

# Die Wirkung verschiedener Bodenstruktur-Verbesserungsmittel

Von Dr. H. J. FIEDLER und Dr. W. BERGMANN

Landwirtschaftlich-Chemisches Institut der Universität Jena

Jeglicher Pflanzenwuchs ist weitgehend von der Bodenstruktur abhängig. Kalk kann nur indirekt eine Krümelbildung des Bodens verursachen. In letzter Zeit sind außer Eisen(III)-Verbindungen, welche unter Umständen erst nach längerer Zeit wirksam werden, vor allem verschiedene synthetische organische Bodenstruktur-Verbesserungsmittel bekannt geworden, die zahlreichen Anforderungen gerecht werden. Eigenschaften und Wirkungsweise derartiger Mittel werden zusammengestellt und durch eigene Befunde ergänzt.

Die Bodenstruktur ist einer der wesentlichsten Faktoren, die auf stark tonhaltigen Böden das Ausmaß des Pflanzenwuchses bestimmen. Dabei versteht man unter Bodenstruktur die Art der Anordnung der festen Bodenbestandteile. Wir wollen uns hier auf drei Struktur- oder Gefügeformen beschränken: das Elementargefüge (Einzelkornstruktur), das Feinkoagulat- und das Krümelgefüge.

Da normalerweise nur eine gute Krümelstruktur des Ackerbodens optimales Pflanzenwachstum gestattet, sind zahlreiche acker- und pflanzenbauliche Maßnahmen darauf abgestimmt, diese zu fördern bzw. zu erhalten. Vor allem geht es darum, ein wasserstabiles Krümelgefüge zu schaffen, um Verschlämungen und Verkrustungen zu vermeiden. Schwere, tonreiche Mineralböden setzen diesen Bemühungen jedoch erheblichen Widerstand entgegen. Zwar werden durch die zertrümmernde Wirkung der Ackergeräte und des Frostes Bodenkrümel gebildet. Diese werden aber gewöhnlich durch starken Regen wieder zerstört, so daß man nur von „Scheinkrümeln“ sprechen kann. Besonders nach starker Austrocknung des Bodens macht sich dies sehr deutlich bemerkbar, während bei genügender Feuchtigkeit des Bodens diese Krümel je nach Ton-Gehalt und Kationen-Belag auch relativ widerstandsfähig sind.

Eine Strukturverbesserung und -stabilisierung humusarmer Böden erfordert daher zunächst eine Analyse der Vorgänge, die zur Bildung der Krümel und deren Stabilisierung führen. Nach Beutelspacher<sup>1)</sup> versuchte man, die Aggregation der einzelnen Bodenteilchen bisher durch folgende Arbeitshypothesen zu erklären:

- 1.) Krümelbildung durch freie Huminsäuren.
- 2.) Alkali-, Erdalkali- und Schwermetall-humate als Klebstoffe.
- 3.) Gemische mit Gelen der Oxyhydrate von Eisen und Aluminium.
- 5.) Ton-Humus-Komplexbildung.
- 6.) Bindung durch Kationenaustausch auf Tonoberflächen.
- 7.) Wechselseitige Adsorption durch bereits adsorbierte Kolloide an Tonmineralien.
- 8.) Aktivierung der Adsorption durch Ioneneintausch von Schwermetallen an Tonen.
- 9.) Ton-Humus-Verbindungen auf biologischem Wege.

Hier sollen einige chemische Stoffgruppen besprochen werden, die einen Boden mit Einzelkornstruktur in einen solchen mit wasserstabilem Krümelgefüge umwandeln bzw. eine einmal mechanisch erzeugte Krümelstruktur stabilisieren können. Dabei werden alte Anschauungen und Methoden zur Strukturverbesserung mit neuen verglichen.

## Calciumsalze

Im trockenen Ton sind starke Haftkräfte wirksam, die mechanischen Einwirkungen großen Widerstand entgegensetzen. Durch Wasser werden diese Haftkräfte gelockert, der Ton beginnt zu quellen und nimmt mit zunehmender Durchfeuchtung Elementargefüge an (bei Kaolin geht das

