

532

Sonderdruck
aus der Zeitschrift: **Bodenkunde und Pflanzenernährung**,
6. (51.) Band, Heft 3/4, Seite 144–154, 1938.
Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstraße 3.

BIBLIOTHEEK
INSTITUUT VOOR
BODEMVRUCHTBAARHEID
GRONINGEN

63.4.16.2 1.63.81.031

**Die Löslichkeit von Bodenphosphat in Wasser,
Zitronensäure und Königswasser.**

SEPAR.
No. 14553

Von **O. de Vries, C. W. G. Hetterschij** und **F. v. d. Paauw**.
Aus der Rijkslanbouwproefstation Groningen (Holland).
Eingegangen: 9. November 1937.

Die Löslichkeits-Verhältnisse der Phosphate im Boden sind verwickelter als diejenigen des K, Ca usw. und werden beeinflusst von Faktoren, welche man meistens mit dem Worte „Festlegung“ kurz zusammenfaßt. Dies hat schon früh dazu geführt, daß man beim Studium des Phosphathaushalts mehrere analytische Methoden nebeneinander anwandte, um sich dadurch ein vollständigeres Bild zu verschaffen. Sehr bekannt wurde die Methode Lemmermann, wobei Auszüge mit 1%iger Zitronensäurelösung bei Zimmertemperatur bzw. mit Königswasser unter Erhitzen hergestellt werden, und neben den gefundenen Phosphatlöslichkeiten auch ihr Verhältnis (die „relative Löslichkeit“) zur Beurteilung vom Phosphatzustand des Bodens benutzt wird.

**Zitronensäurelösliche und Gesamt-Phosphorsäure
(P-Zitr und P-Total.)**

Die Lemmermannsche Untersuchungsmethode, und die von Lemmermann angegebenen Grenzzahlen (25 mg P_2O_5 löslich in Zitronensäure und 25% für die relative Löslichkeit) sind im Laufe der Zeit viel benutzt worden; einem näheren Studium des gegenseitigen Verhältnisses der erhaltenen Werte scheint aber wenig Aufmerksamkeit gewidmet zu sein. Vergleicht man die Zahlen für verschiedene Phosphatzustände eines Bodens graphisch, so kommt dabei eine interessante Vereinfachung zum Vorschein in dem Sinne, daß bei einem bestimmten Boden die Zahlen einen einfachen, oft praktisch gradlinigen Zusammenhang zeigen. Für eines unserer Versuchsfelder (Pr 8 in Sappemeer auf altem moorkolonialem Boden) haben wir eine Anzahl Untersuchungsergebnisse für Parzellen mit verschiedenem Phosphatzustand in Abbildung 1 angegeben: die Punkte liegen in einem schmalen Streifen, wodurch sich leicht eine gerade Mittellinie CQP ziehen läßt. Wir erwähnen beiläufig, daß die P-Total Zahlen in üblicher Weise nach Lemmermann erhalten wurden, alle in dieser Arbeit besprochenen P-Zitr-Zahlen jedoch in vereinfachter Weise kolorimetrisch bestimmt (1, 3) und mit einem etwas größeren Fehler als bei der Lemmermannschen Methode behaftet sind; der Zusammenhang in Abbildung 1 wäre, falls beide Größen nach Lemmermann bestimmt worden wären, wahrscheinlich etwas enger gefunden.

Für denjenigen, der die Resultate lieber in einer Formel ausgedrückt sieht, erwähnen wir, daß P-Zitr und P-Total in Abbildung 1 zusammenhängen nach der Formel $P\text{-Zitr} = \alpha (P\text{-Total} - U)$, wobei U der Abstand OC , also hier 78 Phosphateinheiten ($\text{mg P}_2\text{O}_5$ je 100 g Boden) ist, und der Faktor α die Neigung der geraden Linie CP mit der Abszisse (tg PCE oder $\frac{PE}{CE}$, hier also 0,61). Die Formel wird also in diesem Fall $Z = 0,61 (T-78)$.

