</sub> Indikatorpapier	pH KCl 1. Bestimmung	pH KCl 2. Bestimmung	pH KCl Indikatorpapier
1								
2								

Temperatur Eichlösung:       °C  
Temperatur Messgut:       °C

## **Aufgabe 4: Bestimmung des Gehalts an Gesamt-Kohlenstoff und Gesamt-Stickstoff (WE)**

### **4.1 Allgemeines**

Die Bestimmung des Gesamt-Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalts im Boden erfolgt instrumentell an einem CN-Analysator der Firma LECO. Die Analyse gliedert sich in zwei Teilschritte; nach dem Substanzauflösung erfolgt die eigentliche C- und N-Bestimmung. Die instrumentelle C- und N-Analytik ist im Vergleich zu nasschemischen Verfahren nicht gesundheitsgefährdend und nicht umweltbelastend, zudem auch kostengünstiger und schneller. Ferner wird bei der N-Bestimmung auch stabil in Heterozyklen gebundener Stickstoff erfaßt, welcher bei der nasschemischen Methode (Kjeldahl) nur teilweise aufgeschlossen wird.

Die Analysendauer für eine Probe beträgt ca. 4 Minuten; zur Kalibrierung des Gerätes wird EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) eingesetzt.

### **Substanzauflösung**

Die Analysesubstanz wird durch oxidative Verbrennung bei 1050°C in mit O<sub>2</sub> angereicherter He-Atmosphäre aufgeschlossen (He dient als Trägergas). Das Verbrennungsprodukt setzt sich aus CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, Rest-O<sub>2</sub> und eventuell vorhandenen Schwefel (SO<sub>x</sub>) und Halogenen zusammen. Kohlenstoff und Stickstoff werden im Verbrennungsgas sequentiell aus ein und derselben Probe bestimmt.

### **4.2 Nachweis von Kohlenstoff am LECO CHN 1000 mit Infrarotdetektion**

Die Infrarotquelle besteht aus einem Chromnickeldraht, der auf 850°C aufgeheizt wird. Die IR-Quelle gibt Energie in Form von Lichtquanten sowie im längerwelligen Infrarotbereich ab.

Das im Probegas vorhandene Kohlendioxid absorbiert die Strahlungsenergie mit bestimmten Wellenlängenbereichen (Absorptionsbanden) innerhalb des Infrarotspektrums. Beim Durchqueren der Meßkammer absorbiert das Gas die von der IR-Quelle ausgehende Strahlungsenergie und verhindert, dass diese den Detektor erreicht. Die restliche Strahlungsenergie passiert ein schmalbandiges Filter, das selektiv nur für einen IR-Spektralbereich, wo CO<sub>2</sub>-Adsorptionsbanden auftreten, durchlässig ist. Die IR-Zelle fungiert sowohl als Referenz- wie auch als Meßzelle. Die Menge des während des Verbrennungsvorgangs aus der Probe freigesetzten CO<sub>2</sub> wird kontinuierlich und simultan aufgezeichnet. Vor Analysenbeginn wird die Basislinie für den Detektor gesetzt, indem die Meßzelle mit hochreinem Sauerstoff gespült wird. Diese reine Sauerstoffatmosphäre ermöglicht es, dass am Detektor die maximale Energiemenge ankommt. Bei jeder Analyse wird die gesetzte Basislinie vom Computer abgefragt und automatisch korrigiert.

Bei Analysenbeginn nimmt die Zellenausgangsspannung proportional zum steigenden CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Meßzelle ab. Die Meßwerte bilden einen Graph, der vom Computer weiter verarbeitet (integriert) wird. Die Werte der berechneten Integrale sind linear proportional zur gesamten während des Verbrennungsvorgangs freigesetzten Menge an CO<sub>2</sub>. Letztere entspricht in carbonatfreien Böden dem C<sub>org</sub>-Gehalt

der Probe. Nach Erstellung einer Eichkurve durch Verbrennung einer definierten  $C_{org}$ -Menge kann anhand dieser Kurve der  $C_{org}$ -Gehalt von unbekanntem Proben errechnet werden.

Aus dem Kohlenstoff-Gehalt der Bodenprobe kann man den Humushaushalt durch Multiplikation mit dem **Faktor 2 (älterer, ebenfalls noch häufig gebrauchter Wert: 1,724)** berechnen, wobei von der Annahme ausgegangen wird, dass Humus 50 bzw. 58% C enthält. Da im Humus die Beziehung zwischen C-Gehalt und organischer Substanz in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad und den Bildungsbedingungen i.d.R. verschieden ist, kann mit Hilfe dieses Faktors der **Gehalt an organischer Substanz nur näherungsweise berechnet** werden.

#### **4.3 Nachweis von Stickstoff am LECO CHN 1000 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektion**

An einem Kupferkontakt wird das im Verbrennungsgas enthaltene  $NO_x$  bei  $800^\circ C$  unter Bildung von Kupferoxid quantitativ zu  $N_2$  reduziert; überschüssiges  $O_2$  wird gebunden. Nach Trocknung (Entfernung von  $H_2O$ ) und dem Entfernen von  $CO_2$  wird das nun ausschließlich aus He und  $N_2$  bestehende Gasgemisch dem Detektor zugeführt.

