



**Technische
Universität
Braunschweig**

**Institut für Geoökologie
Abt. Bodenkunde und Bodenphysik**

Skript

Bodenchemische Versuche

Im Rahmen der Veranstaltung „Labormethoden“

für Studierende der Geoökologie

R. Nieder

2009

Inhalt

Versuch B1: Gehalt des Bodens an organischer Substanz	1
1.1 Grundlagen.....	1
1.2 Ermittlung des Gehaltes an organischer Substanz.....	2
Versuch B2: pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Elektrolytkonzentration	4
2.1 Bestimmung des pH-Wertes.....	4
2.2 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	5
Versuch B3: Nährstoffgehalt und -Verfügbarkeit	7
3.1 Grundlagen.....	7
3.2 Versuchsdurchführung und Auswertung	8
3.3 Aufgabe.....	9
Versuch B4: Austauschbare Kationen und Austauschkapazität	10
4.1 Grundlagen.....	10
4.2 Versuchsdurchführung.....	10
4.3 Aufgabe.....	12
Literatur	13

Zu zitieren als:

Nieder, W. (2008): Bodenchemische Versuche. Skript. Institut für Geoökologie, Abteilung Bodenkunde und Bodenphysik, TU Braunschweig, 13 Seiten.

Versuch B1: Gehalt des Bodens an organischer Substanz

Versuchszweck:	Lernziel:	Aufwand:
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bestimmung des 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪

1.1 Grundlagen

Nach Scheffer und Schachtschabel (2002) wird die Gesamtheit der organischen Substanz des Bodens Humus genannt. Dazu gehören alle in und auf dem Boden befindlichen abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe sowie deren organische Umwandlungsprodukte. Humus stellt keine einheitliche Bodenfraktion dar, sondern ist die Summe unterschiedlich stark zersetzter und polymerisierter organischer Stoffe. Das Edaphon, d.h. die lebenden Organismen der Bodenflora und -fauna, wird nicht zum Humus gerechnet.

Die Bestimmung der Menge an organischer Substanz eines Bodens erfolgt meist über eine Ermittlung des Boden-C-Gehaltes (C_{org}). Der C_{org} -Gehalt hängt von der Korngrößen-Zusammensetzung des Bodens sowie der Menge an zugeführter organischer Substanz und seiner Abbau-Geschwindigkeit ab. Er ermöglicht keine direkten Aussagen über die Qualität der Huminstoffe, unter Berücksichtigung der lokalen Bedingungen gibt es jedoch Optimal-Gehalte, die als Beurteilungskriterien für Bewirtschaftungsmaßnahmen wichtig sein können.

Unter der Annahme eines mittleren C-Gehaltes der organischen Substanz im Boden von 58 % lässt sich daraus durch Multiplikation des C-Gehaltes mit dem Faktor 1,72 der Humusgehalt errechnen.

Ein wesentliches Endprodukt des Humusabbaus ist Kohlendioxyd. Abbau und Veratmung äußern sich im Freiland in einem mit dem Tages- und Jahreszyklus periodisch veränderlichen CO_2 -Fluss, der die Grenzfläche Boden-Atmosphäre durchsetzt: man spricht das komplexe Phänomen als Bodenatmung an. Diese ist ein wichtiger Prozess im terrestrischen C-Kreislauf. Mit der Bodenatmung gelangt ein wesentlicher Teil des photosynthetisch gebundenen Kohlenstoffs in die Atmosphäre zurück.

Neben dem organisch gebundenen Kohlenstoff liegt in vielen Böden ein weiterer Teil in anorganischer Form (als Carbonate) vor. $CaCO_3$ besteht zu 12% aus Kohlenstoff (Atommassen: Ca: 40, C: 12, O: 16). Bei der Verbrennung der Proben zur Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs wird auch das anorganisch gebundene C in Form von CO_2 freigesetzt. Zur Ermittlung des C_{org} -Gehaltes von carbonathaltigen Böden muss daher der carbonatisch gebundene Kohlenstoff vom Gesamt-C subtrahiert werden.

