

**Die Lösung der Bodenphosphorsäure
bei wäßriger Extraktion in Verbindung mit der Entwicklung
einer neuen P-Wasser-Methode**

(Aus dem Institut für Bodenfruchtbarkeit, Haren-Groningen)

Von H. A. SISSINGH*)

In den letzten Jahren wurde in den Niederlanden eine neue P-Wasser-Methode entwickelt. Die landwirtschaftlichen Aspekte dieser Methode wurden vom Herrn Dr. VAN DER PAAUW in seinem Vortrag beleuchtet.

Die nachfolgenden Mitteilungen beziehen sich auf den chemischen Teil der Methode. Zuerst folgt eine kurze Beschreibung der Methode und deren Entwicklung und dann eine Beleuchtung bestimmter prinzipieller Aspekte der wäßrigen Extraktion der Bodenphosphorsäure.

Kurzfassung der Methode

Mit einer Schöpfkelle wird 1,2 ml trockner, auf 2 mm gesiebter Boden abgemessen und mit 2 ml Wasser befeuchtet. Nach 22stündigem Stehen bei 20° C fügt man 70 ml Wasser von 20° C hinzu und schüttelt kräftig während einer Stunde. Im Filtrat der Suspension bestimmt man die Phosphorsäurekonzentration, z. B. nach der Methode von MURPHY und RILEY (1).

Das Ergebnis — die Pw-Zahl — wird angegeben in mg P₂O₅ gelöst pro Liter Boden.

Entwicklung der Methode

Die Methode ist stufenweise entwickelt worden. Bei der Beurteilung der verschiedenen Entwicklungsphasen war immer die Korrelation der P-Wasserzahlen mit den Phosphorsäuregehalten der Versuchspflanzen eines Gefäßversuches mit 88 Böden entscheidend.

Anfänglich wurde die Extraktion mit einem Verhältnis von Wasser zu Boden von 3¹/₃ zu 1 durchgeführt, beispielsweise 50 ml Wasser zu 15 g Boden. In Gefäßversuchen war die Korrelation der P-Wasserzahlen mit den Phosphorsäuregehalten von Kartoffelkraut befriedigend, wenn nur Einzelbodenarten in Betracht genommen wurden. Stufenweise Erweiterung des Verhältnisses von Wasser zu Boden führte zu einer Herabsetzung der Unterschiede zwischen verschiedenen Bodenarten hinsichtlich der Beziehung zwischen den P-Wasserzahlen und den Phosphorsäuregehalten der Pflanzen. Bei einem Verhältnis von 40 zu 1 gab es keine wesentlichen Unterschiede mehr, mit Ausnahme der künstlich durch Vermischen von Moor und Sand entstandenen Sand-Moorböden, deren P-Wasserzahlen im Vergleich zu den anderen Böden um ungefähr 50% höher waren bei gleicher Verfügbarkeit der Bodenphosphorsäure für die Pflanzen.

Weitere Untersuchungen machten uns darauf aufmerksam, daß der Feuchtigkeitsgrad der Bodenproben einen starken Einfluß auf die P-Wasserzahlen haben kann. Dieser Einfluß zeigte sich besonders bei Böden mit hohem Gehalt an organischer Substanz, also bei Moor- und Sand-Humusböden.

*) Dr. Ir. H. A. SISINGH, Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Abt. für Bodenchemie, Haren-Groningen/Holland, Oosterweg 92.

Abbildung 1 zeigt den Einfluß künstlich variierten Feuchtigkeitsgrades für einige Böden.