Als Detektionseinheit dient eine besonders empfindliche, hinsichtlich des Trägergases (He) optimierte Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle mit großem dynamischen Bereich und stark verbessertem Signal/Rausch-Verhältnis. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) besteht aus zwei Kammern mit je einem Thermistor. Eine Kammer wird von einem He-Strom (Trägergas) mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit (Referenzstrom) durchströmt, die andere von dem zu messenden Stickstoffgasanteil (Messstrom). Die zwei Kammern bilden eine Messbrücke, deren elektrische Verstimmung ein direktes Maß für den  $N_2$ -Anteil im Trägergas darstellt. Die Zellenausgangsspannung wird in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet, digitalisiert, integriert und als Integralzahl dargestellt.

Vor Beginn einer Messreihe sowie zwischen den Einzelmessungen erfolgt ein automatischer Nullabgleich, so dass eine mögliche Nullpunktdrift des Detektors kompensiert wird.

#### **4.4 Durchführung der Bestimmungen**

Zur Analyse werden ca. 200 mg (Auflageproben) bzw. ca. 400 mg (Mineralbodenproben) gemahlene Bodenmaterial in Zinnschiffchen eingewogen. Anschließend wird das Zinnschiffchen vorsichtig verschlossen, zu einer kleinen Kugel geformt und in den Probengeber des Gerätes gelegt. Nach Starten des Analysenzyklus am Gerät gelangt die Probe über die Probenschleuse (vgl. Abb. 4-1) in den Verbrennungsofen, wo sie wie zuvor beschrieben aufgeschlossen und das Verbrennungsgas analysiert wird. Das Analyseergebnis wird am Bildschirm des Gerätes ausgegeben.

Eichsubstanz:	EDTA.
Bestimmungsgrenze:	$500 \text{ mg } C_{org} \text{ kg}^{-1}$
Analysendauer:	4 min

**Schematisches Gasflußdiagramm LECO® CHN-1000**

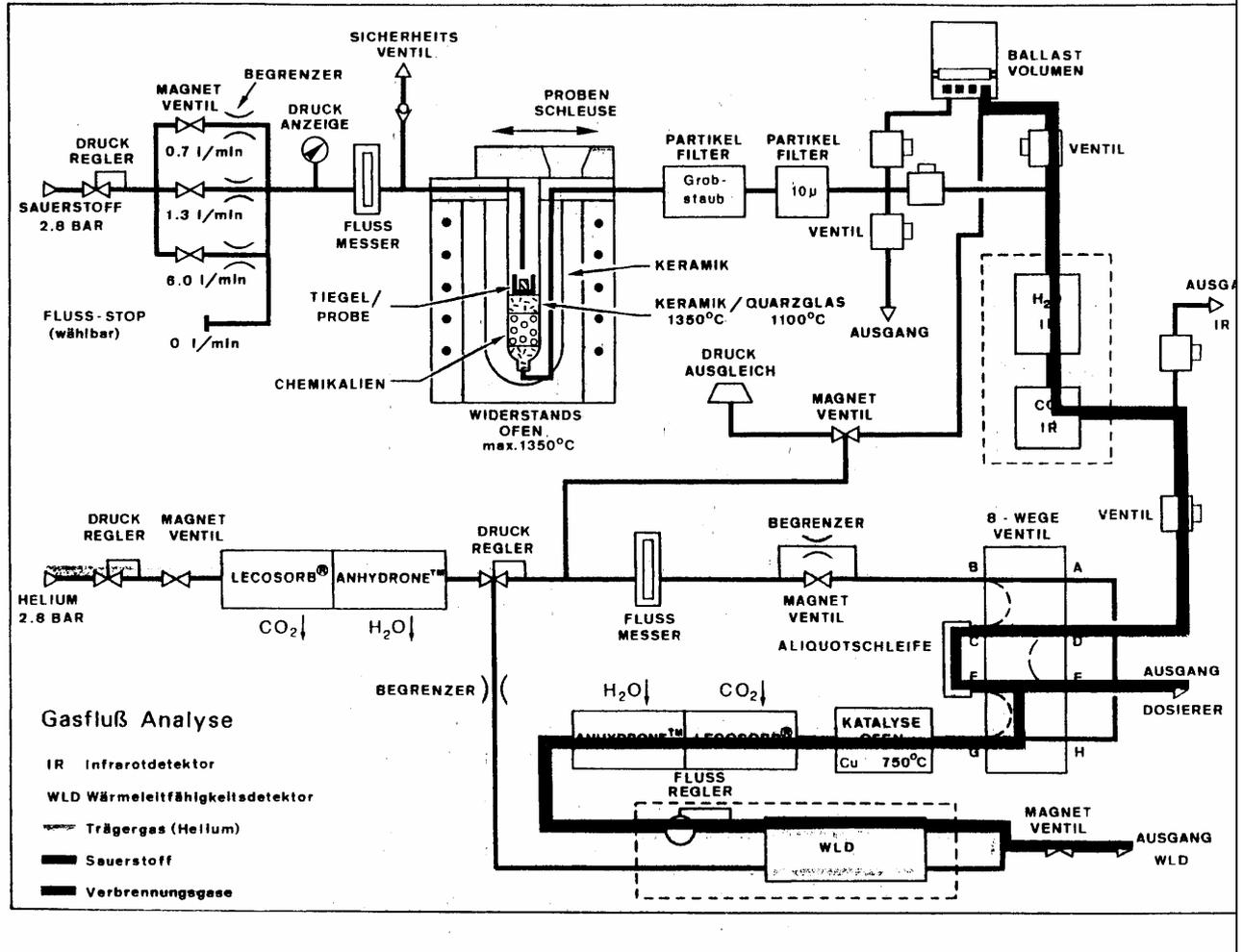


Abb. 4-1: Funktionsprinzip des LECO CN-Ansalyators.