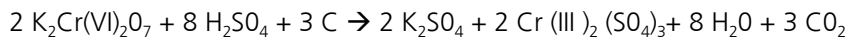
1.2 Ermittlung des Gehaltes an organischer Substanz

1.2.1 Methoden

Im wesentlichen gibt es 3 Verfahren zur Humusbestimmung, von denen im Praktikum das Verfahren **c)** angewandt wird.

a) Nasse Veraschung der organischen Substanz (Lichterfelder Methode)

Bei der nassen Veraschung dient Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ (Kaliumsalz der Dichromsäure) als Oxidationsmittel. Das im Kaliumdichromat enthaltene 6-wertige Cr oxidiert die organische Substanz zu CO_2 , wobei es selbst zu 3-wertigem Cr reduziert wird. Unter stöchiometrischen Verhältnissen läuft folgende Reaktion ab:



Der C-Gehalt lässt sich nun auf zwei Arten bestimmen:

- man bestimmt die Menge an unverbrauchtem Cr(VI) mit Jodometrie
- man misst spektralphotometrisch die Veränderung der Farbintensität des grünen Farbkomplexes.

b) Ermittlung des Glühverlustes

Hierbei wird die Bodenprobe bei $105^\circ C$ getrocknet und eine aliquote Masse bei $600^\circ C$ geglüht. Dabei wird die organische Substanz oxidiert und entweicht gasförmig. Die Gewichts-Differenz vor und nach dem Glühen entspricht der Menge an organischer Substanz. Bei Böden mit höheren Tongehalten, die bei Erhitzung über $105^\circ C$ noch mineralisch gebundenes Wasser abgeben, werden auf diesem Wege zu hohe Werte erhalten.

c) Oxidation der organischen Substanz auf trockenem Wege bei etwa $1350^\circ C$ und Bestimmung des gebildeten CO_2 durch:

- Einleitung des Gases in NaOH oder $Ba(OH)_2$ und Messung der veränderten elektrischen Leitfähigkeit (Konduktometrische Messung).
- Einleitung des entstehenden CO_2 in ein mit Bariumperchlorat-Lösung gefülltes Titriergefäß. Im Titriergefäß wird das CO_2 absorbiert, wodurch die Alkalität der Lösung sinkt. Durch elektrolytisch erzeugtes $Ba(OH)_2$ wird automatisch auf den pH-Ausgangswert der Lösung zurücktitriert. Die verbrauchte Elektrizitätsmenge ist gemäß den FARADAYschen Gesetzen eine entsprechende Meßgröße für den Kohlenstoffgehalt der Probe (coulometrisches Verfahren).

1.2.2 Aufgabe

Bestimmung des Kohlenstoff- und Humusgehaltes von Bodenproben aus verschiedenen Horizonten nach dem coulometrischen Verfahren

1.2.3 Durchführung

Vor Beginn der Messung muss das Gerät auf Funktionstüchtigkeit überprüft werden. Das geschieht durch Messen einer Probe mit reinem $CaCO_3$ (12% C). Man wiegt ca. 10 mg $CaCO_3$ in einem Keramikscheffchen ein. Der berechnete C-Gehalt sollte zwischen 11,6 und 12,2 % liegen. Sodann können die Bodenproben gemessen werden.

Die Einwaagen bei den Bodenproben sind so zu wählen, dass die gemessenen Impulse zwischen 1000 und 8000 Counts liegen. Für jede Probe werden 2 Wiederholungen gemessen. Ca. 50-200 mg (je nach erwartetem C-Gehalt des Bodens) luftgetrockneter und gemörserter Boden werden in einem Keramikscheffchen eingewogen und in den Verbrennungsofen des C-Analysators eingeschoben. Die Scheffchen wurden vor der Benutzung im Muffelofen bei $1000^\circ C$ geglüht, um eventuell anhaftende C-haltige Substanzen zu oxidieren. Der in der Probe enthaltene

Kohlenstoff wird dann bei etwa 1350° C unter O₂-Zufuhr vollständig zu CO₂ verbrannt. Der gemessene Wert entspricht dem Gesamt-C-Gehalt der Probe, sofern kein anorganischer Kohlenstoff (Carbonat-C) in der Probe enthalten war. Nur dann entspricht der Gesamt-C-Gehalt dem C_{org.}-Gehalt.

1.2.4 Auswertung

Die durch die automatische Rücktitrierung auf den pH-Ausgangswert verbrauchte Elektrizitätsmenge wird digital auf der Anzeige angegeben. Dabei entspricht jeder Zählwerkschritt 3,2 Millicoulomb (= 2×10^{-7} g C). Für eine beliebige Einwaage gilt:

% Kohlenstoff = (Impulse * 0,02/Einwaage (mg)). Der Faktor 0,02 bezieht sich auf die volle Gasmenge (100%). Bei geteilter Gasmenge (10%) wird der Faktor 0,2 verwendet.

