

Dies wäre niemals gelungen, wenn nicht neue Wege zur Herstellung von Modellsubstanzen von Huminsäuren beschrieben worden wären. Durch enzymatische Oxydation derartiger möglicher Abbauprodukte von Lignin (Protocatechusäure, Gallussäure) erhält man bei pH-Werten zwischen 4,5 und 6,5 in Gegenwart von Eiweißstoffen Modelle von natürlichen Huminsäuren (6). Die Bedingungen der Bildung sind somit denen in der Natur weitgehend angepaßt und auch die gebildeten Huminsäuren unterscheiden sich mit den bisher bekannten Methoden nicht von den natürlichen. Es sind ebenfalls Sphärokolloide, sie zeigen das gleiche Verhalten in der Ultrazentrifuge und besitzen ebenfalls das gleiche optische Verhalten im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Teil ihres Spektrums. Die abspaltbaren Aminosäuren entsprechen denen des zugesetzten Eiweißes. Durch diese Untersuchungen gelangten wir auch zu Vorstellungen über den Einbau des Stickstoffs.

Die aufgezeigten Ergebnisse mögen vielleicht den Anschein erwecken, daß die Arbeiten über die Bildungsmöglichkeiten der Huminsäuren aus Lignin zu einem gewissen Abschluß gebracht sind. Es sind jedoch noch verschiedene Fragen offen. So ist noch keine Klärung über den Einbau des „schwer verwertbaren“ oder „heterocyclisch gebundenen“ Stickstoffs in das Molekül der Huminsäuren erfolgt. Es gelang bisher nur, diesen als Indolkörper papierchromatographisch (7) nachzuweisen. Wie diese Indolkörper sich bilden oder woher sie stammen, ist noch unbekannt.

Tatsache ist ferner auch, daß der zunächst „schwer verwertbare, heterocyclisch gebundene“ Stickstoff langsam in eine verwertbare Form übergeführt wird, da er sich sonst im Boden anreichern und der Humus im Verlaufe der Zeit eine ergiebige Quelle für stickstoffhaltige Heterocyclen sein müßte. Vielleicht erhält man bei Untersuchungen über den Abbau der Huminstoffe auch weitere Aufschlüsse über deren Bildung. Der Humus, insbesondere seine Fähigkeit, als „langsam fließende Stickstoffquelle“ zu wirken, wird mit der alten Kraft des Bodens in Zusammenhang gebracht. Die Bearbeitung dieses Problems ist auch für die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der organischen Stoffe im Boden eine der wichtigsten Aufgaben. Sie ist infolge der vielen zu beachtenden

Faktoren schwierig. Eine der vielen Voraussetzungen für die Lösung dieses Problems ist jedoch die Kenntnis über die Bildungsmöglichkeiten der Huminstoffe.

#### Schriftumsnachweis

1. SCHOBINGER, U.: Chemische Untersuchungen über die Umwandlung von Weizenstroh — Lignin im Laufe der Verrottung. — Zürich 1957. Diss. v. 1957.
2. ELLER, W. u. K. KOCH: Synthetische Darstellung von Huminsäuren. — Ber. dtsh. Chem. Ges. **53**, (1920) S. 1469—1476.  
ELLER, W.: Studien über Huminsäuren. — IV. Darstellung und Eigenschaften künstlicher und natürlicher Huminsäuren. Liebigs Ann. Chem. **431** (1923) S. 133—161.
3. ERDTMAN, H. G. H.: Studies on the Formation of Complex Oxidation and Condensation Products of Phenols. A Contribution to the Investigation of the Origin and Nature of Humic Acid. — Part I. Studies on the Reactivity of Simple Monocyclic Quinones. Proc. Roy. Soc. Ser. A **143** (1933) S. 177—191.  
ERDTMAN, H. G. H.: Studies on the Formation of Complex Oxidation and Condensation Products of Phenols. — Part II. Coupling of Simple Phenols and Quinones to Diphenyl Derivates. Proc. Roy. Soc. Ser. A. **143** (1933) S. 191—222.  
ERDTMAN, H. G. H.: Phenoldehydrierung. — IV. Über die reaktionsfähigen Stellungen des 4,4-Dimethoxydichinons und die oxydative Kupplung von 4-Äthylpyrogallol. Liebigs Ann. Chem. **513** (1934) S. 240—250.
4. JAMES, T. H., J. M. SNELL u. A. WEISSBERGER: Oxidation Processes. III. The Autoxidation of Hydroquinone and of the Mono-, Di- and Trimethylhydroquinones. — J. Amer. Chem. Soc. **60** (1938) S. 2084—2093.  
FLAIG, W.: Chinone als Modellsubstanzen von Huminsäurevorstufen. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd. **69**, (1955) S. 43—50.  
PLOETZ, Th.: Polymere Chinone als Huminsäuremodelle. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd. **69** (1955) S. 50—58.  
SCHEFFER, F., E. WELTE u. W. ZIECHMANN: Untersuchungen an künstlichen Huminsäuren. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd. **69** (1955) S. 58—65.
5. FLAIG, W., Th. PLOETZ u. H. BIERGANS: Zur Kenntnis der Huminsäuren. XIV. Bildung und Reaktionen einiger Hydroxychinone. — Liebigs Ann. Chem. **597** (1955) S. 196—213.
6. STEINMETZ, A.: Modellversuche zur Beteiligung von Polyphenoloxidasen bei der Bildung natürlicher Huminsäuren. — Braunschweig 1956. Diss. v. 1956.
7. FLAIG, W. u. Th. BREYHAN: Über das Vorkommen von Indolverbindungen in Schwarzerde-Huminsäuren. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd. **75** (1956) S. 132—135.