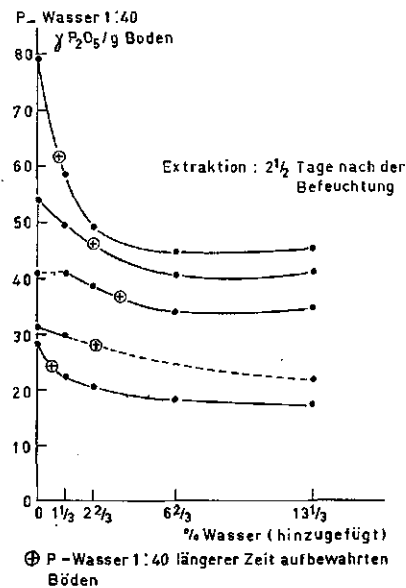


Abb. 1
Einfluß des Feuchtigkeitsgrades des Bodens auf die P-Wasserzahl (1 : 40)

Die Bodenproben wurden in verschiedenem Maße mit Wasser befeuchtet bis zu einem Wassergehalt von 13 1/3 %. Zweieinhalb Tage später wurden die Extraktionen mit Wasser im Verhältnis 40 zu 1 durchgeführt. Die Kurven zeigen, wie stark die P-Wasserzahlen mit zunehmendem Feuchtigkeitsgrad abnehmen.

Es ist klar, daß man keine hohe Reproduzierbarkeit der P-Wasserzahlen erwarten kann, wenn der Feuchtigkeitsgrad der Bodenproben nicht in irgend einer Weise ausgeglichen wird. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten: entweder Vortrocknen oder Vorbefeuchten der Bodenproben.

Bei starkem Trocknen der Böden kurz vor der Extraktion ist aber die Korrelation zwischen den P-Wasserzahlen und den P-Gehalten der Pflanzen wiederum stark verschieden für die verschiedenen Bodenarten. Ein Vorbefeuchten der Böden bis zur Sättigung, 22 Stunden vor der Extraktion, gab eine ausgezeichnete, für alle Bodenarten, einschließlich der Sand-Moorböden, gleiche Beziehung. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde die Vorbefeuchtung der Bodenproben in die Methode aufgenommen.

Schließlich wurde das Abmessen des Bodens nach Gewicht ersetzt durch Abmessen auf Volumen. Diese Umstellung geschah wegen technischer Schwierigkeiten bei routinemäßiger Abmessung eines bestimmten Bodengewichtes in großen Serien (Abbildung 2). Die Reproduzierbarkeit der P-Wasserzahlen ist hierbei fast so gut wie beim Abmessen nach Gewicht. Für die Sand-Moorböden war der Anschluß an die übrigen Bodenarten hinsichtlich der vorher genannten Korrelation der P-Wasserzahlen noch etwas besser.

Prinzipielle Aspekte der wäßrigen Extraktion der Bodenphosphorsäure

Die zur Entwicklung der P-Wassermethode durchgeführten Extraktionen mit variiertem Verhältnis von Wasser zu Boden vermittelten uns den Eindruck, daß es



Abb. 2
Gerät zur Abmessung des Bodens auf Volumen

wenigstens bei weiten Verhältnissen eine ziemlich einfache funktionelle Beziehung zwischen der Phosphorsäurekonzentration des Filtrats und dem Verhältnis von Wasser zu Boden gibt. Die Möglichkeit, diese Beziehungen mathematisch zu beschreiben, wurde untersucht.

Zur Einführung in dieses Thema soll im folgenden zuerst eine reine Phosphorsäurelösung, also ein einphasiges System, betrachtet werden.

Bezeichnen wir die Phosphorsäuremenge in der Lösung mit E , das Volumen der Lösung mit v und die Phosphorsäurekonzentration mit c , dann gilt folgende Beziehung:

$$E = v \cdot c \quad \text{oder} \quad v = E \cdot \frac{1}{c}$$

Ändert man das Volumen der Lösung durch Hinzufügen von verschiedenen Mengen reinen Wassers, dann bekommt man eine Reihe verschiedener v - und c -Werte, während E selbstverständlich unverändert bleibt. Der letzten Gleichung nach gibt es dann eine lineare Beziehung zwischen v und $\frac{1}{c}$, die, graphisch dargestellt, eine Gerade gibt mit dem Gradienten E , die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht.