Berechnung von Humusgehalt und -menge:

Boden	Einwaage (mg)	Counts	(%) C	C-Menge (t ha ⁻¹)	Hu. -Gehalt (%)*	Hu.-Menge (t ha ⁻¹) *

* Horizontmächtigkeiten werden angegeben

Versuch B2: pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Elektrolytkonzentration

Versuchszweck:	Lernziel:	Aufwand:
▪	▪	▪

2.1 Bestimmung des pH-Wertes

2.1.1 Grundlagen

Für alle wässrigen Lösungen (Säuren, Laugen, Wasser) gilt, dass das Produkt aus der Konzentration an H⁻-Ionen und OH⁻-Ionen bei einer definierten Temperatur konstant ist. Die Größe dieses Ionenproduktes von Wasser ist bei 22° C:

$$(\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-) = 10^{-14} (\text{mol l}^{-1})^2$$

Die Wasserstoff-Ionenkonzentration wird als pH-Wert ausgedrückt. Aufgrund des logarithmischen Charakters des pH-Wertes ergeben sich Besonderheiten, die beachtet werden müssen.

- 1) Das Ionenprodukt des Wassers ist in der logarithmischen Schreibweise eine Summe:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

- 2) In neutralen Lösungen sind die H-Konzentrationen und die OH-Konzentrationen gleich:

$$\begin{aligned} (\text{H}^+) &= 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \quad \text{pH} = 7 \\ (\text{OH}^-) &= 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \quad \text{pOH} = 7 \end{aligned}$$

- 3) Je größer der pH-Wert ist, umso niedriger ist die H⁺-Konzentration und umgekehrt. Bei einem pH < 7 ist die Lösung sauer, bei pH > 7 ist sie basisch.
- 4) Die H⁺-Konzentration nimmt um den Faktor 10 bzw. 100 zu, wenn der pH-Wert um 1 bzw. 2 abnimmt.

Böden sind Austauschsysteme. Der pH-Wert ist eine wichtige und häufig benutzte Größe zur Kennzeichnung des aktuellen Zustandes dieser Systeme. Die Kenntnis des pH-Wertes ermöglicht Rückschlüsse auf die Genese von Böden sowie auf Standorteigenschaften und ist Planungsgrundlage für Düngungs- und Meliorationsmaßnahmen (Scheffer und Schachtschabel, 2002).

2.1.2 Prinzipien der Bestimmung

a) Colormetrische Bestimmung

Bestimmte Farbstoffe (Indikatoren) zeigen oberhalb und unterhalb eines für den jeweiligen Farbstoff charakteristischen pH-Wertes unterschiedliche Farben. Einzeln oder in Kombination mit der zu messenden Lösung oder Suspension vermischt, erlauben die entstehenden Farbtöne eine annähernde Bestimmung des pH-Wertes.

b) Potentiometrische Bestimmung (**wird im Praktikum angewendet !**)

Das Prinzip der pH-Messung besteht darin, dass man eine auf pH 7 gepufferte und von einer Glasmembran eingeschlossene Lösung (Innenpuffer) in eine Messlösung taucht. Ist die H^+ -Konzentration zwischen Innenpuffer und Messlösung unterschiedlich, so entsteht an der Glasmembran eine elektrische Spannung zwischen den Phasengrenzen Glasmembran/Innenlösung und Glasmembran/Außenlösung. Diese Spannung ist der H^+ -Ionenkonzentration bzw. dem pH-Wert proportional.

Als Suspensionsmittel werden destilliertes Wasser (pH Wasser) und 0,01 M $CaCl_2$ -Lösung verwendet (pH $CaCl_2$). Die in dest. Wasser gemessenen pH-Werte liegen höher als die pH-Werte in Salzlösung, da bei letzterer ein Austausch von Kationen gegen H^+ -Ionen der Austauscher eintritt. Somit wird ein Teil der an den Kationenaustauschern gebundenen H^+ -Ionen mit erfasst, was den längerfristigen Vorgängen im Boden am nächsten kommt.

2.1.3 Durchführung der potentiometrischen pH-Bestimmung

10,00 g lufttrockenen Bodens werden zweimal in Schüttelgefäßen eingewogen. Eines der Gefäße wird mit 25 ml dest. Wasser versetzt, das andere mit 25 ml 0,01 M $CaCl_2$ -Lösung. Die Proben werden nun alle 10 Minuten kurz von Hand aufgeschüttelt. Nach 1 Stunde wird der pH-Wert direkt mit der pH-Elektrode und die Temperatur mit einem Temperaturfühler (PT 100) gemessen. Der Fehler dieser Bestimmung liegt etwa bei $\pm 0,1$ pH.