Wolfgang Flaig und Horst Söchtig

## EINIGE GRUNDLAGEN ZUR FRAGE DER KRÜMELBILDUNG

Die Höhe des Ertrages unserer Nutzpflanzen hängt weitgehend von der physikalischen Beschaffenheit des Bodens ab. Zu dem Problem der Beeinflussung der physikalischen Bodeneigenschaften kann die Grundlagenforschung einige Beiträge liefern. In dieser kurzen Abhandlung kann nur auf einige Befunde aufmerksam gemacht werden.

Die Krümelung eines Bodens wird von dem Verhältnis der gröberen zu den feinsten Anteilen (Tonfraktion) und deren Eigenschaften sowie von der Art und Menge der organischen Stoffe des Bodens

beeinflusst. Von den feinsten Teilchen sind insbesondere diejenigen bedeutend, die kolloide Dimensionen besitzen. Hierher gehören die Tonminerale, ferner einige oxydische Eisen- und Aluminiumverbindungen und bestimmte Formen der Kieselsäure.

#### Wichtige Eigenschaften organischer Kolloide

Unter den organischen Stoffen befinden sich mikrobielle Stoffwechselprodukte wie Schleimstoffe, die nach der heutigen Erfahrung für die Krümelung besonders wichtig sind. Die Chemiker beschreiben sie als fadenförmige Moleküle, deren Verhältnis von

Durchmesser zu Länge sehr groß ist und deren Länge in weiten Grenzen schwanken kann. Diese großen Moleküle sind häufig aus ein und demselben Grundmolekül als Baustein aufgebaut, wobei oft mehrere Tausend dieser Bausteine miteinander verbunden sind.

Auf Grund ihrer fadenförmigen Gestalt besitzen diese Makromoleküle charakteristische Eigenschaften. Zur näheren Beschreibung ihrer Eigenschaften müssen wesentliche Unterscheidungsmerkmale gegenüber kugelförmigen Teilchen herausgestellt werden. Je nach der chemischen Konstitution der Bausteine ist zwischen den homöopolaren und den heteropolaren Linearkolloiden zu unterscheiden. Zu den homöopolaren Linearkolloiden gehören die von den Bodenmikroorganismen gebildeten Polysaccharide, deren Bausteine Zucker sind, zu den heteropolaren die aus gleicher Herkunft stammenden Polyuronsäuren sowie einige der synthetischen „Bodenverbesserungsmittel“.

Aus dem Schema (Bild 1) gehen die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden genannten Gruppen von Linearkolloiden hervor. Bei den homöopolaren Polysacchariden ist keine Knäuelung bzw. Streckung zu beobachten und die einzelnen Bausteine sind auf Grund des chemischen Aufbaues und der Art der Verknüpfung nur bedingt gegeneinander beweglich. Bei den heteropolaren Kolloiden, wie zum Beispiel dem Krilium, kann man zwei Grenzzustände feststellen, einmal eine Streckung, zum anderen eine Knäuelung. Die Makromoleküle sind weiterhin so aufgebaut, daß sich die einzelnen Kettenglieder relativ frei gegeneinander bewegen können.

