



TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG

Institut für Geoökologie, Abt. Bodenkunde und Bodenphysik

Bodenchemische Untersuchungen zur Puffer und Filterfunktion von Böden

Skript für das Praktikum Bodenchemie

April 2005

Dr. Karsten Schulz

Dipl.-Geoökol. Sascha Iden

Dipl. Ing. Ines Andrä

Prof. Dr. Wolfgang Durner

Schulz, K., S. Iden, I. Andrä und W. Durner (2005): Bodenchemische Untersuchungen zur Puffer und Filterfunktion von Böden. Skript zum Praktikum Bodenchemie. Institut für Geoökologie, Abteilung Bodenkunde und Bodenphysik, TU Braunschweig (unveröffentlicht).

Vorwort

Das Skript zum Bodenchemischen Praktikum im Sommersemester 2005 wurde im Vergleich zu seinem Vorgänger aus dem Jahr 2004 nur äußerst geringfügig verändert. Nachdem Dr. K. Schulz die Abteilung Bodenkunde und Bodenphysik im letzten Sommer verließ, liegt das Praktikum nunmehr u.a. im Verantwortungsbereich seines Nachfolgers. Die Tatsache, dass K. Schulz noch immer als Erstautor dieses Skripts erscheint, ist seiner vorbildlichen Arbeit bei der Neukonzeption der Lehrveranstaltung geschuldet.

Dieses Skript beschreibt einen Eingangsversuch (Versuch 0) sowie vier Laborversuche zur Charakterisierung wichtiger bodenchemischer Prozesse und Bodeneigenschaften. Im Speziellen sollen die Puffereigenschaft des Bodens hinsichtlich Säureeinträgen sowie Wechselwirkungen zwischen Bodenmatrix und gelösten Substanzen untersucht werden, die für die Filterfunktion von Böden beim Eintrag und Transport von Umweltchemikalien bzw. für die Beurteilung der ökologischen Bedeutung von Böden von Bedeutung sind.

Das Praktikum ist Bestandteil der integrierten Lehrveranstaltung „Bodenchemie“ und als experimentelle Ergänzung zur parallel stattfindenden Vorlesung und der dazugehörigen Übung konzipiert. Wir hoffen, dass die Verzahnung von Vorlesung, praktischen Rechenübungen und experimentellen Arbeiten im Labor zu einem vertieften Verständnis bodenchemischer Zusammenhänge beiträgt und die Studierenden in die Lage versetzt, aktuelle und zukünftige, sowohl wissenschaftliche als auch praktische Probleme im Zusammenhang mit dem Umweltmedium Boden kritisch zu beurteilen und zu ihrer Lösung beizutragen. Die Eingliederung der Lehrinhalte in den Themenkomplex „Stofftransport in Böden“ wird in den vertiefenden Lehrveranstaltungen Bodenphysik II und III erfolgen.

Teile dieses Dokumentes sind den Skripten zum Praktikum *Bodenkunde* und dem ehemaligen Praktikum *Bodenkunde 2* (WS 2001) sowie dem Lehrbuch „Experimentelle aquatische Chemie“ (Peiffer und Pecher 1997) entnommen. Weiterhin wurden Vorlagen von Joachim Ingwersen, Alwin Küsters, und Andrea Kern verwendet. Den vorstehend Genannten gilt unser besonderer Dank. Den TeilnehmerInnen der Veranstaltung danken für im Voraus für kritische Anmerkungen und Verbesserungsvorschläge.

Braunschweig, im April 2005,

S. Iden, K. Schulz, I. Andrä und W. Durner

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Inhaltsverzeichnis	III
Organisatorisches	5
Einordnung und Ziele des Praktikums.....	5
Teilnehmer und Teilnahmevoraussetzungen	6
Ablaufplan und Anforderungen	6
Standorte und Beprobung	7
Besondere Hinweise	8
Versuche	9
0 Spektralphotometrische Bestimmung von Brilliant Blue	11
0.1 Versuchsidee.....	11
0.2 Hintergrund.....	11
0.3 Durchführung	14
0.4 Auswertung.....	16
0.5 Literatur	17
1 Pufferungsvermögen von Böden	19
1.1 Versuchsidee.....	19
1.2 Hintergrund.....	19
1.3 Durchführung	21
1.4 Auswertung.....	23
1.5 Literatur	24
2 Adsorption von Brilliant Blue	25
2.1 Versuchsidee.....	25
2.2 Hintergrund.....	25
2.3 Versuchsdurchführung	27
2.4 Auswertung.....	30
3 Adsorptionskinetik von Brilliant Blue	33
3.1 Versuchsidee.....	33
3.2 Hintergrund.....	33

IV

3.3	Versuchsdurchführung	33
3.4	Auswertung	35
4	Potentiometrische Bestimmung des pK_a-Wertes von NH_4^+/NH_3	37
4.1	Versuchs idee	37
4.2	Hintergrund	37
4.3	Durchführung	39
4.4	Auswertung und Fragen	40
5	Literatur	43

Organisatorisches

Einordnung und Ziele des Praktikums

Das Verhalten und der Transport reaktiver Stoffe in Böden ergibt sich aus dem Wechselspiel physikalischer Transportprozesse und (bio-)chemischer Wechselwirkungen. Die bodenkundliche, bodenphysikalische Ausbildung an der TU Braunschweig versucht im Hauptstudium in einer Kaskade von aufeinanderfolgenden Lehrveranstaltungen das Verständnis für die wichtigsten beteiligten Prozesse zu vermitteln. Es sind dies das Verhalten und der Transport von Wasser in Böden (5. Semester, Bodenphysik I), die Wechselwirkungen zwischen Bodenlösung und Bodenmatrix (6. Semester, Bodenchemie), die Formulierung und Modellierung von Transportvorgängen für nichtreaktive Stoffe in Böden (7. Semester, Bodenphysik II), und schließlich die Kopplung der Transportvorgänge mit den chemischen Wechselwirkungen: der reaktive Stofftransport (8. Semester, Bodenphysik III).

Die Idee hinter dem Praktikum Bodenchemie ist, einige der wesentlichen bodenchemischen Prozesse, die für den Transport von Umweltchemikalien durch die (un-)gesättigte Bodenzone von Bedeutung sind, experimentell zu untersuchen und zu quantifizieren. Die Wechselwirkungen von in den Boden eingetragenen Substanzen mit der Bodensubstanz erfolgen in Abhängigkeit vom vorliegenden bodenchemischen Milieu. Dieses wiederum ist durch die chemischen Eigenschaften und die Struktur des Bodenmaterials gegeben.

Neben einer Vielzahl von Reaktionen in Böden, die mittels Gleichgewichtsschemischer Ansätze modellhaft beschrieben werden können, spielen Redoxreaktionen in der ungesättigten Zone eine entscheidende Rolle, regulieren sie doch maßgeblich den pH-Wert des Bodens und somit die Anionen- und Kationenzusammensetzung von Bodenlösung und austauschwirksamen Bodenbestandteilen. Den Wechselwirkungen gelöster Substanzen mit der Bodenmatrix über Austausch- und Sorptionsprozesse kommen für eine Abschätzung und Bewertung potentieller Austragsrisiken eine große Bedeutung zu. Im Praktikum sollen deshalb für zwei verschiedene Oberbodenmaterialien das Pufferungsverhalten gegen Säuren und Basen sowie das Sorptionsverhalten eines organischen Modellstoff (Farbstoff: Brilliant Blue) untersucht und verglichen werden. Ebenfalls wird in einem Versuch mittels potentiometrischer Messketten (Elektroden) die Gleichgewichtskonstante für ein ökologisch relevantes Säure-Basen-Paar ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) ermittelt.

Die Erfahrungen aus den Bodenchemie-Praktika der letzten vier Jahre haben gezeigt, dass es gerade zu Beginn des Praktikums immer wieder große Probleme hinsichtlich grundlegender

Arbeitsweisen und -techniken im Labor auftreten. Dazu gehören unter anderem: Saubere Arbeitsweise im Bereich der Spurenanalytik, Umgang mit verschiedenen Pipetten, Umgang mit Elektroden, Berechnen und Herstellen von Verdünnungsreihen, Erstellen von Eichreihen sowie deren Auswertung (einschl. Fehleranalyse), etc. Auch dieses Jahr wird diesen Aspekten mit einem Eingangsversuch (Versuch 0) besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die saubere und erfolgreiche (testierte) Durchführung dieses Versuchs ist **Voraussetzung für eine weitere Teilnahme** am Praktikum.

Teilnehmer und Teilnahmevoraussetzungen

Das Praktikum „*Bodenchemie*“ stellt nach aktueller Prüfungsordnung eine Pflichtveranstaltung im Studium der Geoökologie dar und ist Teil einer dreistündigen Veranstaltung, die aus jeweils einstündiger Vorlesung, Übung und Praktikum zusammengesetzt ist. Die Inhalte dieser Veranstaltung werden mit denen der Veranstaltung „*Bodenphysik I*“ in einer gemeinsamen TPL-Klausur geprüft. Diese Klausur findet in jedem Semester einmal statt. Der Termin wird in Absprache mit den Studentinnen und Studenten festgelegt.

Voraussetzung zur Teilnahme ist die *Immatrikulation* im Studienfach Geoökologie an der TU Braunschweig. Mögliche Schäden an Geräten etc. durch Studierende müssen durch die Verursacher getragen werden; der Abschluss einer *Laborversicherung* wird deshalb empfohlen.