Vor der Benutzung des pH-Meters ist unbedingt zu beachten:

- 1) Das Phasengrenzpotential ist temperaturabhängig. Die Temperatur wird über den Temperaturfühler gemessen und die Messung wird automatisch korrigiert.
- 2) Vor der Benutzung ist das Gerät mit Hilfe von Pufferlösungen bekannten pH-Wertes zu kalibrieren. Hierbei wird mit den Kalibrierpuffern pH 7,0 und pH 4,6 die "Steilheit" der Elektrode und „offset“ automatisch eingestellt. Dies ist bereits geschehen!
- 3) Nach jeder Messung ist die Glaselektrode gründlich mit dest. Wasser abzuspülen.
- 4) Die Nachfüllöffnung für den Elektrolyten der Bezugslektrode muss während der Messung geöffnet sein.

Tabelle 1 gibt die anzustrebenden pH-Werte für Acker- und Grünland in Abhängigkeit vom Ton- und Humusgehalt an (nach LUFA Oldenburg, 1979).

Die Kenntnis des pH- ($CaCl_2$ -) Wertes sowie des anzustrebenden pH-Wertes gibt jedoch keinen Hinweis darauf, wie die zum Erreichen dieses pH-Wertes notwendige Kalkmenge exakt zu bemessen ist.

2.2 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

2.2.1 Grundlagen

Zur schnellen Bestimmung der Elektrolytkonzentration ("Salzgehalt") von Boden- und Nährlösungen benutzt man die Tatsache, dass die Leitfähigkeit der Lösung für den elektrischen Strom von ihrem Gehalt an Ionen abhängig ist. Da verschiedene Ionenarten unterschiedlich zur Leitfähigkeit beitragen, ist es nicht möglich, aus den Leitfähigkeiten absolute Ionenkonzentrationen zu errechnen. Man vergleicht daher die Leitfähigkeit einer zu untersuchenden Lösung mit derjenigen von Eichlösungen bestimmter KCl-Konzentration und bestimmt so die Elektrolytkonzentration als KCl-Äquivalent.

2.2.2 Versuchsdurchführung

Bodenproben (25,00 g) werden mit 250 ml dest. Wasser 1 Std. in der Schüttelmaschine geschüttelt und in der Suspension wird die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Gemessen wird der Widerstand der Bodenlösung mit einem Elektrodenpaar aus Platin und einer Widerstands-

Meßbrücke. Die erhaltenen spezifischen Leitfähigkeitswerte in $S\text{ cm}^{-1}$ ($S = \text{Siemens} = 1\text{ Ohm}^{-1}$) werden mittels einer Kalibrierkurve (hergestellt durch Leitfähigkeitsmessung an KCl-Lösungen bekannter Konzentration ($\text{mg } 1000\text{ ml}^{-1}$)) in Elektrolyt-Konzentrationen umgeformt. Dabei ist $\text{mg KCl } 1000\text{ ml}^{-1} = \text{mg KCl } 100\text{ g}^{-1}$ Boden. Die Kalibrierreihe wird zur Verfügung gestellt.

Tab. 1: Anzustrebende pH-Werte von Acker- und Grünland in Abhängigkeit vom Ton- und Humusgehalt (pH in 0,01 M CaCl_2 und % CaCO_3 , nach LUFA Oldenburg, 1979).

%Ton	Bodenart	Humusgehalt in Gew. %					
		0-4 (h)	4,1-8 h	8,1-15 sh	15,1 a	30,1-60 H	60,1- H
Acker, Böden außer Marsch							
0 - 5	S	5,5	5,5	5,0	4,5	4,0	4,0
5, 1-12	l'S, t'U	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	4,0
12,1-17	lS, tU	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0
17,1-25	sL,t'U	6,8	6,5	6,0	5,5	4,5	4,0
25,1-35	t'L,uT	0,2% CaCO_3 6,8	6,8	6,0	5,5	4,5	4,0
35,1-	tL,uT,T	0,4% CaCO_3 6,8	0,2% CaCO_3 6,8	6,0	5,5	4,5	4,0
		1,0% CaCO_3	0,4% CaCO_3				
Acker, Marsch (entkalkt*)							
0 - 5	S	5,5	5,5	5,0	4,5	4,0	4,0
5,1-12	l'S, t'U	6,5					
12,1-17	lS, tU	6,8	6,5	6,0	5,0	4,5	4,0
17,1-25	sL,t'U	0,4% CaCO_3 6,8	6,8	6,5	5,5	4,5	4,0
25,1-35	t'L,uT	0,7% CaCO_3 6,8	0,3% CaCO_3 6,8	6,5	5,5	4,5	4,0
35,1-	tL,uT,T	1,0% CaCO_3 6,8	0,5% CaCO_3 6,8	6,5	5,5	4,5	4,0
		1,3% CaCO_3	0,7% CaCO_3				
*) Auf nicht vollentkalkten Marschen sind um 50% höhere Kalkgehalte erstrebenswert							
Grünland							
0 - 5	S	5,0	5,0	5,0	4,5	4,5	
5,1-12	l'S, t'U	5,5	5,0	5,0	4,5	4,5	
12,1-17	lS, tU	6,0	5,5	5,0	4,5	4,5	
17,1-	sL,t'U	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5	
	t'L,uT						
	tL,T						