Die Knäuelung und die Streckung hängt bei den heteropolaren Linearkolloiden vom Dissoziationsgrad, d. h. der relativen Zu- oder Abnahme der Dissoziation der reaktionsfähigen Gruppen ab. Das Bild 2 gibt ein Beispiel für das Verhalten von heteropolaren Säuren bzw. deren Natriumsalzen wieder, also von Stoffen, die eine sehr große Verwandtschaft mit dem „Bodenverbesserungsmittel“ Krilium besitzen.

Ferner ist wichtig, daß auch durch Zusatz von Neutralsalzen bei nahezu gleichem pH-Wert die Gestalt der Linearkolloide in Richtung der Knäuelung durch eine Verminderung der Dissoziation verschoben wird. So spielt die Gegenwart von Neutralsalzen bei der Wechselwirkung insbesondere heteropolarer Linearkolloide mit Tonmineralen eine große Rolle. Zwischen dem Verhalten von homöopolaren Polysacchariden und heteropolaren Linearkolloiden wie Krilium bestehen Übergänge. Eine derartige Zwischenstellung nehmen die Polyuronide ein. Bedingt durch ihren chemischen Aufbau sind sie verhältnismäßig weniger geknäuelnt als Krilium, obwohl sie wie dieses heteropolare Riesensmolekül den durch die Dissoziation hervorgerufenen Bedingungen unterworfen sind.

#### Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop

Über die Wechselwirkung zwischen Tonmineralen und heteropolaren Linearkolloiden, insbesondere über die Vorgänge, die bei der Eintrocknung zu beobachten sind, haben wir in dieser Zeitschrift mit

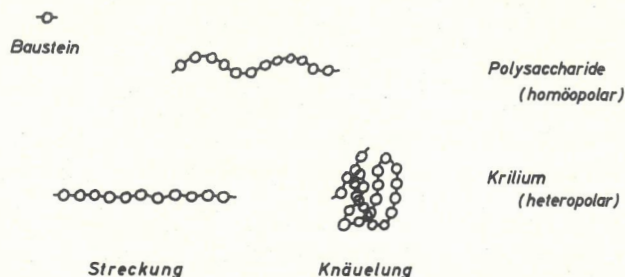


Bild 1: Schematische Darstellung der Molekülgestalt von homöopolaren und heteropolaren Linearkolloiden.

elektronenmikroskopischen Aufnahmen schon vor längerer Zeit berichtet (1). Die angewandte Präparationstechnik erlaubte auch zu zeigen, daß fadenförmige Gebilde, die aus vielen Linearpolymeren bestehen, von einem Tonteilchen zum anderen verlaufen. Bei höheren Konzentrationen an Polymeren, 0,1% bezogen auf das Tongewicht, erhält man grobe Aggregate, wie sie später auch FISCHER und RENTSCHLER in einer kürzlich erschienenen Arbeit (2) beschreiben.

Nachdem wir die Bedingungen herausgearbeitet hatten, um instruktive Bilder zu erhalten, verwendeten wir für unsere Untersuchungen verschiedene blättchenförmige Tonminerale<sup>1)</sup>. Leicht durchstrahlbare Tonminerale gestatten auch, über das Verhalten von den aus Krilium bestehenden, fadenförmigen Gebilden an Oberflächen von Tonmineralen Beobachtungen zu machen.

Um tiefer in diese Materie einzudringen, sind wir auf Grund verschiedener Überlegungen dazu übergegangen, die Vorgänge nicht nur nach der Trocknung zu untersuchen, da derartige Verhältnisse nur einem extremen Grenzfall im Boden gleichkommen, sondern, wie auch andere Autoren (4), Untersuchungen in wäßrigen Suspensionen mit verschiedenen heteropolaren Linearkolloiden anzustellen. Bei derartigen Versuchen muß man jedoch im Auge behalten, daß man ebenfalls einen Grenzfall untersucht.

<sup>1)</sup> Unter anderem auch Pyrophyllit, der in den meisten Fällen die bekannten BRAGGSCHEN Streifen zeigt, die nicht mit den fadenförmigen Gebilden aus Krilium verwechselt werden dürfen (3).