Es ist klar, daß ein so einfaches Modell, wie das hier betrachtete, nicht passend sein kann für die Phosphorsäurebeziehungen in einer Bodensuspension, deren festen Teile Phosphorsäure binden. Außerhalb der Lösung soll hier die Anwesenheit einer Zwischenschicht in Rechnung getragen werden, die wir als Sorptionsschicht bezeichnen (Abbildung 3).

Bezeichnen wir das Volumen der Lösung von 1 g Boden mit v_0 und das des Wassers in der Sorptionsschicht mit v_1 , dann ist das Totalvolumen des Wassers also $v_0 + v_1 = v$.

Die entsprechenden Phosphorsäurekonzentrationen sind c_0 und c_1 .

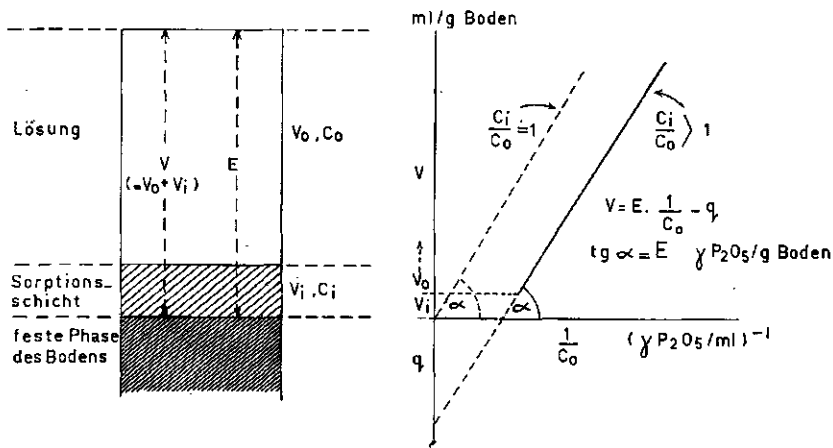


Abb. 3

Schematisches Bild der Phosphorsäureverteilung in einer Bodensuspension und eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen v und $\frac{1}{c_0}$ bei festen Werten E und q

Die Phosphorsäuremenge in der Lösung ist $v_0 c_0$ und die in der Sorptionsschicht $v_i c_i$. Die Totalmenge E der reaktiven Phosphorsäure ist gleich der Summe dieser Einzelmengen.

$$E = v_0 c_0 + v_i c_i$$

$$v_0 = \frac{E}{c_0} - \frac{v_i c_i}{c_0}$$

$$v = \frac{E}{c_0} - v_i \left(\frac{c_i}{c_0} - 1 \right) +$$

Bezeichnet man: $v_i \left(\frac{c_0}{c_i} - 1 \right) = q$, dann wird die Gleichung: $v = \frac{E}{c_0} - q$.

In einem Versuch mit variiertem Wasservolumen v pro g Boden bekommt man eine Reihe c_0 -Werte. Die Beziehung zwischen v und $\frac{1}{c_0}$ wird linear sein, falls sowohl E wie q Konstanten im Variationsbereich von v sind.

Abbildung 4 zeigt die Beziehung zwischen v und $\frac{1}{c}$ für einige Böden, die bei variiertem Verhältnis von Wasser zu Boden eine Stunde bei 20° C rotierend geschüttelt wurden.

Für alle Böden in diesem Versuch ist die Beziehung im Bereich der weiten Verhältnisse von etwa $v = 10$ an linear. Bei niedrigeren Verhältnissen ist die Beziehung meistens nicht mehr linear. Die Formel $v = \frac{E}{c_0} - q$ reicht also nicht zur völligen Beschreibung dieser Beziehung aus. Man könnte sogar auch an der realen Bedeutung der Parameter E und q in dem geradlinigen Teil zweifeln.