## **Aufgabe 5: Bestimmung des Gehalts an pedogenen Eisenoxiden (BOKU)**

*! mindestens 2 Tage vor Termin durchlesen !*

### **5.1 Allgemeines**

Unter pedogenen Eisenoxiden werden amorphe und kristalline Fe-Oxide verstanden, die nur in Böden und aus diesen abzuleitenden Sedimentgesteinen, nicht aber in Magmatiten oder hochmetamorphen Gesteinen auftreten. Dazu gehört also z.B. der Goethit (?-FeOOH), der Lepidokrokit (?-FeOOH), der Hämatit (?-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und ihre amorphen Vorstufen, nicht aber der Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Art und Menge der kristallinen Oxide lassen sich mit chemischen (selektive Extraktion) und mineralogischen Methoden bestimmen, die amorphen entziehen sich wegen ihrer mangelhaften Struktur einer mineralogischen Analyse. Von den Extraktionsmitteln ist zu fordern, dass sie pyrogene Oxide und Silikate nicht angreifen. Die Fe-Oxide werden daher bei allenfalls mäßig saurer Reaktion vornehmlich durch Komplexbildung oder Reduktion gelöst.

Bei der Bestimmung der freien Eisen(hydr)oxide (meist abgekürzt zu Eisenoxide) des Bodens wird das dreiwertig vorliegende Eisen durch die Zugabe von Natriumdithionit im pH-Bereich um den Neutralpunkt in der Wärme reduziert (MEHRA UND JACKSON, 1960). Alternativ erfolgt die Extraktion bei Raumtemperatur (HOLMGREN, 1967). Das gebildete zweiwertige Eisen wird durch Citrat komplex in Lösung gehalten; Fe<sup>2+</sup>, das während der Extraktion teilweise an Tonminerale adsorptiv gebunden wurde, wird durch Mg<sup>2+</sup> rückgetauscht. Das gesamte extrahierte Fe kann dann analytisch bestimmt werden. Da die Extraktionslösung schwach alkalisch ist, wird das in Silicaten gebundene Fe nicht gelöst; deshalb eignet sich diese Methode zur selektiven Bestimmung der Eisen(III)-(hydr)oxide im Boden.

Die Differenzierung zwischen gut und schlecht kristallisierten freien Eisenoxiden in Böden erfolgt durch Extraktion mit einer sauren gepufferten (pH 3.0) Oxalatlösung (Schwertmann, 1964). Das oxalatlösliche Fe<sub>o</sub> stammt im wesentlichen vom Ferrihydrit, der auf Grund seiner geringen Kristallinität sehr hohe Oberflächen (> 200 m<sup>2</sup>/g) aufweist und daher für die Sorptionseigenschaften (Anionen) von Böden eine bedeutende Rolle einnimmt.

Die Bestimmung erfolgt an Feinerde < 2 mm gesiebt.

### **Geräte und Chemikalien**

Oberschalenwaage  
Zentrifuge mit Bechern  
250 ml-Meßkolben  
50 ml-Meßkolben  
Pipetten

Atomabsorptionsspektrometer  
Natriumcitrat 0.3 M  
NaHCO<sub>3</sub> 1.0 M  
Natriumdithionit  
MgSO<sub>4</sub> 0.05 M

Polyflaschen 100ml

Gemisch aus  $\text{NH}_4$ -Oxalat + Oxalsäure  
(0.2 m an Oxalat)

Erlenmeyerkolben 100 ml

Wasserbad ca. 80°C

Glasstäbe, 8 Wägeschiffchen oder Schüttler

Eichlösungen 0 bis 10 mg Fe/L schwefelsauer

Eichlösungen 0 bis 10 mg Fe/L mit Oxalatgemisch

## 5.2 Arbeitsvorschrift

### 5.2.1 Dithionitlösliche Fraktion warm

2 g Feinboden (insgesamt 8 Proben) werden in Zentrifugenbecher eingewogen und mit 40 ml Natriumcitratlösung und 10 ml Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Im Wasserbad (80°C) werden die Proben nach einer Aufwärmzeit von 20 Min. mit 0.5 g festem Natriumdithionit versetzt und regelmäßig aufgerührt. Nach 20 Minuten werden weitere 0.5 g zugesetzt und noch weitere 20 Minuten unter regelmäßigem Umrühren mit einem Glasstab auf dem Wasserbad belassen. Anschließend werden die Proben aus dem Wasserbad genommen und nach kurzem Abkühlen (ca. 10 Min.) zentrifugiert. Weiter unter Abschnitt 5.2.3.

### 5.2.2 Dithionitlösliche Fraktion kalt

2 g Feinboden (insgesamt 8 Proben) werden in 100 mL-Polyflaschen eingewogen und mit 40 ml Natriumcitratlösung und 10 ml Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Zu den Proben wird 1.0 g festes Natriumdithionit zugesetzt. Die Proben werden 16 h, also über Nacht horizontal bei Raumtemperatur geschüttelt und dann zentrifugiert.

### 5.2.3 Vorbereitung zur Messung

Das Zentrifugat wird in 250 ml-Meßkolben gegeben, der Rückstand mit 40 ml  $\text{MgSO}_4$ -Lösung aufgerührt und erneut zentrifugiert. Das Zentrifugat wird zu dem vorhergehenden gegeben; es wird auf 250 ml aufgefüllt. 5 ml (bei Fe-reichen Proben 2 ml) davon werden auf 50 ml verdünnt; in dieser Lösung wird durch Atomabsorption Fe gemessen. Verdünnung notieren !