ohne Quellung vor sich). Nach Houwink<sup>2)</sup> ergibt sich der Abstand der Tonteilchen im feuchten Ton aus der Wirkung anziehender und abstoßender Kräfte. Da die anziehenden Kräfte jedoch nicht beeinflußbar sind, muß die abstoßende Kraft reduziert werden. Dies kann durch Düngung mit wasserlöslichen Ca-Salzen erreicht werden. Ursache für die starke Tonquellung eines mehr alkalischen Bodens sind z. T. die hoch-hydratisierten Na-Ionen, die bei ausreichendem Wassergehalt des Bodens das Oberflächen-Potential der Ton-Kolloide so stark erhöhen, daß die zwischen ihnen vorhandenen Anziehungskräfte nicht mehr wirken können, was zu einer starken Dispergierung des Bodens führt (Einzelkornstruktur). Die dem Boden zugeführten Ca-Ionen bewirken eine stärkere Absättigung der Ton-Kolloide mit diesen relativ geringer hydratisierten Kationen, wodurch das Oberflächen-Potential der Ton-Kolloide erheblich herabgesetzt wird. Die von den Kolloid-Oberflächen ausgehenden Anziehungskräfte (Coulomb-Kräfte) führen dann zu einer Ausbildung von Haftpunkten, wodurch es zu einer Ausflockung des Tones kommt.

Auf Grund seines Flockungsvermögens kann also Kalk den physikalischen Zustand tonhaltiger Böden bis zu einem gewissen Grade verbessern, jedoch liegen die durch Ca-Ionen ausgeflockten Tonteilchen noch zu dicht, um günstige Wasser- und Luftführung zu gestatten. Außerdem ist eine Ausbildung beständiger Bodenkrümel nicht möglich, wie zahlreiche Untersuchungen und Beobachtungen bestätigen<sup>3-8)</sup>. So hatte nach Chepil<sup>9)</sup> Zufügung von  $\text{CaCO}_3$  zu Böden mit relativ geringem Gehalt an organischen Stoffen fast keine Wirkung auf die Aggregation, insbesondere auf die wasserstabile Bodenaggregate. Dagegen bewirkte es eine Schwächung der Kräfte, welche die wasserstabilen Aggregate zu größeren Einheiten zusammenhalten. Aldrich und Martin<sup>10)</sup> weisen auf die starke Wasser-Undurchlässigkeit vieler Böden mit hohem Ca- und Mg-Sättigungsgrad hin, was mit mangelnder mikrobiologischer Aktivität der Böden begründet wird. In ihren Versuchen bewirkte von den Kationen nur  $\text{Na}^+$  eine deutliche Struktur-Verschlechterung.  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{K}^+$  unterschieden sich auch bei hohem Sättigungsgrad nicht von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{H}^+$ . Während Zusatz von 2% leicht zersetzblicher organischer Substanz über eine Erhöhung der mikrobiellen Aktivität den Anteil der Aggregate  $> 50 \mu$  erheblich erhöhte, wurde dieser Anteil durch 5% freies  $\text{CaCO}_3$  erniedrigt.

<sup>1)</sup> R. Houwink: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Leipzig 1938.

<sup>2)</sup> E. Blanck: Handb. d. Bodenlehre. Springer Verlag Berlin 1931. Bd. VIII, S. 310.

<sup>3)</sup> M. Gasparini u. E. Alinari, Forschungen über die physikal.-chem. Erscheinungen in d. Struktur tonhalt. Böden. Stabilimenti Tipolitografici Vallecchi, Firenze 1951.

<sup>4)</sup> J. P. Martin u. W. W. Jones, Soil Sci. 78, 317 [1954].

<sup>5)</sup> C. E. Millar u. L. M. Turk, Fundamentals of Soil Science. New York 1952, S. 140.

<sup>6)</sup> L. M. Thompson, Soils and Fertility. New York 1952, S. 18.

<sup>7)</sup> G. M. Browning u. F. M. Milam, Soil Sci. 57, 91 [1944].

<sup>8)</sup> W. S. Chepil, Soil Sci. 76, 389 [1953]; 77, 473 [1954].

<sup>10)</sup> D. G. Aldrich u. J. P. Martin, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 18, 276 [1954].

<sup>1)</sup> H. Beutelspacher, Pflanzenernährg., Düngg. Bodenk. 69, 108 [1955].

Auch bei sauren Mineralböden führt nach *Kappen*<sup>11)</sup> ein Ersatz des Wasserstoffs in den Bodensilikaten durch  $\text{Ca}^{2+}$  nicht zur Krümelung des Bodens. Desgleichen besteht zwischen den mit  $\text{Ca}^{2+}$  und den mit  $\text{H}^+$  gesättigten Ton-Komplexen im Quellungszustand kein Unterschied. Auch bei der Prüfung der Durchlässigkeit solcher Böden konnten kaum Differenzen festgestellt werden<sup>12)</sup>. Die Untersuchung von 77 amerikanischen Böden ergab nach *Baver*<sup>13)</sup> keine Korrelation zwischen Krümelung und austauschbarer Kalk-Menge. Nach *Young*<sup>14)</sup> wurde ein unfruchtbare Tonboden nach dem Kalken zäher als zuvor.