Es gibt aber eine Möglichkeit, um wenigstens den E-Wert in dieser Hinsicht zu überprüfen, nämlich mittels Anwendung radioaktiven Phosphors nach dem Isotopen-Verdünnungsprinzip. Der mit ^{32}P bestimmte E-Wert hat, seiner Definition nach, Ähnlichkeit mit dem E-Wert, der in Versuchsserien mit variiertem Verhältnis von Wasser zu Boden — ohne ^{32}P — bestimmt wird. In beiden Fällen handelt es sich um eine Menge reaktiver Phosphorsäure. Für die Extraktion verwendet man Wasser mit trägerfreier radioaktiver Phosphorsäure, wie zum Beispiel einer chemisch nicht mehr zu detektierenden Menge Monokaliumphosphat.

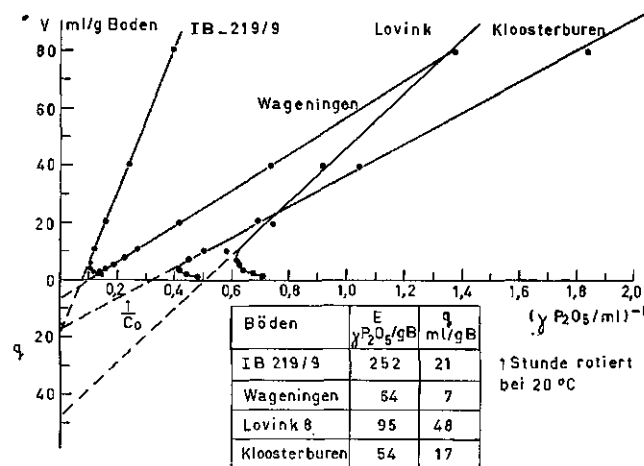


Abb. 4
Lineare Beziehung
zwischen v und $\frac{1}{c_0}$
im Bereich weiter
Verhältnisse
Wasser : Boden für
verschiedene Bodenarten

Wenn dies für alle Objekte der Versuchsserien mit variiertem Verhältnis von Wasser zu Boden gemacht wird, kann man die Bestimmungen der entsprechenden E-Werte mit und ohne Anwendung von ^{32}P kombinieren. Zur Unterscheidung wird der E-Wert, bestimmt *ohne* Anwendung radioaktiver Phosphorsäure mit E_d und derjenige *mit* Anwendung von ^{32}P mit E_r bezeichnet.

Die ^{32}P -Konzentration des Wassers vor der Extraktion bezeichnen wir mit R und die ^{32}P -Konzentration am Ende der Extraktion, also im Filtrat, mit r . Bei völliger Mischung von ^{32}P mit der reaktiven Bodenphosphorsäure gilt die Beziehung:

$$\frac{\text{Totalmenge des } ^{32}\text{P}}{\text{ } ^{32}\text{P}\text{-Menge in der Lösung}} = \frac{\text{Totalmenge der reaktiven Boden-P}}{\text{Bodenphosphorsäuremenge in der Lösung}}$$

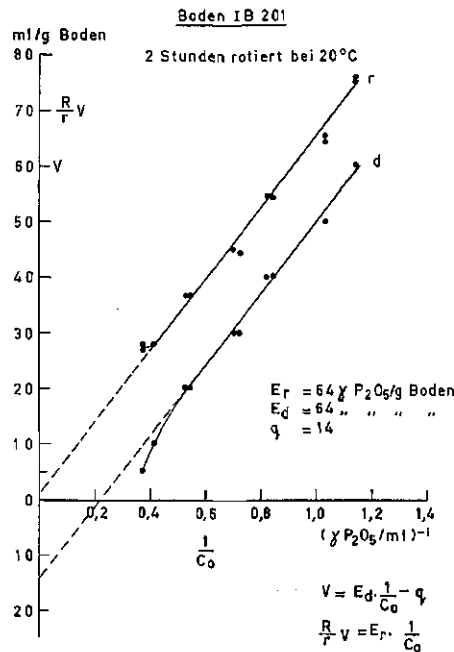
oder in Symbolen: $\frac{Rv}{rv_0} = \frac{E_r}{v_0 c_0}$. Beide Glieder der Gleichung multipliziert mit v_0 ergibt:

$$\frac{Rv}{r} = \frac{E_r}{c_0}$$

Falls E_r sich nicht ändert im verwendeten Variationsbereich des Verhältnisses von Wasser zu Boden ($= v$), muß es eine lineare Beziehung zwischen $\frac{Rv}{r}$ und $\frac{1}{c_0}$ geben mit dem Gradient E_r .