Eine *Sicherheitsbelehrung* für die Arbeiten im Labor wird *einmalig* durch Prof. Dr. Nieder zum ersten Praktikumstermin am Mittwoch, den 20.04.05 um 13:00 Uhr durchgeführt. Die Teilnahme an der Sicherheitsbelehrung ist Pflicht und muss durch Unterschrift bestätigt werden. Auch für die übrigen Praktikumstermine besteht Anwesenheitspflicht.

Ablaufplan und Anforderungen

Das Praktikum soll insgesamt etwa ein Drittel einer dreistündigen Lehrveranstaltung einnehmen. Als Praktikumstermin ist der Mittwoch Nachmittag von 13:00 bis ca. 16:00 Uhr vorgesehen. Die aktuellen Termine und Gruppeneinteilungen werden in der Vorbesprechung abgestimmt und werden dann auf der Webseite zur Veranstaltung gelistet (www.soil.tu-bs.de/lehre/Bodenchemie/SS_2005/).

Jede Gruppe hat für jeden ihrer Versuche ein Protokoll anzufertigen in dem die wesentlichen Arbeitsschritte, die aufgetretenen Probleme, die gemessenen Rohdaten (!), sowie alle Auswertungsschritte und Ergebnisse nachvollziehbar dargestellt werden. Dazu gehört auch

eine Bereitstellung der Daten (Rohdaten plus Auswertung) in einem EXCEL-Arbeitsblatt. Halten Sie das Protokoll so knapp wie möglich und versuchen Sie bitte nicht, Abschnitte aus den Versuchsbeschreibungen zu rezitieren. Beachten Sie bitte auch die Fragen zur Auswertung für jeden Versuch. Hinweise zur Protokollerstellung stehen in einem Leitfaden auf unseren Web-Seiten (<http://www.soil.tu-bs.de/lehre/Skripte/2003.LeitfadenProtokollerstellung.pdf>). **Abgabetermin für das Protokoll und die EXCEL-Arbeitsblätter ist jeweils 1 Woche nach der vollständigen Durchführung des Versuchs.**

Die Versuche sollen in einem Symposium am Ende des Semesters durch die Gruppen in vergleichender Weise vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert werden. Die Termine hierzu werden ebenfalls in der Vorbesprechung abgestimmt und sind ab diesem Zeitpunkt auf der Web-Seite einsehbar.

Die erfolgreiche Teilnahme am Praktikum besteht aus einer aktiven Teilnahme an den Versuchen, der Abgabe von Protokollen und Arbeitsblättern durch jede Gruppe und der vergleichenden Präsentation der Ergebnisse eines Versuches (plus Abgabe der Powerpoint-Version und dazugehörige EXCEL-Arbeitsblätter).

Standorte und Beprobung

Das Bodenmaterial für die Versuche stammt von zwei Standorten, die gleichzeitig auch das Bodenmaterial für das im Sommersemester stattfindende Praktikum „Bodenkunde 1“ (Viertes Semester Geoökologie) liefern:

1. Standort 1: A_h-Horizont eines Podsols, Heide bei Vollbüttel (Nähe Gifhorn)
2. Standort 2: A_p-Horizont einer Parabraunerde, Groß Gleidingen

Für beide Standorte werden jeweils nur die Oberböden im Praktikum untersucht. Die Beprobung erfolgt im Rahmen der Vorarbeiten des Praktikums „Bodenkunde 1“. Für einzelne Daten, die für die Auswertungen von Belang sind, kann auf die Ergebnisse der simultan stattfindenden Lehrveranstaltung unter Angabe der Quelle zurückgegriffen werden.

Besondere Hinweise

Organisation in Gruppen

Die TeilnehmerInnen organisieren sich in 3er Gruppen.

Kleidung

Zum Praktikum ist das Tragen eines Laborkittels, geschlossener Schuhe, ggf. Schutzhandschuhe und einer Schutzbrille verpflichtend. Die letztgenannten Teile werden gestellt.

Kommunikation

Die Kommunikation zwischen Praktikumsleitung und den Teilnehmern wird in der Regel über den direkten Kontakt während der Vorlesungs- und Übungsveranstaltung erfolgen. Zusätzlich wurde, wie bereits erwähnt, eine Webseite für die Veranstaltung (www.soil.tu-bs.de/lehre/Bodenchemie/SS_2005/) eingerichtet, auf der wesentliche Punkte (Termine, Inhalte, Dokumente) nachzulesen sind. Eine Emailliste wird ebenfalls zu Beginn der Vorlesung erstellt werden, über die auch kurzfristige Ankündigungen weitergeleitet werden können. Es wird davon ausgegangen, dass Emails regelmäßig geprüft werden und ein Zugang zum WWW für alle TeilnehmerInnen unproblematisch ist.

Last but not Least

Selbstverständlich versuchen die betreuenden Lehrpersonen, Ihnen während des Praktikums die bestmögliche Unterstützung zukommen zu lassen. Wir bitten Sie im Gegenzug, Ihre Arbeit ernst zu nehmen und auf diese Weise zum Gelingen der Veranstaltung beizutragen. Ihre Hinweise für die Verbesserung des Praktikums sind uns sehr willkommen und werden zu Verbesserungen für nachfolgende Jahrgänge führen.

Versuche

0 Spektralphotometrische Bestimmung von Brilliant Blue

0.1 Versuchsidee

Im Rahmen dieses Vorversuchs sollen einfache Techniken, wie das Erstellen einer Verdünnungsreihe, der Umgang mit Pipetten, sowie die Berechnung von Bestimmungsgrenzen und die Abschätzung von Konfidenzbereichen für die Messung erlernt werden.

Hierzu sollen über spektralphotometrische Messung die Konzentration von Brilliant Blue (BB) in 3 Proben ermittelt werden. BB absorbiert elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 630 nm und kann deshalb am Photometer über das Lambert-Beersche-Gesetz quantifiziert werden.

Die drei Proben sowie eine Stammlösung werden von der Praktikumsleitung gestellt. Aus der Stammlösung müssen zunächst über eine Reihe von Verdünnungsschritten Eichlösungen hergestellt werden, mit deren Hilfe eine Eichreihe am Photometer aufgenommen wird. Hierbei ist auf die Einhaltung des linearen Messbereich des Photometers zu achten.

Aus der Eichreihe werden die Konzentrationen von BB in den drei Proben bestimmt sowie deren Bestimmungsfehler abgeschätzt. Liegen die tatsächlichen (aber nur der Praktikumsleitung bekannten) Konzentrationen innerhalb der (korrekt!) berechneten Konfidenzintervalle, gilt der Versuch als erfolgreich abgeschlossen.

0.2 Hintergrund

0.2.1 Herstellung von Verdünnungen

Um die Verdünnungen für eine Eichreihe herzustellen, muss man einen Kompromiss zwischen zwei Arten von Fehlermöglichkeiten schließen:

- Fehler durch Ablese- und Dosierungsungenauigkeiten bei kleinvolumigen Glasgeräten;
- Fehlerfortpflanzung durch zu viele Verdünnungsstufen.

Die genauesten Verdünnungen erreicht man mit möglichst wenig Verdünnungsschritten, aber ausreichend großen Volumina der Dosiergeräte. Als Verdünnungsgefäße werden im allg. Messkolben, als Dosiergeräte Pipetten verschiedener Ausführung verwendet. Bei den Pipetten ist zu unterscheiden, ob sie auslaufgeeicht sind oder nicht.

Die eigentlichen Eichkonzentrationen sollten höchstens von einer Zwischenverdünnung hergestellt werden, um unterschiedliche Fehlerfortpflanzungen zu vermeiden. Besser ist die Herstellung direkt aus einer Stammlösung unter Verwendung von Mikroliterpipetten.

Beispiel:

Ausgangsstandard: Stammlösung $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

Verdünnungsschritt: 1.0 ml der Stammlösung auf 100.0 ml $\Rightarrow 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Zwischenverdünnung	Eichkonzentrationen	Verdünnung (z.B.)
$10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	10 auf 100
	$5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	5 auf 100
	$2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	2 auf 100
	$1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	1 auf 100
	$5.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	0.5 auf 100

Vor dem Versuch ist also zu berücksichtigen wie die gewünschten Endkonzentrationen der Eichreihe sind, und welche Ausgangslösung zur Verfügung steht!

0.2.2 Die Standardadditionsmethode

Das Standardadditionsverfahren wird angewandt, wenn zu erwarten ist, dass die Matrix einer Probe, d.h. deren chemische Zusammensetzung, das zu detektierende Signal beeinflusst. So kann z.B. die Extinktion eines Farbkomplexes in einer realen Probe durch Inhaltsstoffe mit beeinflusst werden, die in den in deionisiertem, destillierten oder ultrafiltrierten Wasser angesetzten Standards für die Eichkurven fehlen.

Um den Einfluss der Matrix auf das Analysensignal zu minimieren, führt man eine

Kalibrierung in der Analysenprobe durch. Dazu gibt man Aliquots (das sind wohldefinierte Teilmengen bzw. Teilvolumina) einer Standardlösung zu einer Wasserprobe, die aber bereits eine unbekannte Konzentration der zu untersuchenden Substanz enthält. Die Konzentration der Wasserprobe wird zunächst aus der Absorption entsprechend ihrer Lage in der unter 0.2.1 beschriebenen Eichreihe/-funktion abgeschätzt. Zu der Probe müssen dann mit Hilfe einer Mikroliterpipette jeweils soviel Stammlösung hinzugegeben werden, dass sich in der Probe eine Konzentration von ca. +25 %, +50 %, +75 % bzw. +100 % der geschätzten Konzentration ergeben. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der lineare Messbereich des Photometers nicht überschritten wird (ggf. ist die Probe zu verdünnen).