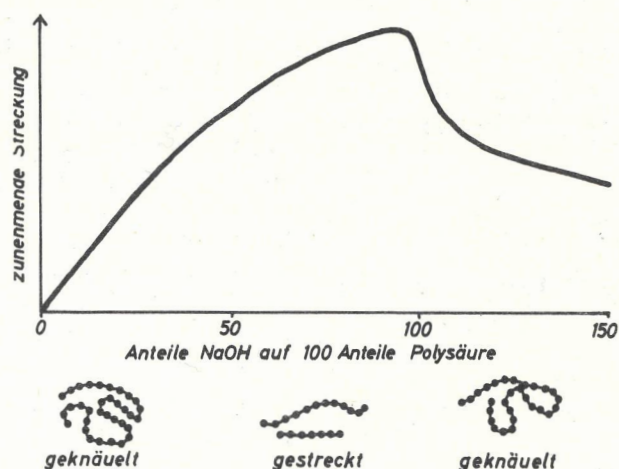


Bild 2: Die Streckung von Natriumpolyacrylat in Abhängigkeit von der Konzentration an Natronlauge.

## Untersuchungen mit Suspensionen

Die Wechselwirkung zwischen Tonmineralen und Linearkolloiden in verdünnten wäßrigen Suspensionen wurde mit Hilfe von Trübungsmessungen, der Beobachtung der Flockung und Ausmessung der Aggregatgrößen mit dem Lichtmikroskop sowie durch Bestimmung des Sedimentvolumens verfolgt (5). Bei der Untersuchung des Verhaltens von Tonsuspensionen in Abhängigkeit von der zugegebenen Konzentration an Polymeren konnte beobachtet werden, daß es eine optimale Konzentration an Polymeren für die Flockung gibt. Zu geringe Konzentrationen bewirken eine Stabilisierung der Suspensionen, während zu hohe Konzentrationen zu einer Verminderung der Aggregation führen. Während von diesen drei Vorgängen die Flockung bei mittleren und die Verminderung der Aggregation bei höheren Konzentrationen an Polymeren schon von verschiedenen Autoren beschrieben wurden, haben FISCHER und RENTSCHLER (2) vor kurzem auch die Stabilisierung durch geringere Konzentrationen beobachtet. Wir stellten noch zusätzlich fest, daß die Flockung, die Stabilisierung durch geringere Konzentrationen und die Verminderung der Aggregation durch höchste Konzentrationen sehr stark von den Ansatzbedingungen abhängig sind (Bild 3).

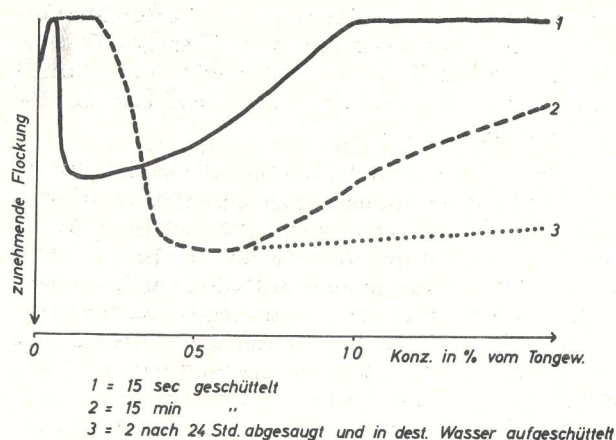


Bild 3: Das Verhalten von Tonsuspensionen nach Zugabe steigender Konzentrationen an Natriumpolyacrylat in Abhängigkeit von den Ansatzbedingungen.

Wird z. B. die Schüttelung der mit Polymeren versetzten Tonsuspensionen über längere Zeit fortgesetzt, erfolgt deren Stabilisierung über einen zunehmenden Konzentrationsbereich. Diese Feststellung deutet darauf hin, daß die Stabilisierung der Suspension ein Sekundärvorgang ist, der auf der Aufhebung einer Art „Brückenbindung“ von Polymeren zwischen mehreren Tonteilchen beruht. Auch die für die Flockung optimale Konzentration an Polymeren ist von den Versuchsbedingungen abhängig. Sie wird mit steigender Tonkonzentration in den Suspensionen verringert und mit steigender mechanischer Beanspruchung erhöht. Dasselbe gilt für den höheren Konzentrationsbereich, in dem wieder eine Verminderung der Aggregation zu beobachten ist. Es ist jedoch fraglich, ob dieser zuletzt genannte Vorgang nur auf eine verstärkte Absättigung der Tonteilchen mit Polymeren zurückzuführen ist, wie es mehrfach getan wurde (4,2). Wir