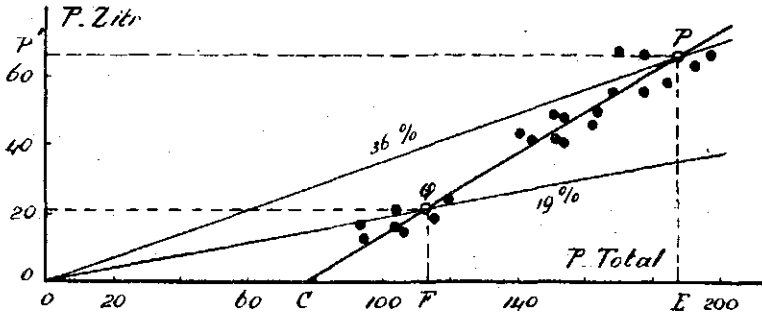


Abbildung 1.

P-Zitr und P-Total für verschiedene Phosphatzustände auf einem Versuchsfeld (Pr 8). Relative Löslichkeit nach Lemmermann, Zusammenhang der Punkte nach einer geraden Linie.

Diese Formel, wie auch Abbildung 1, würde nun besagen, daß im Boden eine Menge U oder $OC = 78$ Einheiten Phosphat anwesend ist, welche nicht in Zitronensäure, aber wohl in Königswasser löslich ist, und daß vom mehr anwesenden Phosphat die Zitronensäure-Löslichkeit stets 61% von der Löslichkeit in Königswasser beträgt. Es braucht nicht auseinandergesetzt zu werden, daß in Wirklichkeit die Verhältnisse im Boden nicht so scharf und einfach sind; im Gegenteil werden die Löslichkeitsverhältnisse allmählich ineinander übergehen. Die Linie PC wird sich in ihrem unteren Teil sicher nach dem Punkte O zu krümmen. Während die gerade Linie PC also nur eine Annäherung sein kann, und die sich daran anknüpfenden Auseinandersetzungen stets mit diesem Vorbehalt zu betrachten sind, ist — wie wir sehen werden — der von Abbildung 1 dargestellte Zusammenhang doch so deutlich ausgeprägt, daß man für praktische Zwecke daran einen sehr guten Anhalt hat.

Bei der Lemmermannschen Betrachtungsweise wird nun angegeben $P\text{-Zitr } P'O = PE = 67$, $P\text{-Total } OE = 187$, und Relative Löslichkeit $\frac{PE}{OE} = 36\%$. Eine andere Parzelle Q zeigt $P\text{-Zitr } QF = 21\frac{1}{2}$, $P\text{-Total } OF = 113$ und eine relative Löslichkeit $\frac{QF}{OF}$

von 19% und so weiter. Der enge Zusammenhang zwischen P-Zitr und P-Total bei verschiedenen Phosphatzuständen von einem gleichen Boden kommt bei dieser Betrachtungsweise nicht zum Ausdruck, und es entgeht einem, daß man P-Zitr und P-Total, eine aus der anderen, graphisch nach Abb. 1 oder numerisch nach der oben gegebenen Formel ableiten kann (mit der aus Abb. 1 ersichtlichen Genauigkeit), so daß — wenn einmal durch einige Beobachtungen die Lage von CP bestimmt ist — für denselben Boden (Parzelle, Versuchsfeld) die Bestimmung einer der beiden Größen genügt und es nicht nötig wäre, stets beide nebeneinander zu bestimmen.

Der einfache Zusammenhang, der in Abb. 1 für ein Versuchsfeld abgebildet ist, findet sich nun in allgemeinen Zügen in allen von uns bis jetzt untersuchten Fällen, wohlverstanden aber so, daß die Lage der Punktbahn verschieden und für den betreffenden Boden in bestimmten Hinsichten charakteristisch ist. Abb. 2

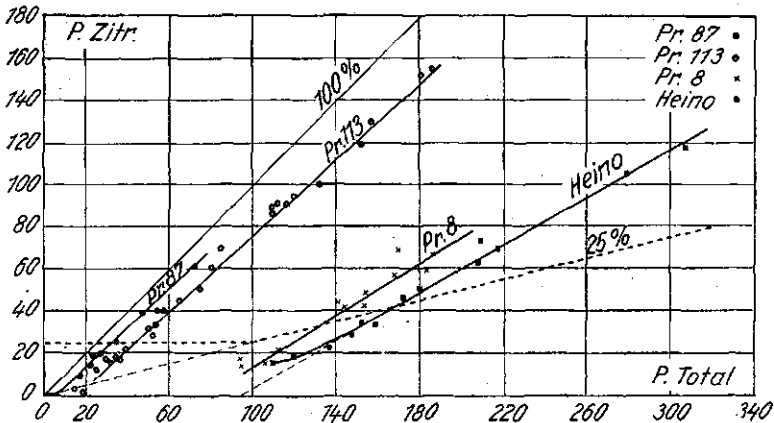


Abbildung 2.