Beispiel:

Der Schätzwert für die Konzentration von BB sei: $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,
dann errechnen sich die zugehörigen Additionskonzentrationen als:

$$c_{\text{Add},1} = 0.25 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 0.75 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{Add},2} = 0.50 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 1.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{Add},3} = 0.75 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 2.25 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{Add},4} = 1.00 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 3.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Bei einem Ausgangsstandard von 0.01 mol L^{-1} BB und einem Probenvolumen von jeweils 40 mL ergeben sich nachfolgende Volumina, die zu der Probe jeweils hinzugegeben werden müssten.

$$\text{Zugabe von } (0.04 \text{ L} \cdot 0.75 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}) / 0.01 \text{ mol L}^{-1} = 30 \mu\text{L}$$

$$\text{Zugabe von } (0.04 \text{ L} \cdot 1.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}) / 0.01 \text{ mol L}^{-1} = 60 \mu\text{L}$$

$$\text{Zugabe von } (0.04 \text{ L} \cdot 2.25 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}) / 0.01 \text{ mol L}^{-1} = 90 \mu\text{L}$$

$$\text{Zugabe von } (0.04 \text{ L} \cdot 3.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}) / 0.01 \text{ mol L}^{-1} = 120 \mu\text{L}$$

Achten Sie bitte darauf, dass die zugegebenen Mengen sehr klein sind, so dass sie im Verhältnis zum vorgegebenen Volumen vernachlässigt werden können. Achten Sie ebenfalls darauf, dass sie durch die Addition der Konzentrationen nicht den linearen Messbereich des Photometers verlassen.

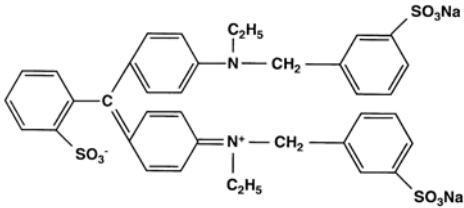
Bei der Auswertung trägt man die gemessene Extinktion gegen die zugesetzte Konzentration auf und ermittelt die Regressionsgerade. Für die Absorption der Wasserprobe, zu der nicht zugesetzt wurde, wird somit der Konzentrationswert 0 aufgetragen. Dieses Datenpaar wird bei der Berechnung berücksichtigt. Die Konzentration in der Probe ergibt sich als Absolutwert des Schnittpunktes der Regressionsgeraden mit der x-Achse.

0.2.3 Brilliant Blue

Bei BB handelt es sich um einen blauen Lebensmittelfarbstoff, der von uns stellvertretend für viele Umweltchemikalien im Praktikum verwendet wird. BB ist nicht toxisch und daher relativ problemlos zu entsorgen (lediglich eine deutliche Färbung des Abwassers ist zu vermeiden!) und schon in relativ niedrigen Konzentrationen sehr gut sichtbar und am Photometer zu detektieren. Aus diesem Grund wird es auch gerne bei Stofftransportuntersuchungen im Freiland zur Verdeutlichung von Fließpfaden verwendet.

BB zeigt in Böden eine im allgemeinen nur wenig ausgeprägte Sorption, die durch den pH-Wert des Bodens, den Gehalt an organischer Substanz, und durch die Zusammensetzung der Bodenlösung beeinflusst wird. Einige wichtige Stoffeigenschaften sind in Tabelle 1 gelistet.

Tab. 1: Stoffeigenschaften von Brilliant Blue

Name:	Brilliant Blue FCF, C.I. Acid Blue 9 (non-food grade), C.I. Food Blue 2, FD&C Blue No. 1; diverse Handelsnamen
Molekülformel:	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9 \cdot S_3$
Strukturformel:	
Molmasse:	$792.85 \text{ g mol}^{-1}$
pK _a :	5.83; 6.58
K _{OW} :	$<10^{-4}$
Wasserlöslichkeit:	200 g L^{-1} (2°, 25°, 60°)

0.3 Durchführung

0.3.1 Erstellung einer Eichgeraden und Bestimmung der BB-Konzentrationen

Erlenmeyerkolben (250ml) mit den Proben 1-3 und der Stammlösung mit einer

Konzentration von $c(\text{BB}) = 1000 \text{ mg/l}$ werden zu Beginn des Praktikums bereitgestellt.

Erstellen sie eine Eichreihe für BB im Konzentrationsbereich von 0.2 bis 50 mg/l mit 12 Stützstellen, einschl. eines Blindwerts. Verwenden Sie hierzu 100 ml Messkolben, in die Sie BB aus der Stammlösung bzw. einer Zwischenverdünnung vorgeben und mit Aqua bidest. auffüllen. Bestimmen Sie zunächst in Anlehnung an 0.2.1 geeignete Konzentrationsschritte und berechnen Sie die notwendigen Volumina für die Zugabe an Stammlösung bzw. Zwischenverdünnung. **Dieser Arbeitsschritt sollte schon vor Beginn des Praktikums als Hausaufgabe durchgeführt werden und zu Beginn mit der Praktikumsleitung abgesprochen werden!!**

c(BB) in mg/l	Zugabe Stammlösung bzw . Zwischenverdünnung BB (= _____ mg/l BB) in μl
Blindwert	

Bestimmen Sie anschließend die Extinktionen der Eichreihe am Photometer und visualisieren Sie die resultierende Eichgerade. Bestimmen Sie daraus (zunächst grob abgeschätzt) den linearen Messbereich des Photometers. Bestimmen Sie dann die Extinktionen für die Proben, wobei jede Probe in mindestens dreifacher Wiederholung gemessen werden soll. Beachten Sie hierbei den zuvor abgeschätzten linearen Messbereich und verdünnen gegebenenfalls die Proben.

0.3.2 Bestimmung der Konzentration von BB mit der Standardadditionsmethode

Zur Bestimmung der BB-Konzentration in Probe 2 soll zusätzlich die Standardadditionsmethode, so wie in 0.2.2 beschrieben, angewendet werden. Ausgehend von der in 0.3.1 bestimmten Konzentration in Probe 2 müssen zunächst die zugehörigen Additionskonzentration und Volumina bestimmt bzw. errechnet werden. Tragen Sie diese bitte in die Tabelle unten ein und sprechen sie mit der Praktikumsleitung ab.

$c(\text{BB})$ in Probe 2 aus 0.3.1 : _____ mg/l.

$c(\text{BB})$ der Stammlösung bzw. der Zwischenverdünnung: _____ mg/l.

% Addition	C_{Add}	Zugabevolumen in μl
25%		
50%		
75%		
100%		

Füllen Sie anschließend jeweils 40 ml Probenlösung in Messbecher und geben die entsprechenden Mengen an Stammlösungen bzw. Zwischenverdünnung hinzu. Die Extinktionen für die Probe und 4 Additionslösungen werden anschließend wieder am Photometer bestimmt und graphisch dargestellt.

0.3.3 Materialien:

5 x 250ml Messkolben für Proben, Stammlösung und Zwischenverdünnung

12 x 100 ml Messkolben für Eichlösungen

8 x 100 ml Messbecher

Vollpipetten unterschiedlicher Größen

verstellbare Mikroliterpipetten

Photometer

0.4 Auswertung

0.4.1 Eichgerade

- Stellen sie die gemessenen Extinktionen der Eichreihe und die resultierende Eichgerade graphisch dar.
- Überprüfen Sie die Linearität der Eichgeraden – verwenden Sie hierzu einen Test auf Linearität, der im Statistik 1 Skript von W. Durner in Kapitel 7 beschrieben ist. Das Skript ist über die Web-Seiten der Abteilung Bodenkunde unter www.soil.tu-bs.de/mitarbeiter/durner/lehre/statistik/statistik99.pdf verfügbar. Im Falle signifikanter Nichtlinearität reduzieren sie bitte den Messbereich und testen erneut. Geben Sie abschließend den linearen Messbereich an.
- Bestimmen Sie aus der Eichgeraden die Konzentrationen an BB in den Proben 1-3

- Bestimmen Sie die 95% Konfidenzintervalle für die Messungen. Hierzu sei wiederum auf Kapitel 7 des oben genannten Skriptes verwiesen.

0.4.2 Additionsverfahren

- Stellen sie die gemessenen Extinktionen und die resultierende Eichgerade graphisch dar.
- Bestimmen Sie die Konzentration von BB in Probe 2 und das zugehörige 95% Konfidenzintervall (siehe oben). Stimmen die Konzentrationen, die über verschiedene Verfahren bestimmt worden sind, überein – überschneiden sich die Konfidenzbereiche?

0.5 Literatur

Durner, W. (1999), Einführung in die Statistik. Skript, Universität Bayreuth. (<http://www.soil.tu-bs.de/mitarbeiter/durner/lehre/statistik/statistik99.pdf>)

Peiffer, S. und Pecher, K (1997): Experimentelle aquatische Chemie. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.

Scheffer/Schachtschabel (1992): Schachtschabel,P., Blume, H.-P., Brümmner, G., Hartge, K.-H., Schwertmann, U. (Hrsg), Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Auflage. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart. Kapitel XII: Bodenacidität.