konnten nämlich beobachten, daß auch in H-Kaolinituspensionen, die mit hohen Konzentrationen an Natriumpolyacrylat vermischt waren, eine schwache Aggregation eintritt. Diese Aggregate sedimentieren jedoch außerordentlich langsam, und zwar bedeutend langsamer als die Tonteilchen der unbehandelten Kaolinitaufschlämmungen. Wird die über dem sedimentierten Ton stehende Lösung abgesaugt, durch destilliertes Wasser ersetzt und das Sediment kurz aufgeschüttelt, ist eine beträchtliche Zunahme der Aggregation zu beobachten. Dies dürfte nach den bisherigen Theorien, nach denen angenommen wird, daß die einzelnen Tonteilchen durch eine verstärkte Absättigung mit Polymeren suspendiert bleiben, nicht der Fall sein.

Wie schon angedeutet, sind beim Studium der Wechselwirkung zwischen Tonmineralen und Linearkolloiden sehr viele Faktoren zu berücksichtigen. Es kann hier nicht auf alles eingegangen werden. Es soll daher nur noch an einem Beispiel gezeigt werden, welche Probleme bei der Bearbeitung der Einwirkung von „Bodenverbesserungsmitteln“ auf die Bodenstruktur weiterhin auftauchen können.

Auf den Einfluß von Salzen auf die Knäuelung von heteropolaren Linearkolloiden wurde schon hingewiesen. Besondere Beobachtungen über das Flockungsverhalten von Tonmineralsuspensionen mit Polyacrylaten macht man bei Zusatz von Salzen mit zweiwertigen Kationen wie Calciumchlorid (Bild 4).

Zunächst erfolgt eine Verstärkung der Flockung, bei weiterem Zusatz tritt wider Erwarten eine Peptisation ein, die durch eine weitere Steigerung der Salzkonzentration wiederum in eine Flockung übergeht. Die jeweiligen ausgeflockten Aggregate unterscheiden sich deutlich in ihrem Aufbau. Es ist daher anzunehmen, daß zwei verschiedene Vorgänge zu den beiden Aggregatbildungen führen.

Es ist vorläufig noch sehr schwierig, die Vorgänge, die zu Aggregation und Flockung führen, zu deuten. Die bisher aufgestellten Theorien sind unserer Ansicht nach noch nicht ausreichend durch Experimente gestützt. Diese Behauptung wird vor allem

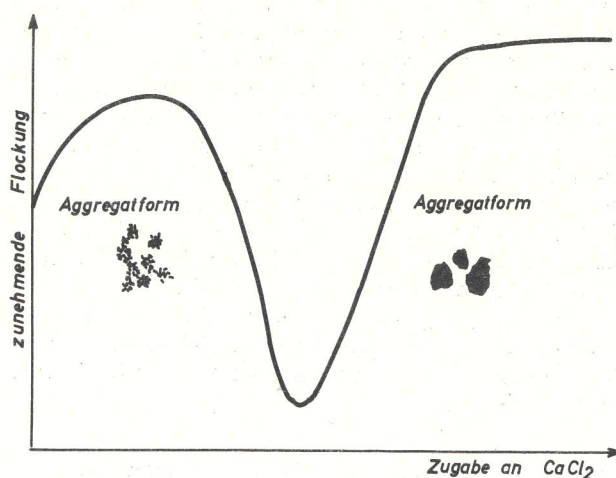


Bild 4: Die Aggregation von Kaolinitaufschlämmungen, die mit gleichen Konzentrationen an Natriumpolyacrylat behandelt waren, in Abhängigkeit von der Zugabe an Calciumchlorid.

auch durch Versuche mit anderen oberflächenaktiven Stoffen und anderen Linearpolymeren gerechtfertigt.

#### Schrifttumsnachweis

1. FLAIG, W.: Ton-Krillium. — Landbauforsch. 3 (1953) H. 4, S. 89—91.
2. FISCHER, E. W. u. W. RENTSCHLER: Zur Verbesserung der Bodenstruktur durch synthetische Hochpolymere. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde. 76 (1957) S. 232—244.
3. FLAIG, W.: Contribucion al estudio de los acidos huminicos. — Monografias de Ciencias Modernas Nr. 46 (1955) S. 166.
4. RUEHRWEIN, R. A. u. D. W. WARD: Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes. — Soil Sci. 73 (1952) S. 485—492.  
MICHAELS, A. S.: Aggregation of suspensions by polyelectrolytes. — Ind. Engng. Chem. 46 (1954) S. 1485—1490.  
BERGMANN, W. u. H. J. FIEDLER: Der Einfluß synthetischer heteropolarer Linearkolloide unterschiedlicher Kettenlänge auf Kaolin- und Betonitaufschlammungen. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde. 72 (1956) S. 114—136.
5. SÖCHTIG, H.: Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen Tonmineralen und heteropolaren organischen Linearkolloiden. — Kiel 1957. 125 S. Kiel, Diss. v. 1957.