Dasselbe für vier Versuchsfelder auf verschiedenen Bodentypen. Grenze nach Lemmermann (P-Zitr 25, Relative Löslichkeit 25%).

zeigt drei weitere Beispiele, und zwar für Bodentypen, von denen wir den Phosphathaushalt ausführlich untersucht und beschrieben haben (1, 2, 3). Man sieht deutlich, in welchem engem Streifen die Beobachtungen je Bodentyp liegen und wie verschieden die Lage für diese Bodentypen ist. Bei dem kürzlich urbar gemachten moorkolonialen Boden von Pr 87 mit großer Phosphatbeweglichkeit ist die Formel $Z = 0,94 (T - 6)$. Die Löslichkeit des Bodenphosphats in Zitronensäure ist fast so groß wie in Königswasser (Faktor 0,94); der Punktstreifen liegt der 100%-Linie fast parallel. Dasselbe ist der Fall für den Heidesandboden von Pr 113. Dagegen kommt beim eisenhaltigen Sand mit starker Phosphatfestlegung (Heino) die Formel $Z = 0,56 (T - 94)$ heraus, welche zeigt, daß von zugesetztem Phosphat nur ungefähr die Hälfte in

Zitronensäure löslich bleibt (Faktor 0,56; geringe Neigung der Mittellinie), während ein beträchtlicher Teil des in Mineralsäure löslichen Phosphats in Zitronensäure nicht löslich ist oder unlöslich wird. Die Konstanten sind für die vier behandelten Böden:

	α	U
Pr 87, neuer moorkolonialer Boden	0,94	6
Pr113, Heidesandboden	0,91	16
Pr 8, alter moorkolonialer Boden	0,61	78
Heino, eisenhaltiger Sandboden	0,56	94

In Abb. 3 bringen wir die Mittellinien von einer Anzahl Versuchsfeldern auf verschiedenen Bodentypen zusammen. Meistens sind diese viel weniger ausführlich untersucht wie diejenigen in Abb. 1 und 2. Man sieht, daß die Linien einander weitgehend parallel gehen; nur in einigen Fällen (D 19, Pr 118,

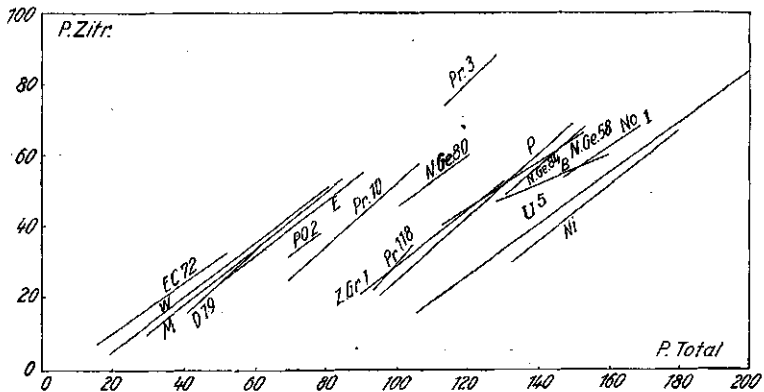


Abbildung 3.

Mittellinien wie in Abbildung 1 und 2, für mehrere Versuchsfelder. EC 72 und E: neuer moorkolonialer Boden. Pr 3, Pr 10, ZGr 1, B: alter moorkolonialer Boden. W, M, D 19: Heidesandboden. PO 2, NGe 58, NGe 80, NGe 84, No. 1: alter humoser Sandboden. Pr 118, P: Savelboden. U 5, Ni: Meerestonboden.