Abbildung 5 zeigt eine kombinierte graphische Darstellung der Beziehung zwischen $\frac{Rv}{r}$ und $\frac{1}{C_0}$ einerseits sowie der Beziehung zwischen v und $\frac{1}{C_0}$ andererseits: Die Linien verlaufen parallel, das heißt, die Gradienten sind gleich und deshalb sind E_r und E_d gleich, wenigstens im Bereich der weiten Wasser/Boden-Verhältnisse.

Abb. 5
Übereinstimmung
zwischen E_d - und
 E_r -Werten bei weiten
Verhältnissen
Wasser : Boden



Die Gleichwertigkeit der beiden E-Werte, die unabhängig von einander bestimmt wurden, unterstützt die Erwartung, daß sie tatsächlich reelle Mengen Phosphorsäure darstellen.

Betrachten wir jetzt den Einfluß der Extraktionszeit. Einige Versuchsserien mit variiertem Verhältnis von Wasser zu Boden wurden bei verschiedener Extraktionszeit durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt.

Die Gradienten zeigen, daß der E-Wert mit der Extraktionszeit zunimmt und sich einem Höchstwert nähert. Bemerkenswert ist, daß die Linien in *einem* Punkt zusammentreffen. In diesem Punkt ist die Phosphorsäurekonzentration also unabhängig von der Zeit, auch wenn es noch kein Gleichgewicht in der Suspension gibt.

Auch der q -Wert nimmt zu, ungefähr in gleichem Maße wie der E-Wert. Während der Extraktion reaktiviert also nicht nur die Bodenphosphorsäure, sondern auch der Phosphorsäurebindungskomplex des Bodens, der in bestimmter Weise in dem q -Wert zum Ausdruck kommt.

Die Phosphorsäurekonzentration der Lösung und somit auch die P-Wasserzahl, werden bei methodisch festgelegtem Verhältnis von Wasser zu Boden also immer durch die beiden zeitabhängigen Größen E und q bestimmt.

Kehren wir jetzt zurück zu der noch ungelösten Frage nach der Ursache der beschränkten Gültigkeit der Formel:

$$v = \frac{E}{c_0} - q$$

Bei engen Verhältnissen von Wasser zu Boden, also bei niedrigen v -Werten, zeigte sich, daß die Beziehung zwischen v und $\frac{1}{c_0}$ nicht linear ist. Damit tritt die Frage auf, welcher wesentliche Unterschied zwischen engen und weiten Verhältnissen von Wasser zu Boden besteht in Bezug auf die Bedingungen, welche entweder die Menge oder die Verteilung — oder beides — der reaktiven Phosphorsäure in einer Bodensuspension bestimmen.