Amerikanische Untersuchungen<sup>15)</sup>, bei denen neben synthetischen Strukturverbesserungsmitteln auch Huminsäuren und Kalk hinsichtlich ihrer Krümel-stabilisierenden Wirkung auf Tonböden geprüft worden waren, ließen keine Wirkung des Kalkes und der Huminsäuren erkennen.

In eigenen Percolations- und Naßsiebversuchen<sup>16, 17)</sup> wurde festgestellt, daß weder zwei- noch dreiwertige Kationen bei Lößlehm- und Tonböden Krümel-stabilisierend wirken. Es scheint somit, daß der Kalk, sofern keine organische Substanz vorhanden ist, nur dann wichtig ist, wenn er auf stark- Na-haltige Ton-Kolloide einwirken kann. Nach elektronen-mikroskopischen Untersuchungen von *Beutelspacher*<sup>1)</sup> unterscheiden sich reine Erdalkali- und Schwermetall-Humate nicht wesentlich von Huminsäuren, und sie sollen als Sphäro-Kolloide an der Verkittung der Tonteilchen zu Krümeln nicht wesentlich beteiligt sein. Dagegen stellen die Ca-freien organo-mineralischen Gele, die durch Verbindungsbildung der Al- bzw. Fe-hydroxyd-haltigen Hydrolysehaut der Tonminerale mit den Huminsäuren entstehen, stabile Kittsubstanzen des Bodens dar<sup>18)</sup>.

Es ist daher unberechtigt, Ca-Ionen, wie dies heute noch häufig geschieht<sup>19)</sup>, allgemein als Hauptfaktoren einer guten Bodenstruktur oder sogar als „Erzeuger einer Krümelstruktur des Bodens“ anzusehen. Eine Wirkung des Kalkes als „Krümelbildner“ kann nur indirekter Art sein, z. B. durch Anregung von Produktion und Abbau organischer Stoffe im Boden auf mikrobiellem Wege<sup>20-22)</sup>. Diese Anschauungen werden auch von *Millar* und *Turk*<sup>6)</sup> vertreten. Um eine dauerhafte Krümelstruktur zu erzielen, müssen bei Böden mit geringem Gehalt an organischer Substanz andere Mittel verwendet werden.

### „Flotal“ (Eisen(III)-ammoniumalaun)

*Gasparini* und *Alinari*<sup>4)</sup> haben dreiwertiges Eisen zur Verbesserung der Bodenstruktur vorgeschlagen, um in zahlreichen italienischen Gebieten mit stark tonhaltigen Böden die Struktur nachhaltig zu verbessern.

Die Stärke der Ausflockung hängt von der Wertigkeit des Kations ab, daher muß dreiwertiges Eisen besser als zweiwertiges wirken. Die flockende Wirkung wird noch dazu durch die Ausbildung von Solen basischer Fe(III)-Salze verstärkt. So konnte denn auch die überlegene Wirkung von  $\text{Fe}^{III}$  durch *Alinari* sowohl in Filtrations-Versuchen als auch durch Mikroaufnahmen von Suspensionsgemischen aus Sand mit  $\text{CaCO}_3$  bzw. Fe-Salzen nachgewiesen werden. Während Fe(III)-salze relativ große, gut un-

terscheidbare Aggregate bildeten, hinterließ das Fe(II)-Salz Kiesel-Partikel ohne Aggregatbildung. Entsprechende Ergebnisse konnten auch mit stark tonhaltigen Böden erzielt werden.

Die Wirkung des Eisen(III)-ammonium-alauns beruht nach bisherigen Vorstellungen auf der Ausbildung von Eisenhydroxyd-Gelen, die die Tonteilchen umhüllen und gegenseitig verkittet. Zur Bildung derartiger Hydroxyd-Gele ist unter Feldbedingungen eine abwechselnde Befeuchtung und Austrocknung des Bodens erforderlich. Deshalb ist die Wirkung des „Flotals“ (W.Z.) eine Zeitreaktion.