Versuch B3: Nährstoffgehalt und - Verfügbarkeit

3.1 Grundlagen

Zweck und Möglichkeiten der chemischen Boden-Analyse

Von einer chemischen Boden-Untersuchungsmethode auf pflanzenverfügbare Nährstoffe wird einerseits verlangt, dass durch sie die kurz- sowie längerfristige Versorgung der Pflanzen angezeigt wird, andererseits, dass sie schnell und einfach ausführbar ist. Zumeist wird eine bestimmte Bodenmenge mit einem abgemessenen Volumen einer geeignet erscheinenden Lösung einmal geschüttelt. Daraufhin werden die in Lösung gegangenen Nährstoffe gemessen. Diese Menge stellt bei leicht löslichen Salzen den Gesamtgehalt des Bodens dar. Bei schwer löslichen Salzen, austauschbar adsorbierten Ionen oder chemisch mit dem Extraktionsmittel reagierenden Stoffen wird die gelöste Menge durch ein Lösungs-, Austausch- oder Reaktionsgleichgewicht bestimmt, vorausgesetzt, der Zeitraum für den Boden-Lösungs-Kontakt ist ausreichend. Bei zu kurzer Reaktionszeit kann ein Ungleichgewicht bestehen.

Faktoren, welche die Extrahierbarkeit beeinflussen

N: In nicht stark sauren und nicht anoxischen Böden wird aller mineralischer Stickstoff schnell nitrifiziert. Das Reaktionsprodukt NO_3^- wird praktisch nicht adsorbiert und bildet keine schwerlöslichen Verbindungen. Es liegt bei allen normalen Boden-Wassergehalten als gelöstes Salz vor. Die Speicherfähigkeit des Bodens für Nitrat hängt somit wesentlich von der Wasser-Speicherfähigkeit ab (Scheffer und Schachtschabel, 2002).

K: Das K-Ion unterliegt dem Ionenaustausch, wobei aber charakteristische Anomalitäten auftreten, d.h. von aufgeweiteten Schichtsilikaten mit hoher Schichtladung (3-Schicht-Tonminerale) wird es in mehr oder weniger schwer austauschbarer Form "fixiert" (Scheffer und Schachtschabel, 2002). Zerstörung der Austauscher mit Säuren erhöht die Extrahierbarkeit.

Extrahierbarkeit und Pflanzenverfügbarkeit:

Die Beziehung zwischen der extrahierten Nährstoffmenge und der Pflanzenaufnahme hängt davon ab, wie gut die Wirkung der Extraktionslösung mit dem Aufschlussvermögen der Pflanzenwurzeln übereinstimmt. Doch selbst im Idealfall ist kein unmittelbarer Zusammenhang zu erwarten, da das chemische Verhalten des Nährstoffs nur einen Faktor von vielen bei der Aneignung durch die Pflanzen darstellt. Es sind viele unterschiedliche Extraktionsmethoden in der Nährstoffuntersuchung angewandt worden und teils noch in Gebrauch. Die Ergebnisse lassen sich nur vernünftig auswerten, wenn man die chemischen Eigenschaften und die Bindungsform eines Nährstoffs im Boden sowie seine chemischen Reaktionen mit der Extraktionslösung und die Einflüsse anderer Bodeneigenschaften berücksichtigt.

3.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

A. Extraktion

20,0 g Boden werden in eine 250 ml PE-Flasche eingewogen und 1 Spatelspitze Aktivkohle zugegeben. Mit einem Messzylinder werden 200 ml Extraktionslösung zugegeben. Danach werden die Proben liegend 20 min (120 U/min) auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Anschließend werden die Proben in 250 ml Erlenmeyerkolben filtriert. Dazu gibt man vorher in die Faltenfilter (595 ½ S&S) einen gehäuften Löffel geglähten (1000° C) und gewaschenen (dest. Wasser) Quarzsand. Das Filtrat wird anschließend mit der entsprechenden Extraktionslösung auf 250 ml aufgefüllt und homogenisiert. Von jeder Extraktionslösung ist auch ein Blindwert zu bestimmen.