1 Pufferungsvermögen von Böden

1.1 Versuchsidee

Mit diesem Versuch wollen wir testen, wie sehr die untersuchten Böden in der Lage sind, atmosphärische bzw. bodeninterne Säureinträge abzupuffern. Interessant ist hierbei die Unterscheidung des Verhaltens der reinen Bodenlösung vom Verhalten der Bodenlösung in Kontakt mit dem Boden. Die Frage der Versauerung und der Versauerungsgeschwindigkeit wird immer wieder diskutiert im Zusammenhang mit mittel- und langfristigen Vorhersagen des Verhaltens von Schwermetallen in Böden. Die umgekehrte Frage - die Basenpufferungskapazität - stellt sich beim Aufkalken von Böden: Wie viel Kalk wird für eine pH-Erhöhung benötigt, und wie nachhaltig dürfte eine solche Kalkung sein? (vgl. Versuch aus dem Grundpraktikum).

Ein Nebenaspekt dieses Versuchs ist die durchaus ungewöhnliche Gewinnung von Bodenlösung, die den in situ Zustand möglichst gut annähern soll.

1.2 Hintergrund¹

Böden verfügen über eine unterschiedliche Kapazität, Säuren zu neutralisieren. Diese Fähigkeit wird als Säureneutralisationskapazität (SNK) bezeichnet. Die Fähigkeit, Basen zu neutralisieren wird entsprechend als Basenneutralisationskapazität (BNK) bezeichnet. SNK und BNK sind ein quantitativer Ausdruck für die Pufferkapazität von Böden und hängen vom Vorkommen verschiedener Puffersubstanzen des Bodens gegenüber Säuren und Basen ab.

Im Verlauf der Bodenentwicklung in humiden Klimaten nimmt die SNK durch die ständige Zufuhr von Protonen allmählich ab. Gleichzeitig verlieren die Böden Metallkationen (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} u.a.), die durch Protonen ersetzt werden. Die hierbei gebildeten Säuregruppen (z. B. COOH) und Säuren (z.B. Al^{3+}) können durch Zufuhr von Basen (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) in teilweiser Umkehrung der Versauerungsreaktionen wieder neutralisiert (deprotoniert) werden: Mit zunehmender Versauerung, d. h. Verlust von SNK, baut sich also BNK auf. Nach ihr bemisst sich

¹ Aus Scheffer/Schachtschabel (1992), Kap. XII: Bodenacidität, leicht verändert.

zum Beispiel die Menge an Kalk, die notwendig ist, um die bei der Versauerung gebildete Bodenacidität zu neutralisieren und so den pH-Wert anzuheben (*Kalkbedarf*).

Da in industrialisierten Gesellschaften den Böden in den letzten 100 Jahren verstärkt H-Ionen über die Atmosphäre zugeführt wurden, ist ihre noch vorhandene SNK von großer Wichtigkeit für ihre Säurebelastbarkeit. Die SNK eines Bodens ist gleich der Gesamtheit aller Metallkationen, die durch Anionen schwacher Säuren oder schwach saurer funktioneller Gruppen gebunden sind. Sie ist also identisch mit der Gesamtheit der nicht protonierten Puffersubstanzen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Puffersubstanzen variiert in weiten Grenzen. Lässt man einen Boden im Labor mit Säure oder Base reagieren (Titration), so erfasst man lediglich die schnellreagierenden Anteile der SNK (unterhalb des Ausgangs-pH) bzw. BNK (oberhalb des Ausgangs-pH).

Solche Titrationskurven sind für 3 Böden in Abb. 1 dargestellt. Es handelt sich um 3 stark saure bis extrem stark saure Böden mit wechselndem Gehalt an Ton und Huminstoffen. Auf letztere lassen sich die Unterschiede in Höhe und Art der Pufferung zurückführen. Der huminstoffreiche Oh-Horizont (27,2% Gesamtkohlenstoff) hat eine sehr viel höhere Pufferkapazität (ausgedrückt in mval pro kg und pH-Einheit) als die beiden Mineralbodenhorizonte. (Man beachte die verschiedenen Maßstäbe der Abszissen.)

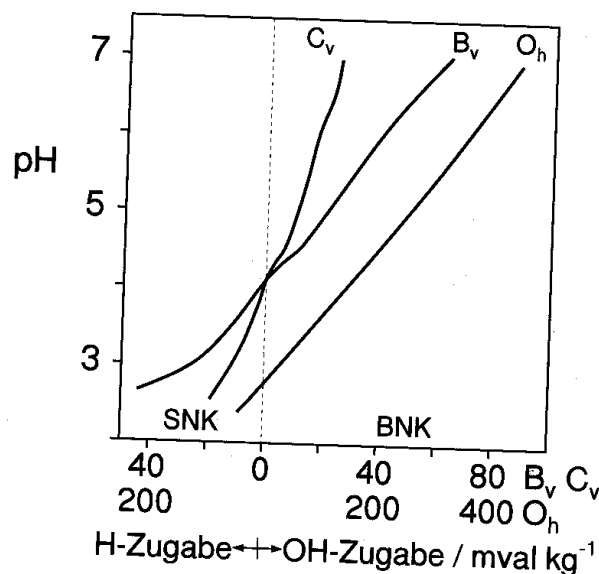
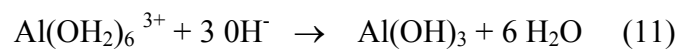


Abb. 1: Pufferkurven eines O_h (47 % org. Subst.)- und eines B_v (22 % Ton)-Horizontes einer Podsol-Braunerde aus Phyllitschutt und eines C_v (16 % Ton) einer Podsol-Braunerde aus Granitschutt aus dem Fichtelgebirge (aus Scheffer/Schachtschabel, 1998).

Von den beiden Mineralbodenhorizonten wiederum puffert der tonreichere B_v-Horizont (22% Ton) stärker als der tonärmere C_v-Horizont (16% Ton).

Die unterschiedliche Art der Pufferung äußert sich in der Form der Titrationskurve: die Kurve des O_h-Horizontes ist nahezu linear, ein Zeichen dafür, dass die Pufferkapazität in dem weiten pH-Bereich von 2.5 bis 7 nahezu konstant ist. Da die Pufferung hier im wesentlichen durch funktionelle Gruppen an Huminstoffen bewirkt wird, zeigt dies, dass die Säurestärke dieser Gruppen offenbar nahezu gleichmäßig über den ganzen pH-Bereich verteilt ist. Die Titrationskurven des huminstoffärmeren B_v- und C_v-Horizonts zeigen dagegen Wendepunkte: sie haben zwischen pH 4 und 5 eine etwas höhere Pufferkapazität als darüber und darunter. Diese Pufferung ist auf austauschbares Al zurückzuführen. Da die Titration in 0,1 M KCl erfolgte, wurde Aluminium ausgetauscht und nach



Base verbraucht. Bei pH-Werten über 5 werden dann Protonen variabler Ladungen neutralisiert. Der H⁺-Verbrauch im stark bis extrem sauren Bereich, d. h. unterhalb des Ausgangs-pH der drei Böden (SNK) ist wohl durch Protonierung von Al-Hydroxiden und Tonmineralen zu erklären.

Aus den Titrationskurven lässt sich auch die Kalkmenge entnehmen, die ein saurer Boden benötigt, um seinen pH-Wert um einen bestimmten Betrag zu erhöhen. Dieser sog. *Kalkbedarf*, eine auf die Base CaO oder CaCO₃ bezogene BNK, lässt sich dagegen nicht aus dem pH-Wert des Bodens ableiten, da dieser nur einen Teil der Gesamtacidität erfasst. So haben die beiden Mineralbodenhorizonte in Abb. 1 zwar etwa den gleichen pH-Wert (~ 4), der tonreichere B_v-Horizont hatte jedoch im ganzen Bereich oberhalb 4 einen etwa doppelt so hohen Kalkbedarf wie der tonärmere C_v-Horizont. Einen noch höheren Kalkbedarf hätte der O_h-Horizont. Daher würde der pH-Wert bei Oberflächenkalkung stark versauerter Waldböden nur sehr wenig ansteigen.

1.3 Durchführung

Im Versuch sollen Sie an möglichst natürlicher Bodenlösung, sowie an Bodenlösung in Kontakt mit Boden die SNK und BNK bestimmen. Verwenden sie hierzu eine Bodenprobe „ihres“ Standortes (wird bereitgestellt).

Die Schritte der Versuchsdurchführung sind

1. Einwiegen von zweimal 10 g feldfrischem Boden
2. Gewinnung von ca. 250 ml Bodenlösung aus einer Bodensäule „ihres“ Bodens
3. Titrations (2 x Säuretitration an Bodenlösung und Bodensuspension, 2 x Basetitration an Bodenlösung und Bodensuspension)

1.3.1 Geräte:

250 ml Erlenmeyer-Kolben

50 ml Vollpipette

Dosimat und Titriergefäß

Magnetrührer + Rührkern

Titrierlösungen 1M, 0.1M bzw. 0.01M HCl und
1M, 0.1M bzw. 0.01 M NaOH

pH Meter + pH-Elektrode

Leitfähigkeitsmessgerät + Messzelle

Waage, Trockenschrank, Aludosen



1.3.2 Gewinnung von Bodenlösung

Eine ungestörte Bodensäule von 1000 cm³ Volumen wurde im Vorfeld mit dest. Wasser durch Aufsättigung bis auf Laborkapazität aufgesättigt und in diesem Status zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenmatrix und Bodenlösung eine Woche bei 4°C gelagert.

Zu Beginn des Praktikums wird die Säule auf ein Drahtsieb gestellt und von oben mit 250 ml dest. Wasser dergestalt beaufschlagt, dass kein Überstau auftritt. Als Folge werden ca. 250 ml Bodenlösung aus der Säule verdrängt und laufen aus. Diese Lösung wird in einem 250 ml Erlenmeyerkolben aufgefangen.