Nachdem durch diese Untersuchungen die Fähigkeit der Fe(III)-Salze, größere Aggregate zu bilden, nachgewiesen worden war, versuchte man, ein für die Praxis brauchbares Präparat herzustellen. Es gelang, einen organisch-mineralischen Komplex auf Fe(III)-Salz-Basis herzustellen, bei dem zur Auslaugung des Eisens die 40-60fache Wassermenge erforderlich ist, die zur Auflösung des reinen Salzes benötigt wird. Außerdem behält die organische Masse nach dem Auswaschen noch ziemlich viel adsorbiertes  $\text{Fe}^{3+}$  zurück, das erst durch Austausch mit Salzlösungen frei werden kann. Dieses als „Flotal“ bezeichnete Produkt enthält nach italienischer Angabe 30-32% Eisensalz und besitzt einen pH-Wert von 1,5-2,5 (nach Angaben der Chemischen Werke Rombach, Oberhausen, enthält „Flotal“ 10% organische Substanz, 3% Ges.-N und 85% Eisen(III)-ammoniumalaun).

Die anzuwendende Flotal-Menge liegt zwischen 0,25-5,0%, was einer Fe(III)-Salzkonzentration von 0,08-1,6% entspricht. Die Anwendungsmenge schwankt zwischen 10-80 dz/ha; die Standard-Menge beträgt 20 dz/ha. Die schnellste, bis jetzt beobachtete Flotal-Wirkung trat nach drei Wochen ein, die späteste erst nach 1½ Jahren, während sich bei den meisten Versuchen nach drei bis fünf Monaten eine Wirkung zeigte.

Bei den von *Alinari* untersuchten Böden überschritten die höchsten Dimensionen der Aggregate unter dem Einfluß der Fe(III)-Sulfat-Behandlung 0,1 mm. Dabei regelte die Flotal-Gabe das Verhältnis zwischen Aggregaten und Einzelteilchen. Weitere Versuche zeigten verbesserte Strukturverhältnisse und eine mehrjährige Wirkung des Flotals besonders bei solchen Böden an, die einige Jahre ohne Bodenbearbeitung geblieben waren.

Bei eigenen Versuchen mit einem schweren Rötoden konnten wir bestätigen, daß Flotal zur Entfaltung seiner Wirkung längere Zeit benötigt. Während in den ersten

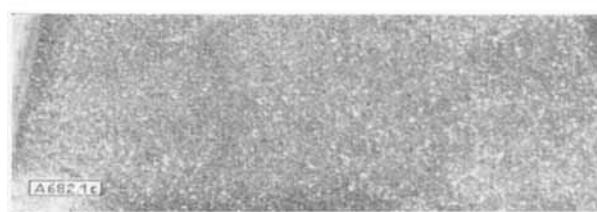
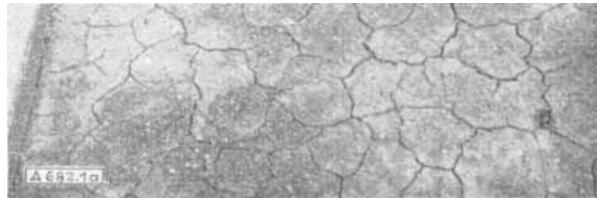


Bild 1 (a-c)

Wirkung von Flotal und NaPAN auf Rötoden. a) unbehandelt (Rißbildung); b) mit Flotal (geringe Rißbildung); c) mit NaPAN (Krümelstruktur)

<sup>11)</sup> H. Kappen, Handb. der Bodenlehre von Blanck, Springer Verlag Berlin 1931, Bd. VIII, S. 379. Landw. Versuchsst. 88, 34 [1916].

<sup>12)</sup> J. F. Lutz, Missouri Agr. Exp. Sta. Research, Bull. 212 [1934]; Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1936.

<sup>13)</sup> L. D. Baver, Am. Soil Survey Assoc. Bull. XVI [1935].

<sup>14)</sup> A. Young, Handb. d. Bodenlehre von Blanck, Springer Verlag Berlin 1931, Bd. VIII, S. 310.

<sup>15)</sup> W. A. Raney, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 17, 76 [1953].

<sup>16)</sup> H. J. Fiedler u. W. Bergmann, Dtsch. Landwirtsch. H. 6 [1954].

<sup>17)</sup> Dieselben, Synthet. Bodenverbesserungsmittel im Gartenbau. Arch. Gartenbau H. 2 [1955].

<sup>18)</sup> W. Laatsch: Dynamik der mitteleuropäischen Mineralböden. Leipzig 1954.