B, NGe 58) kreuzt eine Linie die anderen, und es wäre näher zu ermitteln, ob dies bei einer ausgedehnteren Untersuchung eines solchen Falles sich bestätigen würde. Jedenfalls ergibt sich ein viel engerer Zusammenhang zwischen P-Zitr und P-Total, als man bis jetzt annahm; eine Charakterisierung verschiedener Bodentypen auf Grund der Lage der Mittellinie oder numerisch der zwei Zahlen α und U in der Formel $Z = \alpha(T - U)$ läßt sich zwangslos geben. Wir kommen darauf zurück, nachdem wir in folgendem Abschnitt dieser Charakterisierung eine mehr allgemeine Fassung gegeben haben, wollen uns aber erst mit den verwandten Verhältnissen zwischen P-Zahl (in Wasser) und P-Zitr beschäftigen.

P-Zahl und P-Zitr.

Da die Phosphatbestimmung nach Lemmermann für die einfache und billige Massenuntersuchung zu langwierig und zu teuer ist, wurde für unser Betriebslaboratorium (welches jährlich mehrere Zehntausende Bodenproben auf Phosphat zu untersuchen hat), wie schon erwähnt, eine einfachere P-Zitr-Bestimmung ausgearbeitet. Daneben wird eine P-Zahl in wäßrigem Auszug (1,3) bestimmt, welche für unsere Sandböden und moorkolonialen Böden einen sehr brauchbaren Anhalt über den Phosphatzustand gibt. Die Beratung entwickelte sich dann in dem Sinne, daß die Kombination P-Zahl und P-Zitr die alte Lemmermannsche Kombination P-Zitr und P-Total gewissermaßen ersetzte, indem die beiden ersteren immer, P-Total nur bei bestimmten, mehr eingehenden Studien festgestellt wurde.

Es stellte sich nun bei einem größeren Material heraus, daß der Zusammenhang zwischen P-Zahl und P-Zitr auch unerwartet eng ist: die Punkte für verschiedene Phosphatzustände bei einem selben Boden liegen wieder in einem engen Streifen, durch den sich eine Mittellinie unschwer ziehen läßt; es läßt sich für diese,

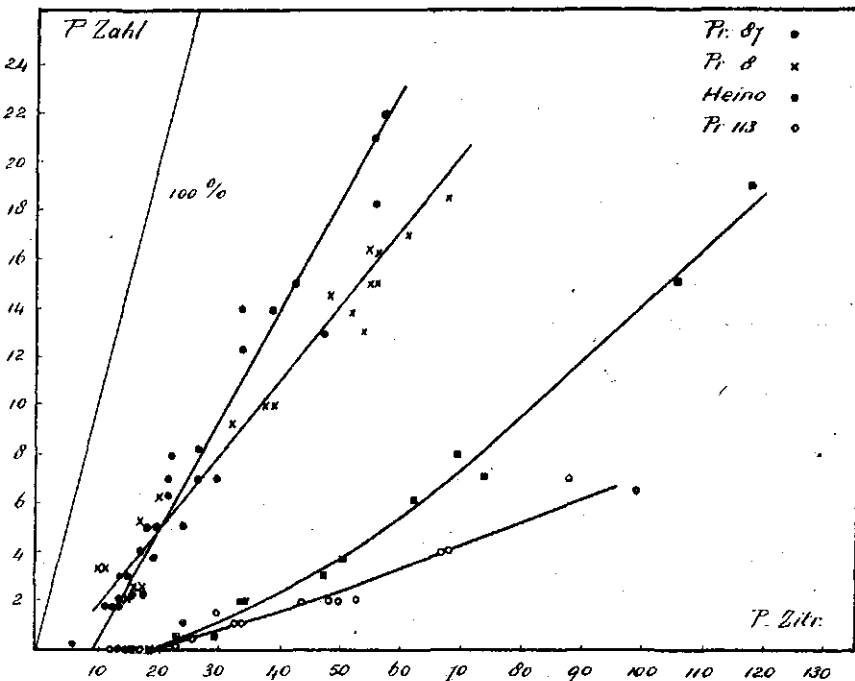


Abbildung 4.

Zusammenhang zwischen P-Zahl und P-Zitr für dieselben vier Versuchsfelder wie in Abbildung 2; auch hier enger, fast gradliniger Zusammenhang.

insoweit sie praktisch gradlinig ist, wieder eine Formel aufstellen wie im vorigen Fall. Abb. 4 zeigt die Resultate bei den schon besprochenen vier Bodentypen; man sieht daraus, daß beim Heidesand (Pr 113) und beim eisenhaltigen Sand (Heino) die Mittellinie ziemlich von einer Geraden abweicht und deutlich gebogen ist, was wohl der mehr allgemeine Fall vorstellen dürfte, der bei den anderen Beispielen im unteren Teile des Punktstreifens nicht mit genügender Sicherheit hervortritt.