### 5.2.4 Oxalatlösliche Fraktion

1 g Feinboden werden in Polyflaschen eingewogen und mit 50 ml eines Gemisches aus 0.1134 m  $\text{NH}_4$ -Oxalat  $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 0.0866 m Oxalsäure  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  2 h im Dunkeln geschüttelt. Nach kurzer Stehzeit wird über Faltenfilter (512 1/2) ein Teil (ca. 20 ml) der Lösung abfiltriert. 5 ml Aliquot werden auf 50 ml verdünnt und an der AAS mit den dazu gehörenden Eichkurven für Fe gemessen.

### 5.2.5 Ergebnis

Die Meßergebnisse sind in  $\text{mg g}^{-1}$  dithionit- ( $\text{Fe}_d$ ),  $\text{mg g}^{-1}$  oxalatlösliches Eisen ( $\text{Fe}_o$ ) bezogen auf die Bodeneinwaage sowie als Verhältnis  $\text{Fe}_o/\text{Fe}_d$  anzugeben; die Tiefenfunktionen sind als Funktion der Bodenentwicklung zu diskutieren.

### 5.3 Literatur

MEHRA, O.P. UND JACKSON, M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Min.* **7**: 317-327.

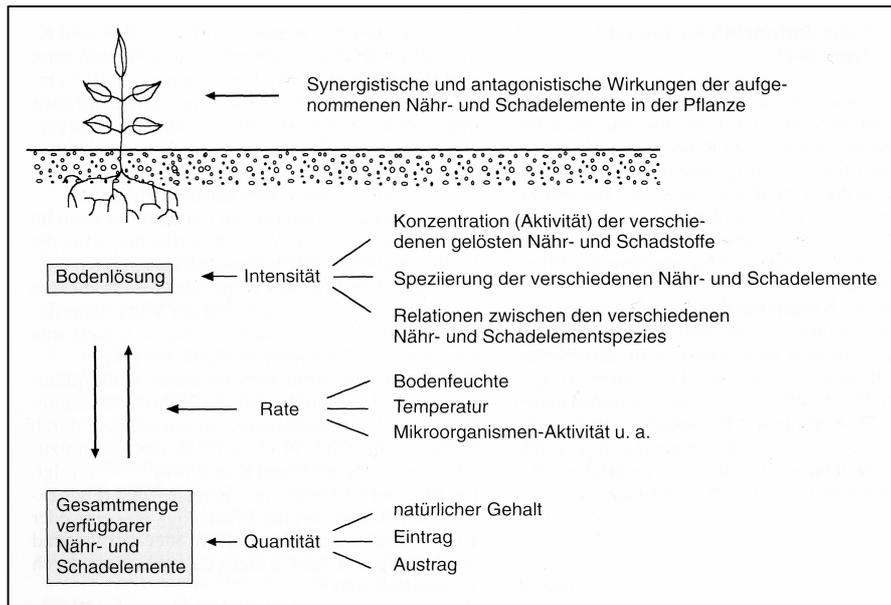
HOLMGREN, G.G. S. (1967): A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**: 210-211.

SCHWERTMANN, U. (1964): Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat. *Z. Pflanzenern. u. Bodenkunde.* **105**,194-202.

## Aufgabe 6: Bestimmung der Phosphat-Sorption (BOKU)

### 6.1 Allgemeines

Von der in Böden enthaltenen Gesamtmenge an Nährelementen ist meist nur ein Anteil kurzfristig pflanzenverfügbar. Die Verfügbarkeit eines Nährstoffs hängt von folgenden Faktoren ab:



**Abb.6-1: Einflussgrößen der Nähr- und Schadstoffverfügbarkeit in Böden (Scheffer-Schachtschabel, 1998, S.245)**

Die **Intensitätsgröße** entspricht dabei der Konzentration bzw. der Aktivität der chemischen Formen (Spezies) des Nährelementes in der Bodenlösung. Die **Quantitätsgröße** entspricht der gesamten Menge, also dem Vorrat eines Nährelementes in der Bodenfestphase des durchwurzelten Bodenraumes.

Die skizzierten Faktoren beeinflussen die Beziehung zwischen Intensität ( $I$  = Gleichgewichtskonzentration in der Bodenlösung) und Quantität ( $Q$  = Gleichgewichtskonzentration in der Bodenfestphase) eines Nährstoffs im Boden. Diese Beziehung kann durch eine **Sorptionsisotherme** oder **Q/I-Beziehung** beschrieben werden.

Im Praktikum wird am Beispiel des Nährstoffs **Phosphor** eine **Phosphat-Sorptionskurve** aufgenommen, d.h. die **Veränderung der Menge an sorbiertem Phosphat** ( $? P_S$ ) bei **Veränderung der Phosphat-Konzentration in der Gleichgewichtslösung** ( $P_L$ ). Die aufgenommene Sorptionskurve ist keine Isotherme, da im Versuchsprinzip nicht die Gleichgewichtskonzentration von P in der Bodenfestphase bestimmt wird, sondern lediglich die Veränderung der Konzentration. Für eine Isotherme müsste daher die Anfangskonzentration von P im Boden bekannt sein. Aus einer Phosphatsorptionskurve können jedoch eine Reihe von Parametern abgelesen werden, die für die Nährstoffversorgung der Pflanzen relevant sind.