<sup>19)</sup> A. Jacob: Der Boden. Berlin 1953, S. 239.

<sup>20)</sup> J. H. Quastel, Soil Sci. 73, 419 [1952].

<sup>21)</sup> J. H. Quastel, Nature [London] 171, 7 [1953].

<sup>22)</sup> F. E. Broadbent, The organic soil fraction. Adv. Agronomy, 5, 153-183 [1953].

Wochen gegenüber unbehandelten Parzellen fast kein Unterschied in der Krümel-Stabilität und Wasserdurchlässigkeit festgestellt werden konnte, machte sich nach etwa drei Monaten eine geringe Wirkung bemerkbar. Auf den Parzellen staute sich während leichter Regenfälle nicht mehr das Wasser, sie blieben länger feucht und zeigten beim Austrocknen eine anfangs weniger starke Rißbildung als die unbehandelten Parzellen (Bild 1a, b, s. S. 700). Jedoch stand die Wirkung des Flotals bei diesem Versuch in keinem Vergleich zu den mit synthetischen Polyelektrolyten behandelten Parzellen (Bild 1c).

### Synthetische organische Strukturverbesserungsmittel

Die für eine Krümelstruktur erforderliche Verkittung von Bodenteilchen wird nicht nur durch Hydrate dreiwertiger Metalle, sondern weit stärker durch langkettige organische Moleküle, wie z. B. Polysaccharide des Uronid-Typus<sup>20-22</sup>) bewirkt. Sie entstehen durch mikrobielle Synthese und Abbau organischer Substanzen.

Bei vielen Tonböden, deren Unfruchtbarkeit die Bildung genügender Mengen organischer Substanzen verhindert, und deren hoher Kalk-Gehalt den Vorgang der Mineralisation der geringen, oberflächlichen Vorräte beschleunigt,

zeichnet. Abwechselnde Trocknungs- und Befeuchtungsvorgänge sind nach Anwendung dieser Substanzen nicht erforderlich.

### Wirkungsweise der organischen Bodenverbesserungsmittel

Für die Wirkungsweise dieser Substanzen ist es charakteristisch, daß der Aggregations-Grad stabilisierter Krümel durch stärkere mechanische Mischung merklich herabgesetzt wird, ohne daß es zu einer anschließenden Reaggregation kommt<sup>27</sup>). Wir haben entsprechendes für Ton-Suspensionen mit Polyacrylat-Zusatz feststellen können, bei denen starkes Schütteln zu irreversibler Abnahme der Flockengröße führte. Werden also z. B. durch Polyacrylat oder Krilium (W.Z.) gebildete Aggregate mechanisch zerstört, so kommt es in Gegenwart des bereits gebundenen Mittels nicht zu einer nennenswerten Rekonstruktion derselben. Es scheint demnach so zu sein, daß zwischen Boden und Polyacrylat starke Bindungen ausgebildet werden, die aber nur im Moment und an der Stelle des ersten Kontaktes wirken<sup>28</sup>).

Um den Bindungsort dieser Substanzen am Ton experimentell zu untersuchen, prüften *Hagin* und *Bodman*<sup>28</sup>) den Einfluß verschiedener Behandlungen mit CRD-186

Bezeichnung	Zusammensetzung	Hersteller
NaPAN .....	$(C_3H_5O_2Na)_n$ Na-Polyacrylat	Rohm and Haas Co. Philadelphia USA; B. F. Goodrich Co.
HPAN .....	Hydrolysiertes Polyacrylnitril	Monsanto Chemical Co., St. Louis USA.; American Cyanamid Co.
Bodenverbesserer „B“ <sup>15</sup> ) ..	—	Carbide and Carbon Chemical Co.
VAMA 6 (Krilium) .....	$(C_8H_9O_4Ca)_n$ Mischung aus $Ca(OH)_2$ u.d. Copolymeren aus Vinylacetat u. d. partiellen Methylester der Maleinsäure; 5,4 % Ca	Monsanto Chemical Co.
IBMA .....	Copolymerne Substanz aus Isobutylen u. dem Halbammonium-Halbamid der Maleinsäure	Monsanto Chemical Co.
GAF S-17 .....	Copolymeres mit Maleinsäureanhydrid	General Aniline and Film Corp. New York
Aerotil <sup>16</sup> ) .....	—	American Cyanamid Co.
Aglusol, $NH_4$ -freies Aglusol und SRS 88/52 <sup>23, 24</sup> ) .....	—	Union Chimique Belge
CMC 120 H und 70 H <sup>20</sup> ) ..	Carboxy-methyl-cellulosen verschiedener Zusammensetzung	Hercules Powder Co.