Die Formel $W = \beta(Z - u)$, worin W die P-Zahl in wäßrigem Auszug, Z wie oben die P-Zitr angibt, liefert für die vier Beispiele in Abb. 4 folgende Zahlen:

	β	u
Pr 87, neuer moorkolonialer Boden	0,45	9
Pr 8, alter moorkolonialer Boden	0,31	4
Pr 113, Heidesandboden	0,11	25
Heino, eisenhaltiger Sandboden (oberer, nahezu gerader Teil)	0,23	37

Es zeigt sich dabei interessanterweise, daß die Linien für die beiden moorkolonialen Böden in der Abbildung ziemlich oben liegen — das heißt, die Phosphatlöslichkeit in Wasser bleibt bei derjenigen in 1%iger Zitronensäurelösung nicht sehr stark zurück — und daß der Streifen für den eisenhaltigen Sand von Heino deutlich niedriger liegt (bei derselben Zitronensäure-Löslichkeit ist viel weniger in Wasser löslich). Dagegen hat der Heidesandboden Pr 113 jetzt eine ganz andere Lage als in Abb. 2 und liegt sogar unter der Linie für den eisenhaltigen Sand. Anscheinend also eine starke Phosphatfestlegung, welche sich aber nur auf die Löslichkeit in Wasser bezieht: in Zitronensäure ist beim Heidesand ein großer, im eisenhaltigen Sand nur ein kleiner Teil löslich vom totalen (königswasserlöslichen) Phosphat, wie Abb. 2 zeigt. Es liegt auf der Hand, im letzteren Falle an eine Löslichkeitseinschränkung („Festlegung“) durch Eisen zu denken; wir werden auf diesen Punkt bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

Ähnliche Linien lassen sich nun für weitere Versuchsfelder ableiten; zusammengestellt bilden diese eine Abbildung, welcher Abb. 3 ähnelt und welche für die hier zu gebende allgemeine Betrachtung nicht gebracht zu werden braucht.

P-Zahl, P-Zitr und P-Total.

Der unerwartet regelmäßige Zusammenhang sowohl zwischen P-Zitr und P-Total, als auch zwischen P-Zahl und P-Zitr, sowie die Verschiedenheit im Verhalten dieser zwei Paare bei verschiedenen Bodentypen veranlaßte uns, nun das Ganze in einem Bilde zusammenzufassen. Wir wählten dazu als verbindendes Element den pH -Wert des Extraktes. Bei den wäßrigen Auszügen ist derselbe jedesmal bekannt, weil es bei unserer Bestimmungsmethode praktisch dem in üblicher Weise in wäßrigem Auszuge bestimmten pH -Wert des Bodens gleichzusetzen ist. Beim Zitronensäure-Auszug bestimmten wir bei den Massenuntersuchungen den pH -Wert des Extraktes nicht in allen Fällen einzeln; je nach dem Kalkgehalt

des Bodens und anderen Faktoren wird es mehr oder weniger vom pH der 1%igen Zitronensäurelösung (2,1) abweichen, und zwar liegt es in den meisten Fällen in der Nähe von 2,4. In denjenigen Untersuchungen, bei denen wir den pH -Wert des Zitronensäure-Auszuges bestimmten, schwankte derselbe zwischen 2,2 und 2,6. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß es sich um sandige oder humose Böden handelt, welche kein Kalziumkarbonat enthielten. Wenn letzteres anwesend ist, so setzen wir überschüssige Zitronensäure (68 mg Zitronensäure je Prozent $CaCO_3$) zu, hierbei wird der End- pH -Wert mutmaßlich mehr schwanken als oben angegeben.

Der Salpetersäure-Salzsäure-Extrakt bei der P-Total-Bestimmung gibt ein pH von etwa $-0,5$, welches in verschiedenen Böden, bei dem verwendeten Überschuß an Säure, vermutlich nicht viel schwanken wird, jedenfalls nicht so viel, daß das erhaltene Bild dadurch störend verzerrt wird.