Extraktionslösungen: I Dest. Wasser
 II 0,05 M CaCl₂
 III 0,05 M H₂SO₄

B. Bestimmung des mineralischen Stickstoffs

Die Bestimmung des mineralischen Stickstoffs erfolgt über Titration. 50 ml des Filtrats werden in 250 ml-Destillierkolben einpipettiert und eine Spatelspitze Devardalegierung zugesetzt. Der Kolben wird an die Destillationsapparatur angesetzt und die Vorlage von 25 ml 1 %iger H₃BO₃ mit 10 Tropfen Tashiro-Indikator wird unter das Gaseinleitungsrohr gestellt. Es ist darauf zu achten, dass das Gaseinleitungsrohr in die Lösung eintaucht. Danach lässt man 25 ml 5 %ige NaOH aus dem Tropftrichter in die Extraktionslösung laufen. Die Verbindung vom Wasserdampf zur Extraktionslösung wird jetzt solange geöffnet, bis in der Vorlage ca. 80 ml Destillat vorhanden ist. Nach Beendigung der Destillation ist zunächst die Vorlage, dann der Kolben mit der mit der Extraktionslösung zu entfernen und schließlich die Verbindung zum Wasserdampf zu unterbrechen (Vorsicht, Verbrühungsgefahr!).

Entsorgung: Die Extraktionslösungen aus dem Rundkolben (NaOH/Devardalegierung) sind gesondert in einem Abfallkanister für Laugen zu sammeln. Bitte nicht in den Ausguss gelangen lassen!

Die Destillate werden mit 0,02 M HCl bis zum Umschlag von grün nach violett titriert und die verbrauchte HCl-Menge abgelesen.

Die Berechnung der N-Konzentration am Boden c_N [mg g⁻¹] erfolgt nach:

$$c_N = (V_{HCl} - V_B) \cdot M_{HCl} \cdot w_N \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot \frac{V_{ExLsg}}{V_{Filtrat} \cdot m_{Boden}}$$

mit V_{HCl} = verbrauchte HCl [ml], V_B = verbrauchte HCl für Blindwert [ml], M_{HCl} = Molarität von HCl [Mol L⁻¹], w_N = Atomgewicht von N [g Mol⁻¹], f_1 = Faktor zur Umrechnung von ml in L (= 0.001 L ml⁻¹), f_2 = Faktor zur Umrechnung von g in mg (= 1000 mg g⁻¹) $V_{Filtrat}$ = analysiertes Extraktionsvolumen (= 250 ml), $V_{Filtrat}$ = analysiertes Filtratvolumen (= 50 ml), und m_{Boden} = Bodeneinwaage [g]. Für die Ergebnisangabe soll die Konzentration auf 100 g Boden bezogen werden. Bemerkung: f_1 und f_2 gleichen sich numerisch gerade aus.

C. Kalium-Bestimmung

Die Bestimmung des Kalium erfolgt über Messung am Flammenphotometer. Die Filtrate werden unmittelbar unter die Ansaugkapillare des Flammenphotometers gehalten und die Anzeige c_{Lsg} [mg L⁻¹] abgelesen. Zuvor wird das Gerät mit zwei Standards aus der Standardreihe (low/high) auf Funktionstüchtigkeit überprüft (0,5 und 20,00 mg K L⁻¹).

Standardreihe: 0,5 - 1,0 - 2,0 - 4,0 - 6,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 mg K L⁻¹

Wenn die Abweichung zwischen Soll- und Istwert der Standards $> 5\%$ ist, ist eine neue Standardreihe aufzunehmen.

Die Berechnung der Kalium-Konzentration am Boden c_K [mg g^{-1}] erfolgt nach

$$c_K = c_{Lsg} \cdot \frac{V_{Lsg} \cdot f}{m_{Boden}}$$

mit f = Faktor zur Umrechnung von ml in L ($= 0.001 \text{ L ml}^{-1}$), V_{Lsg} = Volumen der Extraktionslösung ($= 250 \text{ ml}$), m_{Boden} = Einwaage Boden ($= 20 \text{ g}$). Für die Ergebnisangabe soll die Konzentration auf 100 g Boden bezogen werden.