## 6.2 Chemikalien

### ? **Ca-Stammlösung = 12 g/L Ca**

44,018 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 1000 mL  $\text{H}_2\text{O}$  destilliert lösen

*Verdünnung:*

Verdünnung **A** 1:100  $\approx$  120 mg/L Ca

### ? **P-Stammlösung = 6 g/L P**

13,1811 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in 500 mL  $\text{H}_2\text{O}$  dest. lösen

*Verdünnungen:*

Verdünnung **B** 1:50  $\approx$  120 mg/L P

Verdünnung **C** 1:500  $\approx$  12 mg/L P

### ? **John-Lösung**

**a:** 20 g Ammoniummolybdat Tetrahydrat in 300 mL  $\text{H}_2\text{O}$  dest.

**b:** in 325 mL  $\text{H}_2\text{O}$  dest. 125 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. zugeben  $\approx$  Vorsicht, wird heiß!

**c:** 0,274 g Kaliumantimon(III)-oxidtartrat Hemihydrat auf 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  dest.

Lösung b + a, dann + c vereinen (in dieser Reihenfolge!) und auf 1000 mL mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. auffüllen.

Die Lösung ist im Dunkeln und im Kühlschrank mehrere Monate haltbar.

### ? **John-Lösung und Ascorbinsäure**

Am Versuchstag werden 100 mL John-Lösung mit 1,5 g Ascorbinsäure versetzt. Diese Lösung ebenso im Dunkeln aufbewahren, sie ist allerdings nicht länger als 1 Tag haltbar.

## 6.3 Geräte

100 mL PE-Weithals-Flaschen, PE-Trichter, P-freie Faltenfilter (S&S 512<sup>1/2</sup>), 25 mL und 50 mL Kippautomaten, 1000 mL Steilbrustflaschen, 100 mL Erlenmeyerkolben, 25 mL und 50 mL Messkolben, Pipetten (1, 2.5, 10, 20 mL), Oberschalenwaage, Schüttler, Zentrifuge, Fotometer

### Konditionierung der PE- und Glasgeräte:

Spülen mit verdünnter HCl (~ 1:3), 2-maliges Nachspülen mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest., Trocknen im Trockenschrank

Wichtig: Da mit Säuren und mindergiftigen Chemikalien gearbeitet wird, ist das Tragen von **Laborkittel** und **Handschuhen**, gegebenenfalls **Schutzbrille** während des Versuchs Pflicht!!!

## 6.4 Laboranleitung

### 6.4.1 Batchexperiment:

Für 2 Bodenhorizonte werden Phosphat-Sorptionskurven mit je 8 Konzentrationsstufen aufgenommen.

- ? 0,500 g feingeriebene und homogenisierte (d.h. < 2 mm gesiebt und gemörstert, nicht gemahlen) Feinerde in 100 mL PE-Flaschen einwiegen ? insgesamt: 2\*8 Proben + 1 Blindwert (ohne Einwaage) = 17 Proben
  - ✍ PE-Flaschen entsprechend nummerieren und Einwaage notieren
- ? aus Verdünnung A und B werden in 1000 mL Messkolben folgende P-Konzentrationsstufen hergestellt (oder entsprechend weniger Lösung):

P-Konzentrationsstufen	1	2	3	4	5	6	7	8
Zugabe P-Lösung (120 mg/L) [mL]	0	3	6	12	20	40	80	120
Zugabe Ca-Lösung (120 mg/L) [mL]	1000	997	994	988	980	960	920	880
P <sub>dotiert</sub> [mg/L]	0	0,36	0,72	1,44	2,4	4,8	9,6	14,4

- ? 50-mL der hergestellten Lösungen der P-Konzentrationsstufen 1 bis 8 zu je einem Horizont zugeben, zum Blindwert wird Konzentrationsstufe 1 zugegeben
  - ✍ dotierte P-Konzentration notieren
- ? Proben 1h im Thermokonstantraum schütteln
  - ✍ Temperatur notieren
- ? Proben 10 min bei 3000 U/min zentrifugieren und filtrieren, dabei die ersten Tropfen des Filtrats verwerfen
- ? für die Analyse folgende Aliquots aus dem Probenfiltrat in 25 mL Messkolben überführen:
  - 20 mL aus Konzentrationsstufe 1, 2, 3 und 4
  - 10 mL aus Konzentrationsstufe 5 und 6
  - 2 mL aus Konzentrationsstufe 7 und 8
- ? 2,5 mL John-Lösung mit Ascorbinsäure zugeben und auf 25 mL mit H<sub>2</sub>O dest. auffüllen
  - ✍ Volumen und Verdünnungsfaktor notieren
- ? der Farbkomplex ist nach ca. 1 h stabil

### Standards für die Kalibriergerade:

? aus Verdünnung C werden in 50 mL Messkolben folgende Aliquots zugegeben:

Standard	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Zugabe P-Lösung (12mg/L) [mL]	0	0,5	1	2	3	4

? 5 mL John-Lösung mit Ascorbinsäure zugeben, 25 mL mit  $\text{CaCl}_2$  (120 mg/L) zugeben und dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. auf 50 mL auffüllen

? der Farbkomplex ist nach ca. 1 h stabil

? Daraus ergeben sich folgende Standardkonzentrationen:

Standard	S1	S2	S3	S4	S5	S6
P [mg/L]	0	0,12	0,24	0,48	0,72	0,96

### Analyse am Fotometer:

? Standards und Proben werden nach 60 min bei einer Wellenlänge von 882 nm am Fotometer gemessen, und zwar in folgender Reihenfolge:  
alle Standards – 8 Proben - ein mittlerer Standard – 9 Proben - alle Standards  
✍ Extinktion notieren

? Beachte: Die Proben sollten grundsätzlich im Kalibrierbereich liegen!