Tabelle 1. Synthetische organische Strukturverbesserungsmittel (W.Z.)

ist man zumindest vorübergehend auf die Anwendung synthetischer Produkte angewiesen. Hinzu kommt, daß tiefer eingebrachte organische Substanzen auf schweren, dicht gelagerten Mineralböden wegen mangelnder Durchlüftung nicht zersetzt werden, sondern nur vertorfen, wodurch die Entstehung krümelbildender Substanzen verhindert wird.

Von den seit 1950 (*Van Bawel*: Dimethyl-diochloro-silan, Methyltrichloro-silan „MCS“<sup>25</sup>) geprüften zahlreichen Substanzen setzten sich vorwiegend Polyacrylate und Vinylacetat-maleinsäure-Copolymerate durch. In Tabelle 1 sind einige dieser Substanzen zusammengestellt.

Inzwischen sind auch einige Substanzen in Deutschland, so z. B. das Kapokril (W.Z.) und die Substanz AN (W.Z.) zugänglich geworden. Im Gegensatz zu „Flotal“ bewirken diese Substanzen sofort nach ihrer Mischung mit dem Boden, genügende Bodenfeuchtigkeit vorausgesetzt<sup>25, 26</sup>), eine Strukturverbesserung. Dabei wird nicht nur ein Feinkoagulat-, sondern auch ein Krümel-Gefüge ausgebildet, das sich durch hohe Wasserstabilität aus-

(Krilium) auf den Schichtebenen-Abstand von Tonmineralen, ohne jedoch eine Änderung feststellen zu können. Auffallend war jedoch, daß die behandelten feuchten Proben klarere und intensivere Linien ergaben als die unbehandelten. Man darf daraus schließen, daß die organischen Poly-Anionen nicht in die Räume zwischen den Schichtebenen eindringen, wie das bei Poly-Kationen der Fall ist. Die verstärkte Linienintensität und Schärfe muß man wohl einer durch das Polymere verursachten einheitlicheren Ausrichtung der Tonpartikeln zuschreiben.

Zur Prüfung der Frage, ob es sich bei der Wechselwirkung zwischen Polymeren und Tonteilchen um eine Oberflächenreaktion handelt und ob bestimmte Mengen des Polymeren mit bestimmten Oberflächen reagieren, wurden Versuchsserien mit Sand- und Tonmineral-Mischungen von *Hagin* und *Bodman*<sup>28</sup>) aufgenommen.

Bild 2 (s. S. 702) zeigt die Ergebnisse, wenn die CRD-Menge konstant gehalten, der Tonanteil jedoch variiert wird. Unter diesen Bedingungen findet maximale Aggregation bei kleinen Tonmineral-Mengen statt und eine Abnahme des Anteils wasserstabiler Aggregate mit steigenden Ton-Mengen. Trägt man die Aggregation der mit CRD behandelten Ton-

<sup>23</sup>) G. Hanotloux u. G. Mani, Bull. Inst. Agron. et des Stat. de Rech. de Gembloux XX, 66 [1952].

<sup>24</sup>) F. W. Hely, Ch. Bonnier u. P. Manil, Untersuchungen über die Knöllchenbildung und das Wachstum von Luzernesämlingen in einem Lössboden der künstl. verschieden stark gekrümelt wurde. Plant and Soil 5, 121 [1954].

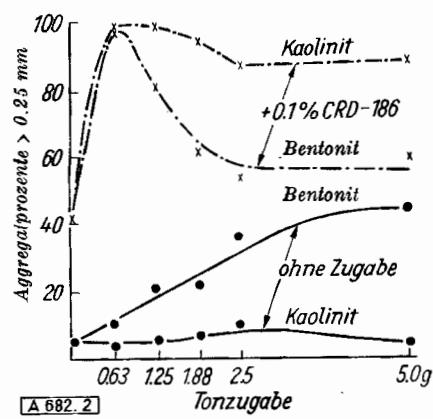
<sup>25</sup>) R. M. Hedrick, Agric. Food Chem. 2, 182 [1954].

<sup>26</sup>) W. Bergmann u. H. J. Fiedler, Wiss. Ztschr. Uni. Jena 4, 349 [1955].