An der Bodenlösung wird die elektrischen Leitfähigkeit und der pH-Wert bestimmt.

1.3.3 Bestimmung des Säurebindungsvermögens (SNK, Alkalinität) durch Titration

100 ml Bodenlösung werden mit einer Vollpipette in einen 250 ml Erlenmeyer-Kolben pipettiert, auf einen Magnetrührer gestellt, und dort durch Zugabe von 0.1M

HCl (bei schwach gepufferten Systemen evtl. mit 0.01 M HCl) unter Rühren bis auf einen Endpunkt von pH 2.5 mit einem Dosimaten titriert. Der pH wird laufend durch eine pH-Elektrode gemessen, der Wert nach Einstellung eines lokalen Gleichgewichtes (ca. 20s-1min) notiert. Der Lösungs-pH wird gegen die zugegebene Menge an H^+ (in mval/l Bodenlösung) aufgetragen.

Der Versuch wird mit einer Bodensuspension wiederholt. Hierzu werden 10g feldfrischer Boden mit 100 ml dest. Wasser in einen 250 ml Titrationsgefäß gefüllt. Die Titration erfolgt analog zur Titration der reinen Bodenlösung. Der Lösungs-pH wird gegen die zugegebene Menge an H^+ (in mval/kg TG Boden) aufgetragen (vgl. Abb. 1). Das Trockengewicht (TG) des eingewogenen Bodens wird durch Trocknung eines Aliquots des feldfrischen Bodens (24 h im Trockenschrank bei 105°C) ermittelt. Hierzu werden in dreifacher Wiederholung etwa 50g feldfeuchter Boden in eine Alu-Dose eingewogen und über Nacht im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Nach Abkühlung der Probe wird zurückgewogen.

1.3.4 Bestimmung der Basenneutralisationskapazität (BNK, Acidität) durch Titration

Die Versuche werden analog zur Bestimmung der SNK für die reine Bodenlösung und eine Bodensuspension durchgeführt. Titriert wird mit NaOH (Konzentration je nach Boden) bis zu einem Endpunkt von pH 9.0.

Der pH wird gegen die zugegebene Menge an OH^- (für die reine Bodenlösung in mval/l, für die Suspension in mval/kg) aufgetragen (vgl. Abb. 1).

1.4 Auswertung

Folgende Aufgaben bzw. Fragen gehören zur Auswertungen die jede Gruppe individuell durchführen muss, als Excel-Arbeitsblätter bereitstellen und 1 Woche nach Versuchsende abgeben muss.

- Tragen Sie die Pufferkurven für ihren Boden (Abszisse: Säure- bzw. Basenzugabe in mval/kg trockenen Boden) bzw. ihre Bodenlösung (Abszisse: Säure- bzw. Basenzugabe in mval/l) in einer Grafik auf.
- Errechnen Sie für ihren Boden die Pufferung des Bodens bei Feldkapazität (Schätzen des Wassergehalts bei Feldkapazität für die entsprechende Bodenart; addieren der Pufferwirkung von Boden und Bodenlösung). Tragen Sie die Pufferungskurven für den Bodenlösungsanteil, den Bodenmatrixanteil, und den Gesamtboden bezogen auf

das Bodenvolumen auf (mval/l Boden).

- Bestehen signifikante Unterschiede im Verlauf der Titrationskurven für reine Bodenlösung und Bodensuspension?

Zusätzliche Fragen für die „Präsentationsgruppe:

- Wie groß ist die Säureneutralisierungskapazität der einzelnen Bodenlösungen im Vergleich zwischen den Böden. Rechnen Sie diese Kapazität auf den Freilandstandort um: Wie groß ist die SNK des Oberbodens, wenn sie allein aus der Bodenlösung stammt (Oberbodenmächtigkeiten: Braunerde, Podsol)?
- Wie groß ist im Vergleich dazu die SNK des Bodens?
- Wie groß sind die Pufferungsanteile, die auf die Bodenlösung, wie groß die Anteile, die auf die Bodenmatrix zurückgehen (%-Angaben)?
- Ist ein direkter Bezug zwischen dem Ausgangs-pH der Bodenlösung und der SNK bzw. BNK herzustellen?
- Bestehen signifikante Unterschiede zwischen dem Boden-pH aus dem Schüttelversuch (Boku1-Praktikum kontaktieren!) und dem pH der durch Elution der Bodensäule gewonnenen Bodenlösung?
- Versuchen Sie, die obigen Fragen analog für die Basenneutralisierungskapazität zu beantworten.
- Wo sehen Sie die größten Probleme bei dem Versuch, in-situ Bodenlösung im Labor durch die Perkolationslösung der Säule nachzustellen?

1.5 Literatur

Scheffer/Schachtschabel (1992): Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.-H., Schwertmann, U. (Hrsg), Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Auflage. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart. Kapitel XII: Bodenacidität.

2 Adsorption von Brilliant Blue

2.1 Versuchsidee

In diesem Versuch wollen wir eine Frage klären, die für das Verhalten und den Transport jeder gelösten Substanz im Boden von ganz grundlegender Bedeutung ist: Wie stark wird ein gelöster Stoff vom Boden sorbiert, d.h., wie groß ist für einen reaktiven Stoff das Konzentrationsverhältnis zwischen gelöster und sorbierter Phase? Hängt das Konzentrationsverhältnis von dem Konzentrationsniveau ab (Nichtlinearität der Sorptionsisotherme)? Als Nebeneffekt untersuchen wir noch die wichtige Frage: Hängt das Konzentrationsverhältnis auch von dem im Versuch eingesetzten Mengenverhältnis Wasser:Boden ab? Und schließlich: Können wir das Konzentrationsverhältnis mit anderen bodenchemischen Parametern, z.B. dem pH-Wert oder dem Gehalt an organischer Substanz korrelieren?

Zur Klärung dieser Fragen verwenden wir nicht einen Schadstoff, sondern wie in Versuch 0 „Brilliant Blue“ (BB), einen blauen Lebensmittelfarbstoff, der oft im Freiland zur Markierung von Fließbahnen eingesetzt wird. Brilliant Blue vereinigt eine Reihe von Vorteilen für unsere Zwecke: es ist ungiftig, optisch leicht zu erkennen, relativ mobil (d.h., als anionischer Farbstoff nur schwach sorbierend), und analytisch über Photometrie leicht und kostengünstig nachzuweisen.

2.2 Hintergrund

Viele Stoffe adsorbieren an der Festphase des Bodens und werden deshalb nur mit Verzögerung transportiert (Retardation). Dabei stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der Lösungsphase und der Festphase ein. Das Verhältnis zwischen der adsorbierten Konzentration S und der Lösungskonzentration C wird durch *Adsorptionsisothermen* beschrieben. Die Adsorptionsisotherme wird durch Batch-Versuche (Schüttelversuche) bestimmt: eine definierte Menge Boden wird mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration geschüttelt; nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichts wird die Restkonzentration in der Lösung bestimmt. Die Differenz wird auf die Adsorption an die Bodenfestphase zurückgeführt (dazu muss der Abbau der Substanz während des Versuchs ausgeschlossen sein). Um das

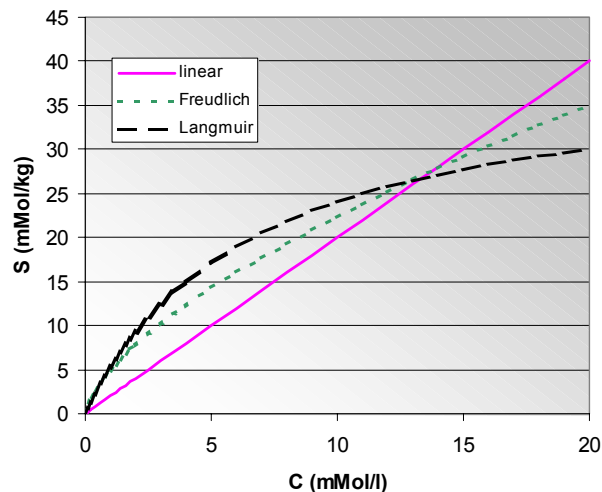


Abb. 2: Lineare, Freundlich- und Langmuir-Verteilungsisothermen im Vergleich. Die Parameter der dargestellten Kurven sind: $S_{\max} = 40$ mmol/kg, $k_p = 2$ g/cm³, $k_F = 5$ g/cm³, $k_L = 0.15$ g/cm³, $n = 0.65$.

Ergebnis der Schüttelversuche in mathematischer Form auszudrücken (und weiterzuverwenden), wird an die Daten eine Funktion angepasst.