3.3 Aufgabe

Es sollen 2 Böden mit 3 unterschiedlichen Lösungen extrahiert und die Ergebnisse interpretiert werden. Stellen Sie die Ergebnisse in der Einheit $\text{mg (100 g Boden)}^{-1}$ für beide Böden in geeigneter Weise (tabellarisch, grafisch) dar. Erklären Sie im Protokoll, warum von Extraktionsmittel zu Extraktionsmittel unterschiedliche relative Veränderungen der extrahierten Nährstoffe auftreten! Welchen Einfluss hat die Art des Bodens darauf? Wie genau sind ihre Ergebnisse? Welche Einflussgrößen verursachen welche Unsicherheit in den Ergebnissen?

Versuch B4: Austauschbare Kationen und Austauschkapazität

Versuchszweck:	Lernziel:	Aufwand:
▪	▪	▪

4.1 Grundlagen

Böden enthalten adsorptiv gebundene Kationen, von denen Ca, Mg, Na, Al und H mengenmäßig bedeutsam sein können. Durch Kontakt der Festsubstanz eines Bodens mit einem Elektrolyten, z.B. beim Perkolieren einer Salzlösung, können adsorbierte Ionen einer Art durch solche einer anderen Art ausgetauscht werden. Sie können dann in der Gleichgewichtslösung bzw. im Perkolat nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden (Kretschmar, 1996). Von bodenkundlichem Interesse sind die Art und Menge sowie die Mengenverhältnisse der austauschbar adsorbierten Kationen, da diese die chemischen und physikalischen Bodeneigenschaften beeinflussen und häufig Aufschluss über die Bodenentwicklung geben. Aus dem Austauschverhalten eines Bodens gegenüber bestimmten Kationen lassen sich außerdem Rückschlüsse auf die Art und den Zustand der Austauscher ziehen. Die wichtigsten Zusammenhänge sollen in zwei Versuchen erarbeitet werden.

Für diese Versuche werden Bodenproben mit einer frischen wässrigen Lösung einer Ionenart, die der Boden anfangs nicht enthält, versehen. Nach kräftigem Schütteln mit der Hand und anschließendem Zentrifugieren wird der Überstand in einem Messkolben aufgefangen. Der Vorgang wird mehrfach wiederholt. Damit kann praktisch vollständiger Austausch herbeigeführt werden. Die hierfür notwendige Menge an Austauschlösung ist ein Erfahrungswert. Das in dem Messkolben aufgefangene Eluat wird bis zur Eichmarke aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Bestimmung der einzelnen Kationenarten geschieht nach Methoden der analytischen Chemie.

4.2 Versuchsdurchführung

4.2.1 Extraktion

Es sollen die durch Ionenaustausch freisetzbaren Mengen an Ca, Mg, K, Na und Al sowie deren Summen, die Kationen-Austauschkapazität, bestimmt werden. Eine 5,00 g-Bodenprobe wird im Zentrifugenbecher mit 25 ml 0,1 M BaCl₂ als Austauschlösung von Hand aufgeschüttelt und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wird in einem 100 ml-Messkolben aufgefangen. Dieser Vorgang wird 3 mal wiederholt. Der Messkolben wird aufgefüllt und homogenisiert. Anschließend werden ca. 10 ml Extraktionslösung durch einen 0,45 µm Zellulose-Nitrat-Membranfilter in ein Autosampler-Probengefäß gedrückt.

Entsorgung: Die Bariumlösungen sind in einer gesonderten Bariumabfallflasche zu sammeln. Sie dürfen nicht in den Abguss gelangen!

4.2.2 Bestimmung von K, Na, Ca, Mg

Die Bestimmung von K, Na, Ca und Mg erfolgt im Atom-Absorptionsspektrometer (AAS). Die Standardreihe steht zur Verfügung.

Berechnung

Der Gehalt eines Elements am Boden, c_{Bd} [mg g^{-1}], errechnet sich aus der Konzentration des Elements in der analysierten Lösung c_{AAS} [mg L^{-1}] unter Berücksichtigung des Volumens der Extraktionslösung V_{ExtrLsg} (= 0,100 L) und der Bodeneinwaage m_{Bd} (= 5,0 g).

$$c_{Bd} = c_{AAS} \frac{V_{\text{ExtrLsg}}}{m_{Bd}} \quad (1)$$

Für die Ermittlung der Austauschkapazität an 100 g Boden müssen die Konzentrationen c_{Bd} in Ladungsmenge pro 100 Gramm umgerechnet werden. Dies erfolgt unter Berücksichtigung der Atomgewichte A_K [g Mol^{-1}], der Wertigkeit der Kationen z_K [-], sowie durch Multiplikation mit einem Faktor $f = 100$ zum Bezug des Ergebnisses auf die Bodenmasse $m_{\text{Bezug}} = 100$ g.

$$c_{\text{charge}} = c_{Bd} \frac{z_K}{A_K} \cdot f \quad (2)$$

mit c_{charge} = Ladungsmenge des Kations am Boden [$\text{mMol}_c (100 \text{ g})^{-1}$].