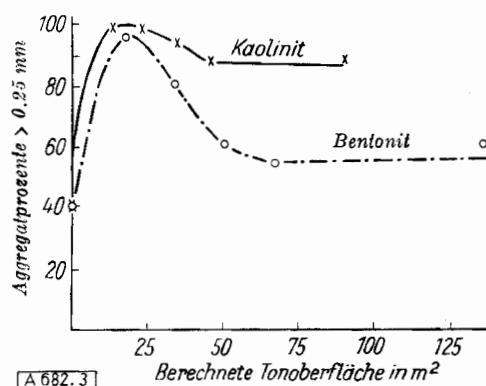
<sup>27</sup>) W. Derby Laws, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 18, 378 [1954].

<sup>28</sup>) J. Hagin u. G. B. Bodman, Soil Sci. 78, 367 [1954].

Sandmischungen als Funktion ihrer Oberflächen auf (Bild 3), so tritt bei konstanter CRD-Menge sowohl bei Kaolinit



Aggregation von Ton-Sand-Mischungen, die verschiedene Mengen an Tonmineralien enthalten (der Sandanteil beträgt stets 25 g<sup>28</sup>)



Aggregation der mit CRD-186 behandelten Mischungen (Bild 2), bezogen auf die berechnete Tonoberfläche<sup>28</sup>)

als auch bei Bentonit von derselben Oberflächengröße ab ein Absinken der Aggregatgröße ein. Eine Steigerung der Oberfläche hat zur Folge, daß mehr und mehr Teilchen von der CRD-Zugabe unbeeinflußt bleiben. Es ist daher berechtigt, die Koorientierung der Mineralpartikeln und der polymeren Moleküle als das Ergebnis einer Oberflächenreaktion anzusehen, die zu einer gegenüber Wasser stabilen Aggregation führt.

Weitere Untersuchungen über die Wirkungsweise von Polyanionen liegen von *Ruehrwein* und *Ward*<sup>29</sup>) vor. Wurden zu Ton-Suspensionen erst NaCl und anschließend Poly-Anionen hinzugefügt, so kam es zu einer Ton-Ausflockung, die auch nach dem Auswaschen des Salzes er-

1. Tonsuspension . . . . .	1. Tonsuspension . . . . .
2. Zusatz von Na . . . . .	2. Zusatz von Polyanionen . . . . .
3. Zusatz von Polyanionen (○)	3. + Zusatz von Na . . . . .
4. Na ausgewaschen . . .	4. Na ausgewaschen . . .
a	b
○ = Tonpartikelchen	○ = Polyanionen

Schematische Darstellung der Adsorption von Poly-Anionen an dispergierten und „geflockten“ Ton-Kolloiden

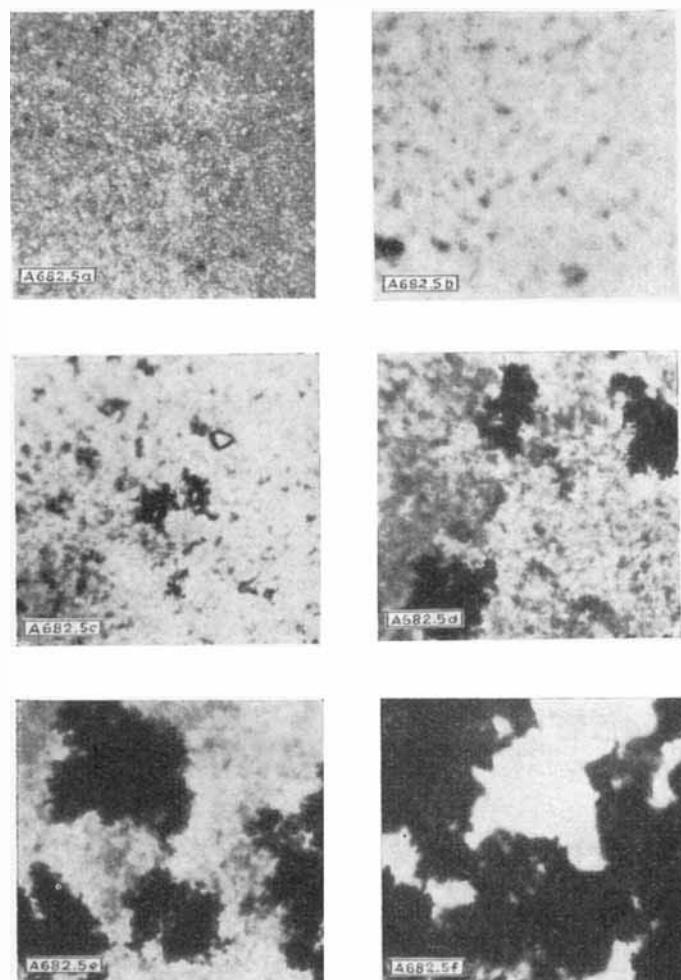
halten blieb, Bild 4a). Wurden dagegen die Polyanionen zuerst zugefügt, so kam es nach der Salz-Zugabe zwar auch