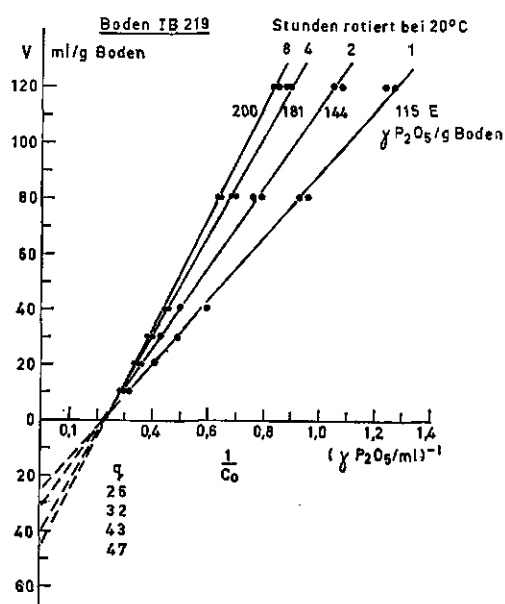


Abb. 6
Einfluß der Extraktionszeit
auf E und q

Es ist bekannt, daß neutrale Elektrolyte einen starken Einfluß auf die Phosphorsäurekonzentration in einer Bodensuspension haben. Mit ansteigender Elektrolytkonzentration nimmt die Phosphorsäurekonzentration der Lösung ab. Die Ursache könnte eine Änderung des E-Wertes sowie eine Änderung des q -Wertes sein. Je enger das Verhältnis von Wasser zu Boden ist, um so höher ist die Konzentration der aus dem Boden gelösten Salze.

Um festzustellen, ob die nicht-lineare Beziehung zwischen v und $\frac{1}{c_0}$ im Bereich enger Verhältnisse von Wasser zu Boden bedingt wird durch die schwankenden, relativ hohen Salzkonzentrationen, führten wir einen Versuch durch mit variiertem Verhältnis von Wasser zu Boden, wobei aber die Konzentration der Bodensalze durch künstlichen Eingriff für alle Objekte der Versuchsserie konstant gehalten wurde. Dazu verwendeten wir variierte Mischungen von Wasser und phosphorsäurefrei gemachtem Filtrat einer vorher bereiteten Suspension desselben Bodens.

Phosphorsäurefreies Filtrat bereitet man mittels Behandlung des ursprünglichen Filtrats mit getrocknetem Eisenhydroxid, das man vorher in Filterpapier präzipitiert hat. Für zurückgebliebene Spuren Phosphorsäure in dem in dieser Weise bereiteten Filtrat soll eine Korrektur in Rechnung getragen werden. Dazu ersetzt man den v -Wert in der Formel durch $\left(v - \frac{v_f c_f}{c_0}\right)$. v_f und c_f stellen beziehungsweise das Volumen pro g Boden und die Phosphorkonzentration des behandelten Filtrats dar.

Leitfähigkeitsmessungen zeigten, daß die Elektrolytkonzentration am Ende der Extraktion für alle Objekte einer Versuchsserie dieselbe war. Nur die Phosphorkonzentrationen waren verschieden in Zusammenhang mit dem Verhältnis von Flüssigkeit zu Boden.

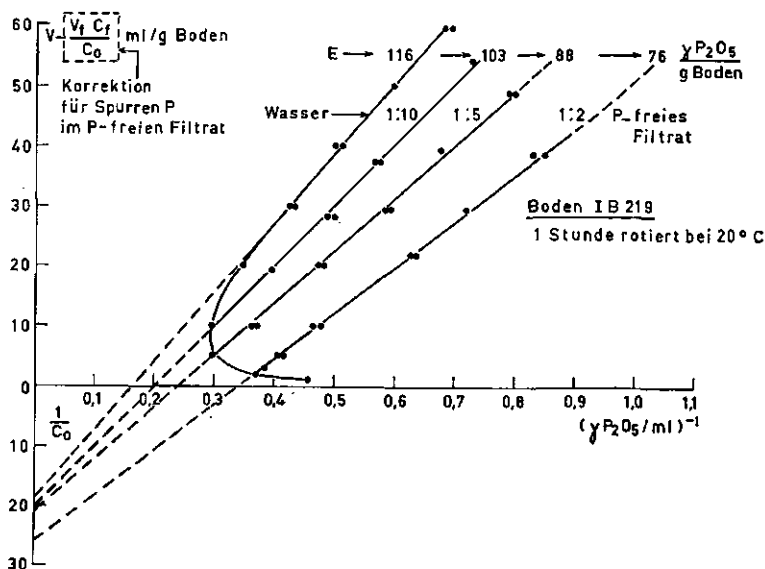


Abb. 7
Extraktion bei variiertem Extraktionsverhältnis mit fester Bodenelektrolytkonzentration durch Anwendung P-freier Filtrate der Bodensuspension

Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse von vier Versuchen: einem Versuch mit normaler wäßriger Extraktion und drei Versuchen mit festen Bodensalzkonzentrationen. Die kennzeichnenden Salzkonzentrationen dieser letzten drei Versuche stimmten überein mit denjenigen, die sich bei normaler wäßriger Extraktion bei den entsprechenden Verhältnissen 2, 5 und 10 ml Wasser pro g Boden bildeten.