4.2.3 Bestimmung von Al

Die Bestimmung von Aluminium erfolgt über Titration. 50 ml der Extraktionslösung werden mit einer Vollpipette in einen 250 ml Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 0,02 M NaOH gegen Phenolphthalein als Indikator (Triphenylmethan-Farbstoff, einer der bekanntesten pH-Indikatoren, $\text{pK}_a = 9,2$) bis zum Farbumschlag nach Rosa titriert.

Berechnung

Bei der Titration entspricht die verbrauchte Laugenmenge einer äquivalenten Menge Al. Die Berechnung der durch Aluminium belegten Austauscherladung im Boden [$\text{mMol}_c \text{ g}^{-1}$] erfolgt durch

$$c = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{OH}} \cdot V_{\text{ExtrLsg}}}{V_{\text{TitrLsg}} \cdot m_{Bd}} \quad (3)$$

mit V_{NaOH} [ml] = verbrauchtes Volumen an Lauge, M_{NaOH} = Molarität der Lauge (= 0,02 Mol L⁻¹), V_{ExtrLsg} = Volumen der Extraktionslösung (= 100 ml), V_{TitrLsg} = Volumen der titrierten Lösung (= 50 ml), und m_{Bd} = Bodeneinwaage (= 5,0 g)¹. Multiplikation mit dem Faktor $f = 100$ ergibt den Anteil Ladung von Aluminium an 100 g Boden

$$c_{\text{charge}} = c \cdot f \quad (4)$$

¹ In Gleichung (3) kompensieren sich zwei zusätzlich benötigte Umrechnungsfaktoren von Mol in mMol (=1000) und von mg in g (=0.001).

4.3 Aufgabe

Die Summe aus K, Na, Ca, Mg u. Al entspricht der Austauschkapazität in $\text{mMol}_c (100 \text{ g Boden})^{-1}$. Stellen Sie die Ergebnisse inklusive ihrer Unsicherheiten in geeigneter Form (tabellarisch, grafisch) zusammen. Achten Sie insbesondere auf die saubere Handhabung der Einheiten. Wie genau ist ihre Analyse? Welche Analyseschritte verursachen die größten Unsicherheiten? Entsprechen ihre Ergebnisse den Erwartungen für den Bodentyp?

Literatur

- AG Boden (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. Auflage. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Finck, A. (Hrsg.) (1979): Dünger und Düngung. Grundlagen und Anleitung zur Düngung der Kulturpflanzen. Verlag Chemie, Weinheim, New York.
- Isermeyer (1952): Eine einfache Methode zur Bestimmung der Bodenatmung und der Karbonate im Boden. Z. Pflanzenernaehr. Düngg. Bodenkde. 56, 26-38.
- Kretschmar, R. (1996): Kulturtechnisch-bodenkundliches Praktikum. Ausgewählte Labor- und Feldmethoden. Inst. für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie, Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- LUFA (Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt) Oldenburg (1979): pH-Ziel von Acker- und Grünland (VDLUFA-Richtlinien).
- Peiffer, S. und Pecher, K (1997): Experimentelle aquatische Chemie. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.
- Renger M. und O. Strebel (1982): Berechnungsbedürftigkeit der landwirtschaftlichen Nutzpflanzen in Niedersachsen. Geol. Jb. Reihe F, Heft 13. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- Scheffer/ Schachtschabel (2002): Blume, H.-P., Brümmer, G., Schwertmann, U., Horn, R., Kögel-Knabner, I., Stahr, K., Auerswald, K., Beyer, L., Hartmann, A., Litz, N., Scheinost, A., Stanjek, H. und Welp, G. (Hrsg.), Lehrbuch der Bodenkunde, 15. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Schlichting E., H.-P. Blume und K. Stahr (1995): Bodenkundliches Praktikum. 2. Auflage. Blackwell, Berlin.
- Thun, R., R. Herrmann und E. Knickmann (1955): Die Untersuchung von Böden. Verlag Neumann, Radebeul.