Als wichtigste Funktionen gelten drei Beziehungen (Abb. 2):

1. die *lineare* Sorptionsisotherme $S = k_p C$
2. die nichtlineare *Freundlich-Isotherme* $S = k_F \cdot C^n$
3. die nichtlineare *Langmuir-Isotherme*. Die Langmuir-Isotherme nähert sich – im Gegensatz zur Freundlich-Isotherme – asymptotisch einem Maximalwert S_{\max} .

$$S = S_{\max} \cdot \frac{k_L \cdot C}{1 + k_L \cdot C}$$

mit	C	(μ Mol/l)	Konzentration in Lösung
	S	(μ Mol/kg)	Konzentration an der Bodenmatrix
	S_{\max}	(μ Mol/kg)	Maximalkonzentration an der Bodenmatrix
	k_p	(kg/l)	linearer Verteilungskoeffizient
	k_F	(kg/l) ⁿ	Freundlich-Verteilungskoeffizient
	k_L	(μ Mol/l)	Langmuir-Verteilungskoeffizient
	n	(-)	Freundlich-Exponent

2.3 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung besteht aus den folgenden Schritten:

1. Trockenmassebestimmung des Bodens Ihres Horizontes
2. Herstellen der Brilliant-Blue – Standardlösungen unterschiedlicher Konzentration
3. Ansetzen der Batch-Versuche (3 Parallelen je Ansatz)
4. Abzentrifugieren der Lösungen
5. Kalibrierung des Photometers mit den BB-Standards
6. Messung der BB-Konzentration in den Lösungen

2.3.1 Trockenmasse Bestimmung

Dreimal 50g feldfeuchter Boden werden in Alu-Dosen eingewogen und über Nacht im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Nach Abkühlung der Probe wird zurückgewogen.

$$\text{Wassergehalt (Gew.\%)} = \frac{(\text{Boden}_{\text{feucht}} - \text{Boden}_{\text{trocken}}) \cdot 100}{\text{Boden}_{\text{trocken}}}$$

2.3.2 Herstellen der Brilliant Blue - Lösungen

Zur Herstellung der Lösungen stehen folgende *Stammlösungen* zur Verfügung:

$$c(\text{BB}) = 1000 \text{ mg/l}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = 1 \text{ mol/l}$$

Alle anzusetzenden Lösungen (Eichstandards und Schüttellösungen, einschl. Blindwerte) sollen nach Fertigstellung 0.002 mol/l CaCl₂ enthalten!!!

1. Herstellen der Eichstandards zum Kalibrieren des Photometers

Die BB-Stammlösung und die CaCl₂-Stammlösung werden in 100 ml Messkolben vorgelegt und mit aq. bidest. aufgefüllt. Die Vorlagevolumina errechnen sich nach

$$V_s = \frac{c_l \cdot V_l}{c_s}$$

mit V_s = Volumen der vorzulegenden Stammlösung
 V_l = Volumen der Kalibrierlösung (= Messkolbenvolumen)
 c_s = Konzentration der Stammlösung
 c_l = Konzentration der Kalibrierlösung

Konz (BB) in mg/l	Zugabe Stammlösung BB (=1000 mg/l BB) in μ l	Zugabe Stammlösung CaCl ₂ (=1 mol/l) in μ l
Blindwert		
0.2		
0.5		
2.0		
5.0		
10.0		
20.0		

Alle Standards sind in 100 ml Messkolben anzusetzen. **Die Berechnung der Volumen ist vor Beginn des Praktikumversuches als Hausaufgabe durchzuführen!**

2. Herstellen der Schüttellösungen

Die Schüttellösungen werden analog zu den Standards angesetzt, allerdings **in 250 ml Messkolben**.

Konz (BB) in mg/l	Zugabe Stammlösung BB (=1000 mg/l BB) in μ l	Zugabe Stammlösung CaCl ₂ (=1 mol/l) in μ l
Blindwert		
0.1		
0.5		
2.0		
10.0		
50.0		
200.0		

2.3.3 Durchführung des Batch-Versuchs

Um die Ergebnisse (ansatzweise) statistisch abzusichern, wird der Versuch für jede der 6 Konzentrationsstufen + Blindwert in 3 Parallelen für jeweils 2 Boden-Wasser-Verhältnisse durchgeführt ((6 Konzentrationsstufen + 1 Blindwert) x 3 Parallelen x 2 Boden-Wasser-Verhältnisse = 42 Proben):

A) Ansatz mit Boden:Wasser-Verhältnis 1:5

Jeweils 5.0g feldfeuchter Boden werden in ein 50ml - Zentrifugenröhrchen

eingewogen, 25ml der Brilliant-Blue-Schüttellösung werden mit einer 25ml Vollpipette zugegeben und das verschlossene Gefäß für 168 Std (7 Tage) mit einer Schüttelmaschine geschüttelt. Für die Blindwerte werden statt der Brilliant-Blue-Lösung 25ml der 0.002 M CaCl₂-Lösung benutzt.

B) Ansatz mit Boden:Wasser-Verhältnis1:10

Jeweils 2.5g feldfeuchter Boden werden in ein 50ml- Zentrifugenröhrchen eingewogen, 25ml der Brilliant-Blue-Lösung zugegeben. Ansonsten wird wie unter Ansatz A verfahren.

Nach Ablauf der Schüttelzeit werden die Proben für 10min bei 4500U/min zentrifugiert. Die Eichreihe und die Proben werden nun am Photometer bei einer Wellenlänge von 630nm gemessen und der Messwert protokolliert. **Achten Sie bitte auf den Konzentrationsbereich der Eichung, Proben müssen ggf. verdünnt werden!**

2.3.4 Materialien:

1 x 1000 ml Messkolben

7 x 100 ml Messkolben

7 x 250 ml Messkolben

70 x Zentrifugenröhrchen in Ständer

Schüttelmaschine

7 x 25 ml Vollpipetten

Zentrifuge

Photometer

Waage

3 x Alu Dosen

Brilliant Blue – Lösung $c(\text{BB}) = 1000 \text{ mg/L}$

Calciumchlorid - Lösung $c(\text{CaCl}_2) = 1 \text{ mol/l}$

2.4 Auswertung

2.4.1 Berechnung der Sorptionsisothermen

Kalibriergerade

Für die 6 Standard-Konzentrationen C_A (0.1, 0.5, 2, 5, 10 und 20 mg l⁻¹) wird die Extinktion gegen die Konzentration aufgetragen und eine Regressionsgerade angepasst. Die gemessenen Extinktionen der Proben werden mittels dieser Regressionsgerade in Konzentration umgerechnet. Berechnen Sie ebenfalls die 95%-Konfidenzintervalle für die Proben und geben diese an.

Sorptionsisotherme

Aus der Differenz zwischen Anfangs- [C_A] und Restkonzentration [C in mg/l] wird die adsorbierte Konzentration Brilliant Blue berechnet [S in mg/kg feuchter Boden]. Über den Wassergehalt des feuchten Bodens wird dieser Wert auf trockenen Boden umgerechnet.

Die Anpassung einer linearen Isotherme erfolgt durch Fitten einer Ausgleichsgeraden an die S - C -Daten. Die Anpassung einer Freundlich-Isotherme erfolgt nach Logarithmieren der Freundlich-Beziehung

$$\log S = \log k_F + n \cdot \log C$$

Um die Parameter k_F und n zu bestimmen, werden die Daten logarithmiert aufgetragen und die Regressionsgerade bestimmt. Die Steigung der Geraden ist n , der Achsenabschnitt liefert $\log k_F$.

Wie bei der Freundlich-Isotherme erfolgt die Bestimmung von k_L und S_{\max} durch Linearisierung der Langmuir-Gleichung:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{\max}} + \frac{1}{k_L \cdot S_{\max}} \cdot \frac{1}{C}$$

Bei näherem Hinschauen entpuppt sich auch diese Gleichung als Gerade mit $y = 1/S$ und $x = 1/C$. Zur Bestimmung von k_L und S_{\max} werden die Daten als $1/S$ gegen $1/C$ aufgetragen, Steigung und Achsenabschnitt der Regressionsgerade ermittelt und diese Werte zurücktransformiert.

2.4.2 Fragen

Protokollieren sie ihren Versuch möglichst bald nach der Durchführung.

Gruppenauswertung:

- Wie stark sorbiert Brilliant Blue an ihrem Boden? Überlegen Sie, wie man eine solche Frage überhaupt beantworten kann.
- Ist die Sorption unabhängig vom Konzentrationsniveau der vorgelegten Bodenlösung?
- Ist die Sorptionsstärke für BB vom eingesetzten Massenverhältnis Wasser:Boden abhängig? Wenn ja: was bedeutet dies für die Durchführung von Schüttelversuchen, wie sie in der Bodenschutzverordnung vorgesehen sind?

Zusätzliche Fragen für die „Präsentationsgruppe“:

- Falls die Sorption abhängig vom Konzentrationsniveau der vorgelegten Bodenlösung ist, gibt es in dieser Hinsicht Unterschiede zwischen den Böden: Wie ausgeprägt ist die Nichtlinearität der Sorption?
- Wie unterscheidet sich das Sorptionsverhalten zwischen den beiden Böden?

3 Adsorptionskinetik von Brilliant Blue

3.1 Versuchsidee

In diesem Versuch soll in Ergänzung zu Versuch 2 geklärt werden, wie lange es dauert, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen in Lösung und an der Festphase einstellt? Wieder wird „Brilliant Blue“ (BB) als Substanz verwendet

3.2 Hintergrund

siehe Versuch 2

3.3 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung besteht aus den folgenden Schritten:

1. Trockenmassebestimmung des Bodens Ihres Horizontes
2. Herstellen der Brilliant-Blue – Standardlösungen unterschiedlicher Konzentration
3. Ansetzen des Kinetik-Versuchs: (3 Parallelen je Ansatz)
4. Abzentrifugieren der Lösungen
5. Kalibrierung des Photometers mit den BB-Standards
6. Messung der BB-Konzentration in den Lösungen

3.3.1 Trockenmasse Bestimmung

Dreimal 50g feldfeuchter Boden werden in Alu-Dosen eingewogen und über Nacht im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Nach Abkühlung der Probe wird zurückgewogen.

$$\text{Wassergehalt (Gew.\%)} = \frac{(\text{Boden}_{\text{feucht}} - \text{Boden}_{\text{trocken}}) \cdot 100}{\text{Boden}_{\text{trocken}}}$$

3.3.2 Herstellen der Brilliant Blue - Lösungen

Zur Herstellung der Lösungen stehen folgende *Stammlösungen* zur Verfügung:

$$c(\text{BB}) = 1000 \text{ mg/l}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = 1 \text{ mol/l}$$

Alle anzusetzenden Lösungen (Standards und Schüttellösungen, einschl. Blindwerte) sollen nach Fertigstellung 0.002 mol/l CaCl₂ enthalten!!!