In dieser Weise zusammengefaßt, erhalten wir nun für den kürzlich urbar gemachten moorkolonialen Boden des Versuchsfeldes Pr 87 das in Abb. 5 gegebene Bild, wobei die verschiedenen Linien verschiedene Phosphatzustände (verschiedene gedüngte Parzellen) repräsentieren. Die gute Löslichkeit — in Zitronensäure viel, in Wasser ziemlich viel in Vergleich mit dem jemals stärker sauren Extraktionsmittel — macht sich durch den ziemlich flachen Verlauf der Linien kenntlich. Ein kleines U in Abb. 2 verursacht in Abb. 5 einen fast waagerechten Verlauf der linken Hälfte der Linien; ein großes α bewirkt, daß die Linien für ver-

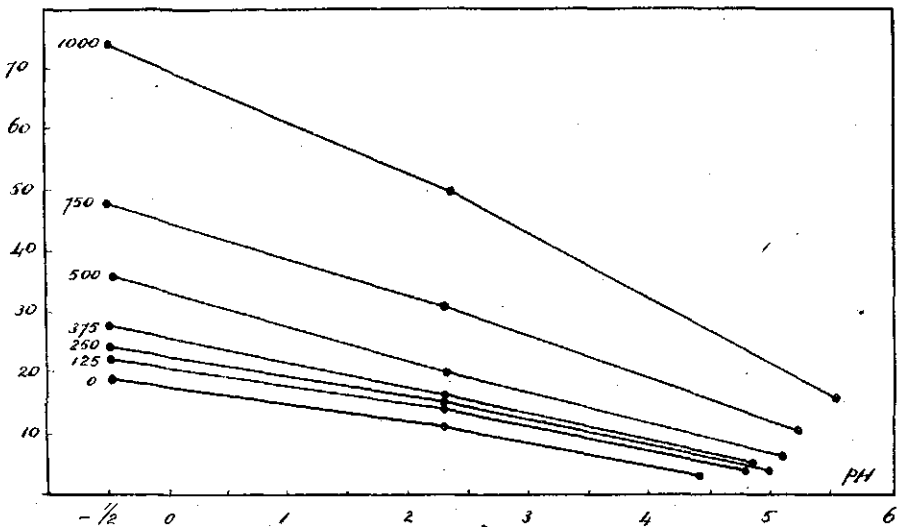


Abbildung 5.
P-Total, P-Zitr und P-Zahl nach pH angesetzt für sieben verschiedene Phosphatzustände (Gesamtgaben in $kg/ha P_2O_5$) auf Versuchsfeld Pr 87.

schiedene Phosphatzustände in der linken Hälfte von Abb. 5 einander fast parallel sind. Ähnlich ist auch der Zusammenhang von u und β mit der rechten Hälfte von Abb. 5.

Das Bild für den Heidesandboden von Pr 113 findet man in Abb. 6. U ist hier etwas größer (siehe Seite 147), und die

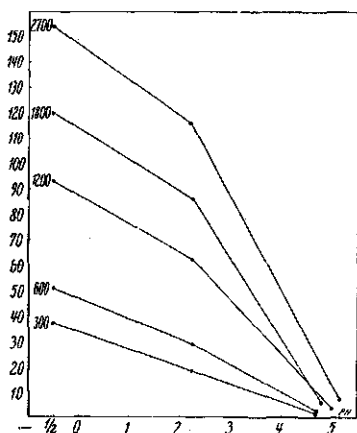


Abbildung 6.
Dasselbe für Versuchsfeld Pr 113 auf
Heidesandboden.

Linien laufen daher in ihrer linken Hälfte etwas steiler; α ist groß, die Linien laufen einander fast parallel. Die rechte Hälfte ist ziemlich stark fächerförmig, weil β klein ist (0,11). Es ist zu bemerken, daß die Linien für 600, 1200, 1800 und 2700 P_2O_5 in Abb. 6 nach oben gekrümmt sind, diejenige für 300 P_2O_5 einen ungefähr geradlinigen Verlauf hat.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem eisenhaltigen Sandboden von Heino (Abb. 7): U ist groß (94), die linken Hälften verlaufen steil; α ist mittelmäßig (0,56), diese Hälften verlaufen mäßig fächerförmig; β ist klein (0,23), die rechten Hälften verlaufen

stark fächerförmig. Alle Linien sind hier stark nach unten durchgebogen. Die Zitronensäure-Löslichkeit der Phosphorsäure ist hier, wie schon auf Seite 146, Abb. 2, besprochen, wahrscheinlich durch den großen Eisengehalt dieses Bodens bedeutend geringer als bei dem Heidesandboden (4% Fe beim Heino-Boden gegen 0,14 beim Heidesandboden Pr 113).