## 6.5 Auswertung

### 6.5.1 Berechnung der Werte

Software: MS Excel

? Alle P-Gehalte ( $P_{\text{dot}}$  und  $P_{\text{standard}}$ ) werden **VOR** den nachfolgenden Berechnungen von **mg P/L** auf  **$\mu\text{mol P/L}$**  umgerechnet.  
✍ umgerechnete Werte ins Protokoll aufnehmen

? Berechnung der P-Konzentrationen der Gleichgewichtsbodenlösung ✍  $P_L$  [ $\mu\text{mol P/L}$ ]:

Die Konzentrationen der Standards (x-Achse; in  $\mu\text{mol P/L}$ ) werden gegen die Mittelwerte der gemessenen Extinktionen (y-Achse) aufgetragen. An die Wertepaare wird eine Regressionsgerade angepaßt mit einem zusätzlichen Wertepaar  $x = 0$ ,  $y = 0$ . Aus dieser Kalibriergeraden ergeben sich die Werte für Steigung und

y-Achsenabschnitt, womit die P-Konzentrationen in der Flüssigphase der Proben berechnet werden. Beachte: Verdünnungsfaktor der Proben miteinrechnen!  
 ✍ Werte für  $P_L$  ins Protokoll aufnehmen

? Berechnung der ?P-Konzentrationen in der Bodenfestphase ✍ ?  $P_S$  [ $\mu\text{mol P/g}$ ]:

$$? P_S = \frac{? n_{P_{\text{dot}}} - ? n_{P_L} \cdot ? 50\text{mL}}{(1000\text{mL} * \text{Einwaage})}$$

mit:  $n_{P_{\text{dot}}}$  und  $n_{P_L}$  = Stoffmenge an P [ $\mu\text{mol}$ ] in  $P_{\text{dot}}$  und  $P_L$

✍ Werte für ?  $P_S$  ins Protokoll aufnehmen

### 6.5.2 Graphische Darstellung

Software: MS Excel

- ? Die Wertepaare werden pro Horizont gegeneinander aufgetragen, und zwar  $P_L$  = x-Achse und ?  $P_S$  = y-Achse.
- ? Durch alle Wertepaare werden geglättete Kurven gelegt.
- ? Durch den ersten Desorptions- und Sorptionspunkt wird eine Gerade gelegt.
- ✍ Abbildungen ins Protokoll aufnehmen

### 6.5.3 Auswertung der Sorptionskurven

Aus den Sorptionskurven können folgende Parameter abgeleitet werden:

- ?  **$P_{L,0}$  = P-Konzentration der Gleichgewichtsbodenlösung** bei ?  $P_S = 0 \mu\text{mol g}^{-1}$   
 $P_{L,0}$  entspricht der P-Konzentration, bei der vom Boden ebensoviel P aufgenommen wie abgegeben wird (also ?  $P_S = 0$ ), und beschreibt daher die Gleichgewichtsbodenlösung des Bodens in seinem jetzigen Zustand.  $P_{L,0}$  kann hinreichend genau als Schnittpunkt der Geraden zwischen erstem Desorptions- und Sorptionspunkt mit der x-Achse abgelesen werden.
- ? Die **P-Pufferkapazität** entspricht der **Steigung der Sorptionskurve**, also  $(? P_S) / (? P_L)$ , und gibt an, in welchem Maß ein Boden der Veränderung von  $P_L$  entgegenwirken kann, also bei Düngung und Entzug. Die P-Pufferkapazität bei  $P_{L,0}$  ist das Maß für die Veränderung bei Zu- und Abnahme des sorbierten P im derzeitigen Bodenzustand. Die P-Pufferkapazität entspricht der Steigung der Geraden in  $P_{L,0}$  und damit hinreichend genau der Steigung der Geraden zwischen erstem Desorptions- und Sorptionspunkt.
- ? **Labiles P** = P-Menge, die maximal freigesetzt, d.h. desorbiert werden kann, und damit potentiell pflanzenverfügbar ist. Das **labile P** ergibt sich näherungsweise aus dem Schnittpunkt der Sorptionskurve mit der y-Achse. Die Sorptionskurve wird daher zur y-Achse interpoliert, und dann wird der Wert für das labile P abgelesen.  
 ✍ alle Werte ins Protokoll aufnehmen

## **Hinweise zur Anfertigung des Protokolls**

Das Protokoll gliedert sich in folgende Teile:

Einleitung, Material u. Methoden, Ergebnisse u. Diskussion, Schlussfolgerungen, Anhang

In der Einleitung soll der Background des Versuchs kurz skizziert werden. Informieren Sie sich in diesem Zusammenhang auch über die P-Formen in Böden, die Anionensorption und deren Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften. Im Material- und Methodenteil werden kurz die Proben charakterisiert (Bodentyp, Horizontabfolge, W-Nummer, evt. wichtige Bodeneigenschaften) und das Versuchsprinzip, insbesondere Angaben der Verdünnung, beschrieben.

Der Ergebnisteil umfasst folgende Bausteine:

- ? Wertetabelle mit  $P_{dot}$ ,  $P_L$  und  $? P_S$
- ? Abbildungen der angepassten Sorptionskurven
- ? Tabelle mit  $P_{L,0}$ , P-Pufferkapazität und labiles P (Berechnung bitte aufzeigen)

Im Diskussionsteil werden die Ergebnisse interpretiert, insbesondere:

- ? Versuchen Sie, die ermittelten Sorptionsparameter mit Bodeneigenschaften in Beziehung zu setzen (pH,  $Fe_d$ , etc.).
- ? Auch hier helfen Informationen über die P-Formen in Böden, die Anionensorption und deren Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften weiter (siehe auch Einleitung des Protokolls).