1. Herstellen der Standards zum Kalibrieren des Photometers

Die BB-Stammlösung und die CaCl₂-Stammlösung werden in 100 ml Messkolben vorgelegt und mit Aq. dest. aufgefüllt. Die Vorlagevolumina errechnen sich nach

$$V_s = \frac{c_l \cdot V_l}{c_s}$$

mit V_s = Volumen der vorzulegenden Stammlösung

V_l = Volumen der Kalibrierlösung (= Messkolbenvolumen)

c_s = Konzentration der Stammlösung

c_l = Konzentration der Kalibrierlösung

Konz (BB) in mg/l	Zugabe Stammlösung BB (=1000 mg/l BB) in µl	Zugabe Stammlösung CaCl ₂ (=1 mol/l) in µl
Blindwert		
0.2		
0.5		
2.0		
5.0		
10.0		
20.0		

Alle Standards sind in 100 ml Messkolben anzusetzen.

2. Herstellen der Schüttellösungen

Alle Kinetik-Versuche werden mit einer Konzentration von **10 mg/l Brilliant-Blue** durchgeführt (0.002mol/l CaCl₂ beachten!). Setzen Sie diese in einem 1000ml Messkolben an.

3.3.3 Durchführung des Kinetik-Versuchs (Boden:Wasser-Verhältnis 1:5)

Es sind folgende Zeitstufen vorgesehen: Null Minuten, 10 Minuten, 30 Minuten, 2

Stunden, 6 Stunden, 24 Stunden und 7 Tage (168 Stunden). Um die Ergebnisse (ansatzweise) statistisch abzusichern, wird der Versuch für jede der 7 Zeitstufen in 3 Parallelen durchgeführt. Für jede Zeitstufe ist ebenfalls ein Blindwert anzusetzen (7 Zeitschritte x (3 Parallelen + 1 Blindwert) = 28 Proben).

Jeweils 5.0g feldfeuchter Boden werden in ein 50ml - Zentrifugenröhrchen eingewogen, 25ml der Brilliant-Blue-Lösung werden mit einer 25ml Vollpipette zugegeben und mit einer Schüttelmaschine geschüttelt. Für die Blindwerte werden statt der Brilliant-Blue-Lösung 25ml der 0.002 M CaCl₂-Lösung benutzt. Die Proben sind zu den vorgesehenen Zeiten vom Schüttler zu nehmen und zu zentrifugieren. Einzelheiten zur Durchführung siehe Versuch 2.

3.3.4 Materialien:

1 x 1000 ml Messkolben

7 x 100 ml Messkolben

28 x Zentrifugenröhrchen in Ständer

Schüttelmaschine

7 x 25 ml Vollpipetten

Zentrifuge

Photometer

Waage

3 x Alu Dosen

Brilliant Blue – Lösung $c(\text{BB}) = 1000 \text{ mg/L}$

Calciumchlorid - Lösung $c(\text{CaCl}_2) = 1 \text{ mol/l}$

3.4 Auswertung

3.4.1 Berechnung der Sorptionsisothermen und -Kinetiken

Kalibriergerade

Für die 6 Standard-Konzentrationen C_A (0.1, 0.5, 2, 5, 10 und 20 mg l⁻¹) wird die Extinktion gegen die Konzentration aufgetragen und eine Regressionsgerade angepasst. Die gemessenen Extinktionen der Proben werden mittels dieser Regressionsgerade in Konzentrationen umgerechnet.

Sorptionskinetik

Aus der Differenz zwischen Anfangs- und Restkonzentration [mg/l] wird die adsorbierte Menge Brilliant Blue berechnet [mg/kg Boden].

Der Verteilungskoeffizient k_p (l/kg)

$$k_p = \frac{S}{C}$$

wird gegen die Zeit aufgetragen, und mit einer passenden Funktion angepasst (Rücksprache mit der Praktikumsleitung).

3.4.2 Fragen

Protokollieren sie ihren Versuch möglichst bald nach der Durchführung.

Gruppenauswertung:

- Ist eine kinetische Hemmung der Sorption im Schüttelversuch zu erkennen? Wenn ja, kann sie mit einer einfachen Kinetik beschrieben werden, oder erfordert die Beschreibung komplexere Modelle?
- Passen Sie eine geeignete Funktion an die Daten an.

Zusätzliche Fragen für die „Präsentationsgruppe“:

- Vergleichen Sie die Kinetik für die verschiedenen Böden.

4 Potentiometrische Bestimmung des pK_a -Wertes von NH_4^+/NH_3 ²

4.1 Versuchsidee

Ziel dieses Versuches ist es, für das Säure-Basen-System NH_3/NH_4^+ die Protolysekonstante für das Massenwirkungsgesetz zu ermitteln. Diese wird direkt aus einer pNH_3/pH -Titrationskurve abgeleitet, die mit Hilfe potentiometrischer Messketten für den pH-Wert (pH-Einstabmesskette) und den Partialdruck für NH_3 (gassensitive NH_3 -Elektrode) bestimmt werden.

4.2 Hintergrund

Stickstoffkreislauf

Stickstoff kommt in Gewässern vor allem in den Oxidationsstufen -3 (Ammonium, NH_3 , Aminosäuren), 0 (molekular gelöstes N_2), +3 (Nitrit) und +5 (Nitrat) vor. Die Oxidationsstufe -1 (Hydroxylamin) hat nur eine untergeordnete Bedeutung; sie ist gelegentlich als Zwischenprodukt von Redoxprozessen nachweisbar. Nitrat (NO_3^-) und Ammonium (NH_4^+) spielen nach dem Phosphat eine wichtige Rolle als wachstumsregulierende Faktoren und können daher an Eutrophierungsprozessen in Gewässern beteiligt sein. Im Gegensatz zum Phosphorkreislauf ist der Stickstoffkreislauf geschlossen (kreislaufschließende Gasphase: N_2). Vor allem die erhöhten Nitratwerte im Bodenwasser und damit auch häufig im Grund- und Trinkwasser führen seit längerer Zeit zu einer verstärkten Diskussion des Nitratproblems, da Nitrat im Körper zu Nitrit reduziert wird, was vor allem bei Säuglingen zu Erstickungserscheinungen (sog. „Blausucht“) führen kann. Nitrit selber kann im Körper zu Nitrosaminen umgebaut werden, welche als krebserregend gelten.

Ammonium entsteht beim Abbau von Proteinen oder anderen N-haltigen organischen Verbindungen durch heterotrophe Bakterien. Zu dieser autochthonen Ammoniumquelle in Boden- und Gewässerökosystemen addieren sich häufig Einträge, die aus der

² Teile dieser Versuchsbeschreibung sind dem Praktikumsript „Hydrologisches Praktikum 1“ des Studiengangs Geoökologie an der Universität Bayreuth bzw. Peiffer und Pecher (1997) entnommen.

direkten oder diffusen Einleitung von Abwässern herrühren.

Im Trinkwasser sind Ammonium bzw. Ammoniak in erster Linie als allgemeine Verschmutzungsindikatoren von Bedeutung. Nach der neuen Trinkwasserverordnung darf für NH₄⁺ ein Grenzwert von 0,5 mg/l nicht überschritten werden.

Tabelle: Grenzwerte für ionare Verbindungen des Stickstoffs laut Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 1986)

NO ₃ ⁻	50 mg/l
NO ₂ ⁻	0.1 mg/l
NH ₄ ⁺	0.5 mg/l (außer in stark reduzierten Gewässern)

Kommt es in ammoniumreichen Böden oder Gewässern zu pH-Erhöhungen, bildet sich Ammoniak, das als korrespondierende Base mit dem Ammonium im Gleichgewicht steht. Hierdurch kommt es zu N-Verlusten für die Landwirtschaft und zum Eintrag von N in die Atmosphäre. Ammoniak ist ebenfalls für viele höhere Organismen toxisch.

Die Kenntnis der genauen Lage des pK_a-Wertes für das NH₄/NH₃-Gleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur und Ionenstärke ist deshalb für viele ökologisch relevante Fragestellungen von entscheidender Bedeutung.

Prinzip der Bestimmung

Bei den folgenden Überlegungen werden vereinfacht Aktivitäten und Konzentrationen gleichgesetzt. Das Massenwirkungsgesetz des Protolysegleichgewichts zwischen NH₃ und NH₄⁺ lässt sich in logarithmischer Form schreiben (Henderson-Hasselbalch-Gleichung):

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(NH_3)}{c(NH_4^+)}$$

Für einen konstanten Gehalt an NH_{4,TOT} folgt:

$$pH = pK_a - pNH_3 - \lg \{c(NH_{4,TOT}) - c(NH_3)\}$$

Wenn c(NH_{4,TOT}) durch eine NH₄⁺-Salzlösung vorgegeben und konstant ist und die EMK einer pNH₃(= -lg[c(NH₃)])-sensitiven Elektrode sowie der pH gemessen werden, kann somit der pK_a-Wert direkt aus der EMK/pH-Titrationskurve bestimmt werden

4.3 Durchführung

4.3.1 Eichung der pH-Elektrode

Das Messgerät muss vor der Messung geeicht werden! Die Eichung der pH-Elektrode führen sie bitte nach Anweisung des Laborpersonal am Laborplatz aus. Die Vorgehensweise hängt vom benutzten Messgerät ab

4.3.2 Eichung der pNH₃-Elektrode

Lassen Sie sich zunächst vom Laborpersonal in die Funktionsweise und Handhabung der Messgeräte einweisen!!!