Es zeigt sich, daß bei konstanter Salzkonzentration die Beziehung zwischen $\left(v - \frac{v_f c_f}{c_0}\right)$ und $\frac{1}{c_0}$ im ganzen Bereich der Verhältnisse von Flüssigkeit zu Boden linear ist, also auch bei engen Verhältnissen. Die Gradienten der Geraden, und damit auch die E-Werte, nehmen mit ansteigender Salzkonzentration ab, während die q -Werte dabei ansteigen. Die Salzkonzentration beeinflußt also die Menge der reaktiven Phosphorsäure sowie die Verteilung auf Lösung und Sorptionsschicht.

Was hier eigentlich vorgeht, ist ohne weiteres nicht klar. Nähere Auskunft gibt aber eine kombinierte Bestimmung der vorher genannten E_d - und E_r -Werte bei konstanter höherer Salzkonzentration. Statt mit Mischungen von Wasser und Phosphorsäurefrei gemachtem Filtrat verwendeten wir hier — zur Vereinfachung — eine 0,01 Molare CaCl_2 -Lösung, deren Konzentration so viel höher ist wie die der Bodensalze, daß letztere keinen wesentlichen Einfluß auf die Werte q und E haben kann.

Die Ergebnisse der E_d - und E_r -Wert-Bestimmung mit reinem Wasser und mit CaCl_2 -Lösung sind in Abbildung 8 kombiniert dargestellt. Im Vergleich mit den E_d - und E_r -Werten, bestimmt in Wasser, ist der E_d -Wert in CaCl_2 -Lösung niedriger, der E_r -Wert aber höher geworden.

Wie bekannt, kann bei der E_r -Wertbestimmung auch möglicherweise während der Extraktion sekundär präzipitierte Phosphorsäure mitbestimmt werden. Der E_d -Wert aber bezieht sich nur auf die sich am Ende der Extraktion in reaktivem Zustande befindende Phosphorsäure. Die Differenz zwischen E_r - und E_d -Wert läßt sich also mit großer Wahrscheinlichkeit als eine Menge sekundär präzipitierter Phosphorsäure identifizieren.

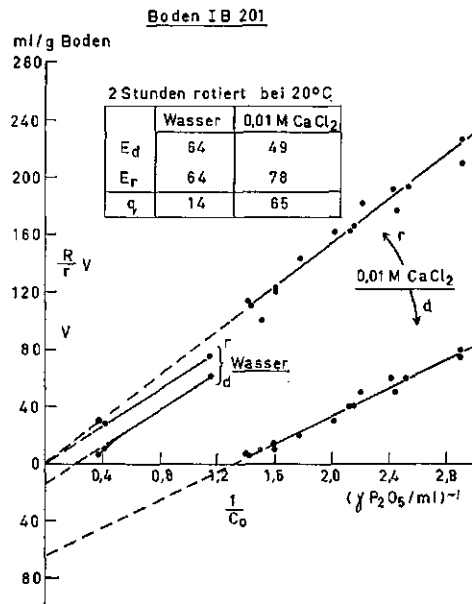


Abb. 8
 E_d - und E_r -Werte bei
höherer Elektrolyt-
konzentration

In der Vergangenheit sind manche Forschungen, die sich auf das Phosphorsäuregleichgewicht in Bodensuspensionen bezogen, bei relativ engen Verhältnissen von Wasser zu Boden oder bei künstlich erhöhten Elektrolytkonzentrationen durchgeführt worden. Sie lagen damit in einem Bereich in dem sekundäre Präzipitation eines Teiles der anfänglich reaktivierten Phosphorsäure die Phosphorsäurebeziehungen kompliziert machen kann.