In den Schlussfolgerungen soll der Boden hinsichtlich seiner P-Versorgung und seines P-Sorptionsvermögens beurteilt werden (Sie können auch Vergleiche zu den Böden anderer Gruppen ziehen!).

Der Anhang umfasst alle erhobenen Rohdaten, wie Einwaage, Extinktionen, Verdünnungsfaktor, etc.

### **6.5.4 Literatur**

JOHN, M.K. (1970): Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant materials with ascorbic acid. Soil Sci. 109, 214-220

KUO, S. (1996): Phosphorus. In: Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. SSSA. Madison, WI, USA. p. 869-919

SCHEFFER-SCHACHTSCHABEL (2002): Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag, Stuttgart, 15. Auflage ↯ insbesondere Kapitel 4.1, 6.1 und 6.2.5

SCHWERTMANN, U., FISCHER, W.R. UND H. KNITTEL (1976): Berechnung des labilen Phosphats aus Phosphat-Pufferkurven (Q/I-Kurven). Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 139, 273-280

Die Literatur kann beim Betreuer eingesehen und zum Kopieren entliehen werden!



## **Aufgabe 7: Bestimmung der mikrobiellen Biomasse mit der substratinduzierten Respirationmethode nach Anderson und Domsch (1978) (BOKU)**

*! mindestens 2 Tage vor Termin durchlesen !*

### **7.1 Allgemeines**

Die Bodenmikroorganismen besetzen meist weniger als 1% des Bodenvolumens (Schinner et al., 1991). Dennoch spielen sie eine essentielle Rolle für den Ab-, Um- und Aufbau der organischen Substanz, sowie bei der Mobilisierung und Immobilisierung anorganischer Nährstoffe und Spurenelemente. Ihre Aktivität beeinflusst somit entscheidend die Bodenfruchtbarkeit.

Die Stoffwechselleistung wird durch das vorhandene Artenspektrum bestimmt. Letzteres wird wiederum durch die Qualität der verfügbaren Streu, den Bodentyp und den physikalischen und chemischen Bedingungen der Umgebung wie Feuchtigkeit, Temperatur, pH, oder Redoxbedingungen beeinflusst. Die quantitative Leistung der Bodenmikroorganismen wird demnach nicht nur durch deren Anzahl sondern vor allem durch die herrschenden Nährstoff- und Klimabedingungen gesteuert.

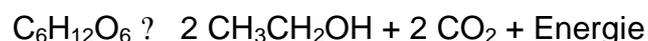
Die Stoffumsetzungen werden durch spezielle Enzyme katalysiert, die von den Organismen produziert und in der Zelle oder außerhalb zur Wirkung gelangen. Die Geschwindigkeit einer durch Enzyme gesteuerten Reaktion ist etwa um 10 Größenordnungen höher als die einer nicht enzymatischen Reaktion; die Steigerung der Geschwindigkeit um den Faktor  $10^{10}$  verkürzt die Halbwertszeit einer Reaktion von 300 Jahren auf eine Sekunde (Paul und Clark, 1996).

Den Hauptanteil der Masse der Bodenmikroorganismen stellen Bakterien und Pilze (Gisi, 1997); Protozoen und Algen sind meist nur in geringer Anzahl vorhanden. Der Anteil des Biomasse-Kohlenstoffes am organischen Kohlenstoff eines Bodens wird mit 1-3 % angegeben (Sparling, 1985). Aber nur 2-30% der gesamten mikrobiellen Biomasse befindet sich im aktiven Zustand.

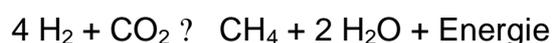
Zur Erfassung der mikrobiellen Biomasse stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (Welche?). Eine dieser Methoden, die im Rahmen dieses Praktikums angewendet werden soll, ist die substratinduzierte Respiration. Sie basiert auf der Tatsache, dass Mikroorganismen organische Substrate oxidieren und dabei  $\text{CO}_2$  freisetzen:



Unter anaeroben Bedingungen ist die häufigste heterotrophe Reaktion die Fermentation



oder die Methanproduktion

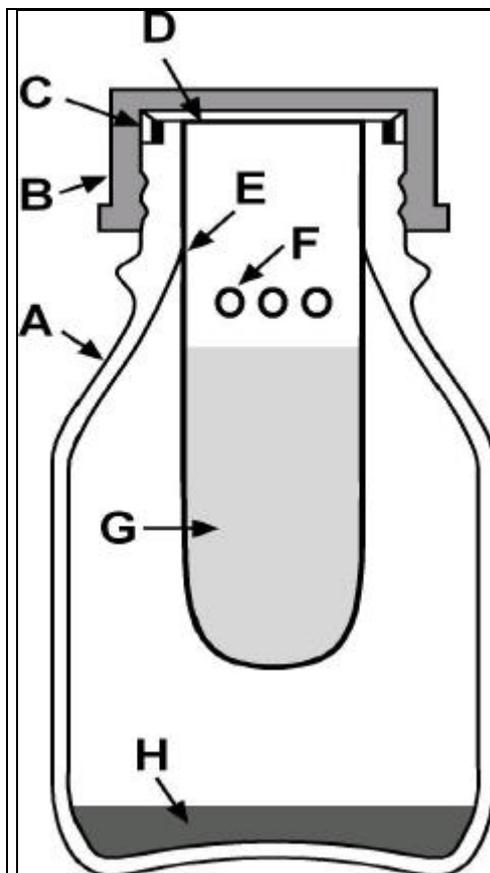


Mit der Fermentation, die innerhalb von Aggregaten oder unter Wassersättigung stattfinden kann, werden lösliche Produkte erzeugt, die entweder akkumulieren oder in aerobe Bereiche diffundieren und dort zu CO<sub>2</sub> transformiert werden.