Walter Czeratzki, Institut für Bodenbearbeitung

## BODENVERSCHLÄMMUNG — BODENSCHUTZ

### EIN BEITRAG ZUR FRAGE DER BODENVERBESSERUNGSMITTEL

#### Krustenbildung durch Regen . . .

Ein ackerbauliches Problem, das dem Landwirt auf den sonst sehr gutartigen Lehmböden viel Sorge und zusätzlichen Aufwand verursacht, ist die Bodenverschlammung und Bodenverkrustung, die hier auf jedem feingekrümelten Saatacker nach starken Niederschlägen eintritt (Bild 1). Die hauptsächlichste Ursache für diese Bodenschädigung ist die mechanische Wirkung der aufprallenden Regentropfen, die zu einer Auflösung und Zerstörung der gleichzeitig vom Regenwasser aufgeweichten und in ihrer Festigkeit geschwächten Krümel führt. Bei diesem Vorgang werden aber nicht nur die Krümel selbst zerstört, sondern auch die von ihnen gebildeten Bodenhohlräume, durch deren Öffnungen sich der für Pflanzenwurzeln und Bodenlebewesen gleichermaßen lebenswichtige Luftaustausch zwischen Boden und Atmosphäre vollzieht. Aus diesem Grunde entsteht der Schaden, den solche Bodenkrusten verursachen können, nicht nur durch die rein mechanische Behinderung des Auflaufens der Saat (Bild 2), sondern mehr noch durch das Ersticken der Keimpflanzen als Folge des Luftabschlusses.

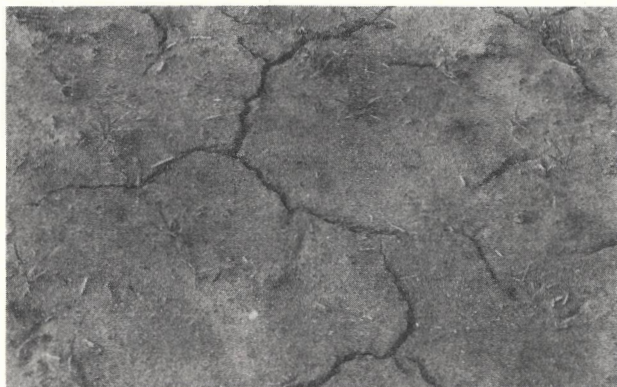


Bild 1: Schwere Winterverschlammung auf einem schluffhaltigen Lehmboden.

Von den Lehmböden sind jedoch nicht alle Arten in gleichem Maße empfindlich gegen die Bodenverschlammung, sondern in erster Linie die Böden, die aus Löß entstanden sind. Hier können die Verschlammungen in so auffälliger Weise auftreten, daß sie den betreffenden Böden oft besondere Namen, wie „weiße Böden“ oder „Schleißböden“ eingetragen haben. Die Bezeichnung „weißer Boden“ rührt daher, daß auf ihnen der Regen bei der Krümelzerstörung den aus fast reinen Quarzkörnern bestehenden Feinsand und Schluff freiwäscht, von den Ton- und Humusteilchen scheidet und an der Bodenoberfläche nesterweise ablagert (Bild 3). Dieses Freiwaschen und Abscheiden der Bodenteilchen verursacht der Regen auch auf allen anderen Böden. Doch ist die Stärke dieses Vorganges von der gegenseitigen Bindung der Bodenteilchen abhängig und deshalb auch von Boden zu Boden verschieden (Bild 4). Denn je stärker der innere Zusammenhalt der Krümel durch die Kleb- und Kittwirkung z. B. der Ton- und Humusteilchen ist, um so geringer ist auch die Gefahr der Krümelzerstörung und Bodenverschlammung. Diese Erkenntnis ist für die Bekämpfung der Bodenverschlammung sehr wichtig. Sie bildet deshalb auch die Grundlage für die Anwendung von Bodenverbesserungsmitteln als Schutz gegen die Bodenverschlammung.



Bild 2: Rübenkeimling, der nicht in der Lage ist, die Bodenkruste zu durchbrechen.