Bei wäßriger Extraktion mit weitem Verhältnis von Wasser zu Boden, wie zum Beispiel bei der neuen P-Wassermethode, gibt es eine solche Komplikation nicht. Mit dem methodisch festgelegten Verhältnis von Wasser zu Boden wie 60 zu 1 wird die P_w -Zahl also durch *nur zwei* Parameter bestimmt, nämlich durch die Größen E und q , die zusammen den Phosphorsäurezustand des Bodens kennzeichnen.

Die Pw-Zahl kennzeichnet eine Phosphorsäuremenge, nämlich die Menge, die sich aus dem Produkt $60 c_0$ berechnen läßt und einen Teil der Totalmenge E der reaktiven Phosphorsäure darstellt. Die Größe dieses Teiles kann aus der vorher betrachteten Formel abgeleitet werden wie:

$$\text{Pw-Zahl} = \frac{60}{60 + q} \cdot E$$

Bei der Entwicklung der Pw-Methode ist stufenweise, durch Änderung des v-Wertes, der Wert des Quotienten $\frac{v}{v + q}$ geändert worden, bis bei $v = 60$ der landwirtschaftlich gute Erfolg erreicht wurde.

Daß dies überhaupt möglich war, weist darauf hin, daß es bei wäßriger Extraktion Parallelen geben muß zwischen den Parametern E und q einerseits und den entsprechenden Parametern, die den Phosphorsäurezustand des Bodens unter Feldbedingungen kennzeichnen, nämlich die Menge reaktive Phosphorsäure und die Phosphorsäurebindungsfähigkeit des Bodens.

Zusammenfassung

Eine neue, in den Niederlanden entwickelte P-Wasser-Methode ist hauptsächlich gekennzeichnet durch:

1. ein weites Verhältnis von Wasser zu Boden (60 : 1 auf Volumen)
2. eine Vorbefeuchtung des Bodens
3. das Abmessen des Bodens auf Volumen.

In einem Überblick wird die Entwicklung der Methode erläutert.

Weiter werden gewisse Faktoren betrachtet, die die Phosphorsäurekonzentration des Filtrats einer wäßrigen Bodensuspension bestimmen.

Es zeigte sich, daß es bei Extraktionen mit variierten weiten Verhältnissen von Wasser zu Boden eine einfache Beziehung gibt zwischen der Phosphorsäurekonzentration (c) des Filtrats, der Menge (E) reaktiver Phosphorsäure, der Fähigkeit (q) des Bodens zu reversibler Bindung der Phosphorsäure und dem Wasser/Boden-Verhältnis (v), nämlich:

$$v = \frac{E}{c} - q$$

Die, als Parameter dieser Funktion berechnete Menge E reaktiver Phosphorsäure stimmt überein mit dem E-Wert, den man nach dem bekannten Isotopenverdünnungsprinzip mit ^{32}P bestimmt. Bei höheren Konzentrationen neutraler Salze, auch schon bei denen, die bei engen Verhältnissen Wasser : Boden auftreten, gibt es jedoch keine Übereinstimmung zwischen diesen E-Werten. Die Differenz zwischen den E-Werten läßt sich identifizieren als eine Menge während der Extraktion sekundär gefällter Bodenphosphorsäure.

Eine derartige Komplikation gibt es nicht bei einem weiten Verhältnis Wasser : Boden, wie bei der neuen P-Wasser-Methode. Die Beziehung zwischen der Pw-Zahl (60 : 1) und der Menge reaktiver Bodenphosphorsäure ist hier sehr einfacher Art, nämlich:

$$\text{Pw-Zahl} = \frac{60}{60 + q} E$$

Die landwirtschaftlich guten Ergebnisse der Methode veranlassen zu Betrachtungen über Parallelen zwischen E und q einerseits und den entsprechenden Parametern, die den Phosphorsäurezustand des Bodens unter Feldbedingungen kennzeichnen.

Schrifttum

1. MURPHY, J. und J. P. RILEY: Anal. chim. Acta 27, 31—36, 1962