Nähere Betrachtung der Abbildungen 5—7.

Es läßt sich nun ableiten, daß, für den Fall, daß die Punkte für P-Zahl und P-Zitr in der ersten Darstellungsweise auf einer geraden Linie liegen (wie es in Abb. 4 annähernd der Fall ist), die Teilstücke AD, BE, CF usw. in Abb. 8 verlängert, sich in einem Punkte R schneiden müssen. Desgleichen für die Teilstücke DG, EH, FK, welche das Verhältnis für die Königswasser- und die Zitronensäure-Löslichkeit angeben. Wir erhalten in einem solchen Falle deshalb ein Bild wie Abb. 8. Es ergibt sich weiter, daß Z'Z in Abb. 8 (Z ist der Punkt, wo die Linie RW für P-Zahl gleich Null den Zitronensäure-Ordinat schneidet) den Wert u aus Abb. 4, und T'T den Wert U aus Abb. 1 repräsentiert. Die Lage von Punkt R läßt sich festlegen durch RR' und $R'W$, wobei

$$RR' = \frac{\beta}{1-\beta} u \text{ und } R'W = \frac{\beta}{1-\beta} Z'W \quad (Z'W = 5,75 - 2,4, \text{ die Differenz in pH vom wäßrigen bzw. Zitronensäure-Extrakt}).$$

Desgleichen

für Punkt S ($SS' = \frac{\alpha}{1-\alpha} U$, $S'Z' = \frac{\alpha}{1-\alpha} Z'T'$, worin $Z'T' = 2,4 + 0,5 = 2,9$). Die analytische Ableitung von Abb. 8 und von den erwähnten Werten dürfte sich hier der Kürze halber erübrigen.

Wenn die Punkte in Abb. 1 bzw. 4 nicht auf einer geraden Linie liegen — wie es wohl allgemein der Fall sein dürfte — wird der Zusammenhang in Abb. 8 sich entsprechend weniger

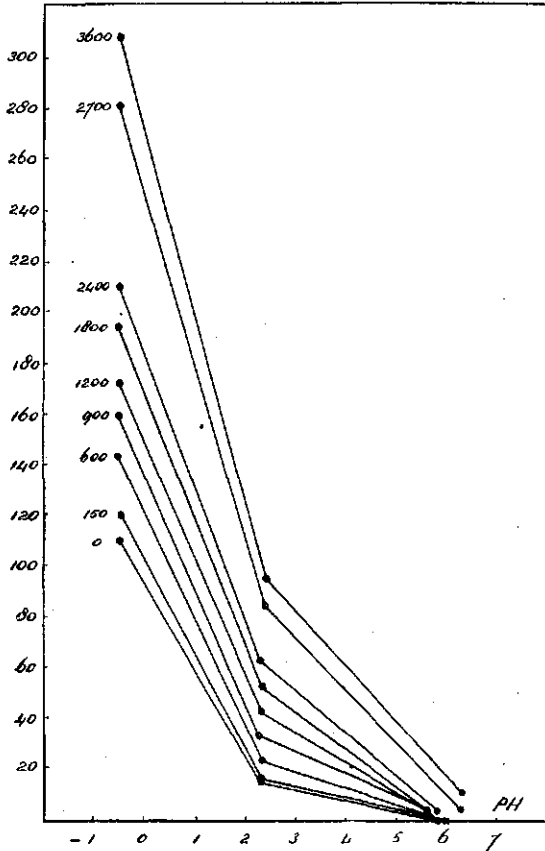


Abbildung 7.

Dasselbe für Versuchsfeld Heino auf eisenhaltigem Sandboden.

einfach gestalten; auch Beobachtungsfehler verursachen natürlich Abweichungen, wodurch die Linien nicht in einem Punkt zusammenkommen.

Die von Abb. 5—7 gegebene, zusammenfassende Darstellung, welche sich den von Gaarder und Grahl-Nielsen (4) gegebenen graphischen Darstellungen eng anschließt, macht die Löslichkeitsverhältnisse bei verschiedenem pH-Wert leicht übersichtlich.