Die Durchführung der Eichung erfolgt unter langsamem Rühren im geschlossenen Titrationsgefäß im Alkalischen, so dass gilt:

$$c(\text{NH}_3) = c(\text{NH}_{4,\text{TOT}}).$$

Zu 100 ml VE-Wasser + 3-4 Tropfen NaOH ($c = 10 \text{ mol/l}$) werden unterschiedliche Volumina des **NH₄Cl-Standards ($c = 0.1 \text{ mol/l}$)** zugegeben. Mit jedem Zugabeschritt wird dabei das Volumen des vorherigen Schritts etwa verdoppelt: 10 μl , 20 μl , 50 μl , 100 μl , 200 μl , 500 μl , 1 ml. Die exakten pNH₃-Werte der Eichlösungen können nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$p\text{NH}_3 = -\lg \left(c(\text{NH}_4^+) \cdot \frac{V_{\text{Zugabe}}}{V_{\text{Vorlage}} + V_{\text{Zugabe}}} \right)$$

Hierin sind $c(\text{NH}_4^+)$ die Konzentration des Ammoniumstandards und V_{zugabe} das nach jedem Zugabeschritt insgesamt zugegebene Volumen an NH₄Cl

Die Messung erfolgt auf der mV-Skala. Wenn der Ablesewert konstant ist, kann das nächste Volumeninkrement zugegeben werden. Die Ablesewerte werden in ein mV-pNH₃-Diagramm aufgetragen. Die Steilheit S sollte zwischen +56 und +60 mV pro pNH₃-Einheit liegen. **Das Gefäß muss während der Messung verschlossen bleiben!!**

4.3.3 Durchführung der Titration

Füllen Sie **100 ml NH₄Cl ($c = 10^{-3} \text{ mol/l}$)** in das Titrationsgefäß und geben Sie dann 2 - 3 Tropfen NaNO₃ ($c = 10 \text{ mol/l}$) hinzu. Nach dem Einstecken der Elektroden (pH-, und NH₃-Elektrode) verschließen Sie das Gefäß und geben unter ständigem Rühren schrittweise mit der Spritze NaOH ($c = 0.2 \text{ mol/l}$) zu. Nach jeder NaOH-Zugabe ist die Zugabemenge zu notieren, der pH-Wert und die EMK der pNH₃-Elektrode zu

messen. Die Messung ist bis ca. $\text{pH} = 11.2$ fortzuführen. Zu Beginn der Titration sind kleine Volumina ($10 \mu\text{l}$) nötig; mit steigendem pH -Wert muss das Volumen erhöht werden, um eine deutliche pH -Erhöhung zu erreichen (50 bzw. $100 \mu\text{l}$).

4.3.4 Geräte und Chemikalien:

gasdichtes Gefäß mit Quetschverschlüssen für Elektroden und Septen

pH/mV -Meter (möglichst mit 0.1 mV Genauigkeit)

pNH_3 -Meßkette

NaNO_3 p.a. ($c = 10 \text{ mol/l}$)

NH_4Cl -Standardlösung ($c = 0.1 \text{ mol/l}$)

Mikroliter-Spritzen: $10 \mu\text{L}$, $100 \mu\text{L}$

NH_4Cl -Lösung ($c = 10^{-3} \text{ mol/l}$)

NaOH ($c = 0.2 \text{ mol/l}$, Titrisol)

NaOH ($c = 10 \text{ mol/l}$)

Magnetrührer, Rührfisch

100 mL Messkolben

4.4 Auswertung und Fragen

Gruppenauswertung

4.4.1 Konstruieren Sie ein theoretisches Stabilitätsdiagramm (pH vs. pX) für das System $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ und für $c(\text{NH}_{4,\text{tot}}) = 10^{-3} \text{ mol/l}$ im pH -Bereich $6 < \text{pH} < 12$

Benutzen Sie dazu die Protolysekoeffizienten α_0 und α_1 , die den relativen Anteil der Konzentration der Spezies NH_4^+ bzw. NH_3 an der Gesamtkonzentration $c(\text{NH}_{4,\text{tot}})$ haben:

$$c(\text{NH}_4^+) = \alpha_0 \cdot c(\text{NH}_{4,\text{tot}}) = \alpha_0 \cdot [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3)] \quad \text{bzw.}$$

$$c(\text{NH}_3) = \alpha_1 \cdot c(\text{NH}_{4,\text{tot}}) = \alpha_1 \cdot [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3)]$$

Durch Logarithmieren und Umformung unter Einbeziehung des Massenwirkungsgesetzes erhält man:

$$\text{pNH}_4^+ = -\lg[\text{c}(\text{NH}_{4,\text{tot}})] - \lg \frac{c(\text{H}^+)}{K_a + c(\text{H}^+)}$$

$$\text{pNH}_3 = -\lg[\text{c}(\text{NH}_{4,\text{tot}})] - \lg \frac{K_a}{K_a + c(\text{H}^+)} \quad (*)$$

$$K_a = 10^{-9,25} \text{ mol/l}$$

4.4.2 Zeigen Sie mathematisch, dass die graphische Extrapolation der beiden linearen Abschnitte von Gleichung (*) einen Schnittpunkt ergibt, für den die Bedingung $\text{pH} = \text{pK}_a$ erfüllt ist

Überlegen Sie dazu zunächst, warum Gleichung (*) über einen weiten pH-Bereich linear ist!

4.4.3 Berechnen Sie eine Eichfunktion für die pNH₃-Elektrode

$$\text{EMK} = A_0 + A_1 \text{pNH}_3$$

Verwenden Sie dazu nur den linearen Bereich der Eichwerte

4.4.4 Tragen Sie graphisch die gemessenen pNH₃-Werte gegen den jeweiligen pH-Wert auf und bestimmen Sie den pK_a-Wert entsprechend 4.4.1!

Zeichnen Sie dieses Diagramm in dieselbe Graphik, in der Sie Ihre berechneten Werte aufgetragen haben! Der so gefundene pK_a-Wert muß jedoch als scheinbarer pK_a-Wert (pK_a-Wert) bezeichnet werden, da er sich auf eine beliebige Temperatur und Ionenstärke bezieht! Vergleichen Sie das theoretische und experimentell bestimmten Stabilitätsdiagramm (Steigungen, Lage des pK_a-Wertes)

4.4.5 Aus welchem Grunde ist vor der Titration die Zugabe von 10-molarer NaNO₃-Lösung nötig ?

Zusätzliche Frage für die „Präsentationsgruppe“

4.4.6 Warum wird die Masse an Ammoniak in der Gasphase des Glasgefäßes nicht berücksichtigt?

5 Literatur

- Almås, A.R. und B.R. Singh (2001): Plant Uptake of Cadmium-109 and Zinc-65 at Different Temperature and Organic Matter Levels. *J. Environ. Qual.*, 30: 869-877.
- Appel C., und L. Ma (2001): Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils. *J. Environ. Qual.*, 31: 581-589.
- Durner, W. (1999): Einführung in die Statistik. Skript, Universität Bayreuth. (<http://www.soil.tu-bs.de/mitarbeiter/durner/lehre/statistik/statistik99.pdf>).
- Elzinga E.J. und D.L. Sparks (2001): Reaction Condition Effects on Nickel Sorption Mechanisms in Illite–Water Suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65: 94-101.
- Harter R.D., und R. Naidu (2001): An Assessment of Environmental and Solution Parameter Impact on Trace-Metal Sorption by Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65: 597-612.
- Hettiarachchi G.M. und G.M. Pierzynski (2002): In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus and Manganese Oxide: Influence of Plant Growth. *J. Environ. Qual.*, 31: 564-572.
- Högbom L., H.-Ö. Nohrstedt und S. Nordlund (2001): Nitrogen Fertilization Effects on Stream Water Cadmium Concentration. *J. Environ. Qual.*, 30: 189-193.
- Li Z., J.A. Ryan, J.-L. Chen und S.R. Al-Abed (2001): Adsorption of Cadmium on Biosolids-Amended Soils. *J. Environ. Qual.*, 30: 903-911.
- Naidu R. und R.D. Harter (1998): Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62: 644-650.
- Peiffer, S. und Pecher, K (1997): Experimentelle aquatische Chemie. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.
- Saha U.K., S. Taniguchi und K. Sakurai (2001): Adsorption Behavior of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum– and Hydroxyaluminosilicate–Montmorillonite Complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65: 694-703.
- Scheffer/Schachtschabel (1989): Schachtschabel,P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.-H., Schwertmann, U. (Hrsg), Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- Seuntjens,P., Tirez, K, Simunek, J., van Genuchten, R., Cornelis, R, und P. Geuzens (2001): Aging Effects on Cadmium Transport in Undisturbed Contaminated Sandy Soil Columns. *J. Environ. Qual.* , 30: 1040-1050.
- Streck T. und J. Richter (1997): Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: I Measurements and parameterization of sorption. *J. Environ. Qual.*, 26:49-56.