Das produzierte CO<sub>2</sub> kann gemessen werden und gibt dann Aufschluß über die Qualität des Substrats sowie über die mikrobielle Aktivität. Letzteres läßt sich schließlich in Beziehung zur vorhandenen Biomasse setzen.

## 7.2 Material und Geräte:

- ? 8 x 250 ml Schott-Flaschen mit Schraubverschlusskappe und Ausgießring.
- ? Zentrifugenröhrchen (Außendurchmesser 29 mm, Länge 105 mm) mit Bördelrand aus Polypropylen. In die Röhrchen wurden kleine Löcher gebohrt, über die der Gasaustausch zwischen dem Bodenmaterial und der Umgebung erfolgt.
- ? Kohlendioxidfreies Wasser (Dest. Wasser wird abgekocht)
- ? 0,05 M NaOH (Titrisol)
- ? 0,1 M HCl (Titrisol)
- ? 0,5 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung (10,4 g BaCl<sub>2</sub> werden in 100 ml dest. Wasser gelöst)
- ? Indikator (0,1 g Phenolphthalein werden in 100 ml Ethanol (60% v/v) gelöst)
- ? D-Glucose wasserfrei
- ? Bürette



**Abb. 7-1:**

***Inkubationsgefäß für die Bestimmung der mikrobiellen Respiration im Laborversuch und der substratinduzierten Respiration (nach Schinner et al., 1991):***

**A** Schott-Flasche, **B** Schraubverschlusskappe, **C** Ausgießring, **D** Dichtungseinlage, **E** eingesetztes Kunststoffröhrchen (Zentrifugenröhrchen), **F** Öffnungen für den Gasaustausch, **G** Bodeneinwaage, **H** Natronlauge

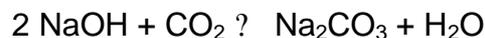
### 7.3 Versuchsausführung (Isermeyer-Ansatz, nach einem Vorschlag des VDLUFA):

100 g (im Idealfall naturfeuchter) Boden werden mit 400 mg Glucose gut gemischt. Je 20 g werden in 4 Zentrifugenröhrchen eingewogen und 2 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen (Warum?). Parallel werden 4 Blindproben (Bodenproben ohne Zusatz von Glucose) vorbereitet.

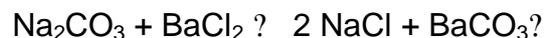
Während der Ruhezeit sollten die benötigte BaCl<sub>2</sub>- und Phenolphthalein-Lösungen hergestellt werden.

In 8 Schott-Flaschen werden jeweils 20 ml 0,1 M NaOH (möglichst CO<sub>2</sub>-frei) pipetiert. Anschließend werden die mit dem Boden gefüllten Zentrifugenröhrchen in die Schott-Flaschen gehängt (Abb. 7-1). Die Flaschen werden verschlossen und bei 22°C 4 Stunden inkubiert.

Während der Bebrütung wird CO<sub>2</sub> gebildet, welches mit der NaOH weiterreagiert.



Nach der Bebrütung werden die Bodenproben sofort aus den Flaschen entfernt. Das gebundene CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> wird durch Zusatz von 2 ml Bariumchloridlösung (BaCl<sub>2</sub>) als Bariumcarbonat (BaCO<sub>3</sub>) ausgefällt.



Die unverbrauchte Natronlauge wird nach Zugabe von 3-4 Tropfen Indikatorlösung (Phenolphthalein) mit einer 0,1 M HCl-Lösung titriert.

#### Berechnung der Ergebnisse:

BW: mittlerer HCl-Verbrauch für die Blindwerte (ml)  
VP: mittlerer HCl-Verbrauch für die Vollproben (ml)  
EW: Bodeneinwaage (g)  
100/ % TS: Trockensubstanzfaktor  
t: Inkubationsdauer (4 h)

Weiter gilt:

1 ml 0,1 M HCl entspricht 2,2 mg CO<sub>2</sub>. Hieraus resultiert der Faktor 2,2.

Danach lässt sich die CO<sub>2</sub>-Produktion nach folgender Gleichung berechnen:

$$(((\text{BW} - \text{VP}) \times 2,2 \times 100) / 4 \times \text{EW}) \times (100/ \% \text{ TS}) = \text{mg CO}_2 \times 100 \text{ g TS}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Bei einem Respirationskoeffizienten von 1 gilt:

$$1 \text{ mg CO}_2 \times 100 \text{ g TS}^{-1} \times \text{h}^{-1} = 20,6 \text{ mg Biomasse-C} \times 100 \text{ g TS}^{-1}$$

#### 7.4 Literatur

- ANDERSON, J.P.E. UND DOMSCH, K.H. (1978): A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils. *Soil Biol. Biochem.* **10**, 215-221.
- PAUL, E.A. UND CLARK, F.E. (1996): *Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press, San Diego.
- SCHINNER, F. ÖHLINGER, R. UND KANDELER, E. (1991): *Bodenbiologische Arbeitsmethoden*, Springer-Verlag, Berlin.
- GISI, U. SCHENKER, R. SCHULIN, R. STADELMANN, F.X. UND STICHER, H. (1994): *Bodenökologie*. Thieme Verlag, Stuttgart.
- SPARLING G.P. (1985): The soil biomass. In: Vaughan, D., Malcolm, R.E. (Eds.): *Soil Organic Matter and Biological Activity*. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publ., Dordrecht, p. 223.