Dies ist besonders wichtig, wenn man die Löslichkeit in verschiedenen Säuren bei einer Reihe von Säuregraden miteinander vergleichen will, worauf wir an anderer Stelle zurückzukommen denken. Jedoch lassen sich die charakteristischen Zahlenwerte aus Abb. 5—7 nicht so bequem bestimmen. Wenn man für einige Phosphatzustände eines Bodens P-Zahl, P-Zitr und P-Total

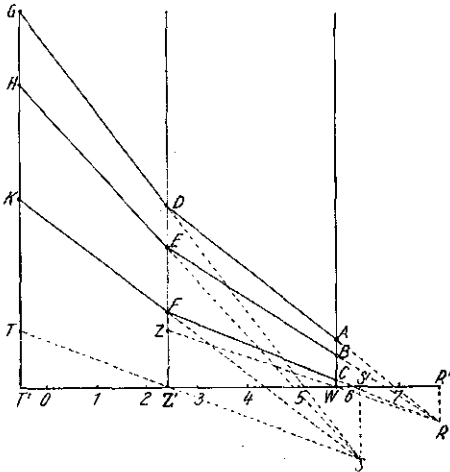


Abbildung 8.

Zusammenhang der Linien in Abbildung 5—7 für den Fall, daß die Punkte in Abbildung 1—4 in einer geraden Linie liegen. Schematisch abgebildet. Abszisse, pH; links P-Total, Mitte P-Zitr, rechts P-Zahl.

festgestellt hat und daraus eine Abbildung ähnlich Abb. 5—7 zusammenstellt, so wird man, wie ohne weiteres klar sein wird, daraus die Punkte R und S nicht genau und scharf ableiten können, weil die Linien nur wenig verschiedene Neigung haben und einander nicht scharf kreuzen. Und man müßte zuerst die Punkte R und S haben, um daraus die charakteristischen Werte α , U, β , u ableiten zu können. Graphisch lassen sich Abb. 5—7 leicht interpretieren, und sie bieten ein zahlenmäßig übersichtliches Bild der ganzen Verhältnisse;

zahlenmäßig aber kann man nur mit geringer Genauigkeit daraus die charakteristischen Daten ablesen. Zu diesem Zweck ist die An-

ordnung von Abb. 1—4 viel geeigneter, und diese behält also neben den allgemein übersichtlicheren Abb. 5—7 ihre Bedeutung bei.

Zusammenfassung.

Wenn man die P-Zahl (wäßriger Auszug), die P-Zitr (1% Zitronensäure) und die P-Total (nach Lemmermann) paarweise graphisch abbildet, geben sich für verschiedene Phosphat-Zustände ein und desselben Bodens (z. B. ein Versuchsfeld mit ansteigenden Phosphatgaben) enge Zusammenhänge, welche in Abb. 1—4 für einige Bodentypen abgebildet sind. Die Punkte liegen in einer leicht gekrümmten, oft fast geraden Linie, für welche sich im letzteren Falle eine Gleichung ableiten läßt, deren Konstanten charakteristisch für den betreffenden Boden sind.

Die drei Phosphatzahlen lassen sich nach dem pH-Wert des Extraktes in graphischen Darstellungen wie Abb. 5—8 zusammenfassen, welche ihren Zusammenhang übersichtlich darstellen und ebenfalls zum näheren Studium der Phosphatverhältnisse in verschiedenen Bodentypen sehr dienlich sein können.

Schrifttum.

1. Vries, O. de, u. C. W. G. Hetterschij: Der Phosphorsäure-Haushalt in moorkolonialem Boden. Die Phosphorsäure, 5, 1935, 38. — 2. Vries, O. de, u. C. W. G. Hetterschij: Der Phosphorsäure-Haushalt im Heidesandboden. Sonderheit auf Anfrage erhältlich bei der Rijkslandbouwproefstation, Groningen, Niederlande. — 3. Vries, O. de, u. C. W. G. Hetterschij: Fosfaathuishouding in een ijzerhoudenden zandgrond. Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations, 43, 1937, 191 (mit deutscher Zusammenfassung). — 4. Gaarder, T., u. O. Grahl-Nielsen: Meddelelse No. 18, Vestlandets Forstlige Forsøkstation, Bergen (1935). [115]
-