<sup>29</sup>) R. A. Ruehrwein u. D. W. Ward, Soil Sci. 73, 485 [1952].

zu einer Ausflockung des Ton, nach Auswaschung des Salzes jedoch zu einer Redispergierung, Bild 4b).

*Ruehrwein* und *Ward* nehmen an, daß Poly-Anionen an den Rändern der Tonmineral-Schichten adsorbiert werden und daß die Krümel-stabilisierende Wirkung auf eine Brückenbildung sowohl zwischen einzelnen Tonteilchen als auch kleineren Aggregaten zurückzuführen ist.

In eigenen Versuchen mit einer Kaolin-Aufschlammung konnten wir den Vorgang der Aggregatbildung nach Zugabe von NaPAN mikrophotographisch festhalten und damit die Annahme von *Ruehrwein* und *Ward* bestätigen (s. Bild 5).



Aggregatbildung in einer Kaolin-Aufschlammung nach Zugabe von Polyacrylat (Durchlicht-Mikroaufnahmen, Vergr. 80:1)

Nach *Geoghegan*<sup>30</sup>) nimmt die Krümel-stabilisierende Wirkung von im Boden vorkommenden Levanen (bakteriell erzeugte, 2,6-verknüpfte Polyfructosane) mit dem Molekulargewicht zu. Es lag daher nahe, auch bei synthetischen Produkten den Einfluß des Molekulargewichtes und der Kettenlänge auf die Aggregatbildung von Ton zu prüfen. Durch Viscositätsmessungen der Substanzen Tylose, Na-Alginat und Krilium konnte *Beutelspacher*<sup>1)</sup> zeigen,

dass die Adsorptions-Kapazität und das Adsorptions-Maximum dieser Linear-Kolloide mit der Kettenlänge

<sup>30</sup>) M. J. Geoghegan, Trans. Intern. Congr. Soil Sci. 4th Congr. Amsterdam 1, 198 [1950].

der Molekeln ansteigt. Ähnliche Ergebnisse erhielten *Montgomery* und *Hibbard*<sup>31)</sup> bei Polystyrolen. Wurde die Vernetzung dieser Substanzen berücksichtigt, so fand mit steigendem Molekulargewicht ein schneller Anstieg der Aggregations-Aktivität bis zu einem Optimum statt. Bei sehr hohen Molekulargewichten trat allerdings eine Abnahme der Aktivität ein, was wahrscheinlich, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt, auf einer starken Verminderung der Molekelnzahl beruht.

Auch für Polyacrylate konnten wir in eigenen Versuchen eine Abhängigkeit der Aggregatbildung vom K-Wert der Polyacrylate bei Ca-Bentonit- und Kaolinit-Aufschlammungen (1 g/100 cm<sup>3</sup>) feststellen. Messungen der Ton-Aggregate ergaben, daß die höherpolymere Substanz zur Ausbildung wesentlich größerer Aggregate führte (1600  $\mu$  gegenüber 800  $\mu$  bei der Substanz mittleren Polymerisationsgrades für Ca-Bentonit bzw. etwa 1600  $\mu$  gegenüber 500  $\mu$  für Kaolin).

Über die Art der Bindung zwischen Tonteilchen und Poly-Anionen liegen nur wenige Untersuchungen vor. Nach Untersuchungen von *Montgomery* und *Hibbard* scheint es sich hierbei nicht um Hauptvalenzbindungen zu handeln. Sie halten eine Nebenvalenz- bzw. Wasserstoffbrücken-Bindung für wahrscheinlicher.

#### Vergleich der verschiedenen Substanzen

Abschließend soll noch an einigen Mikroaufnahmen die unterschiedliche Wirkung von anorganischen Kationen und synthetischen Linear-Kolloiden auf Boden- und Tonaufschlammungen verglichen werden, um die durch verschiedene Substanzen hervorgerufenen, stark unterschiedlichen Aggregationsgrade zu zeigen, Bild 6-8.

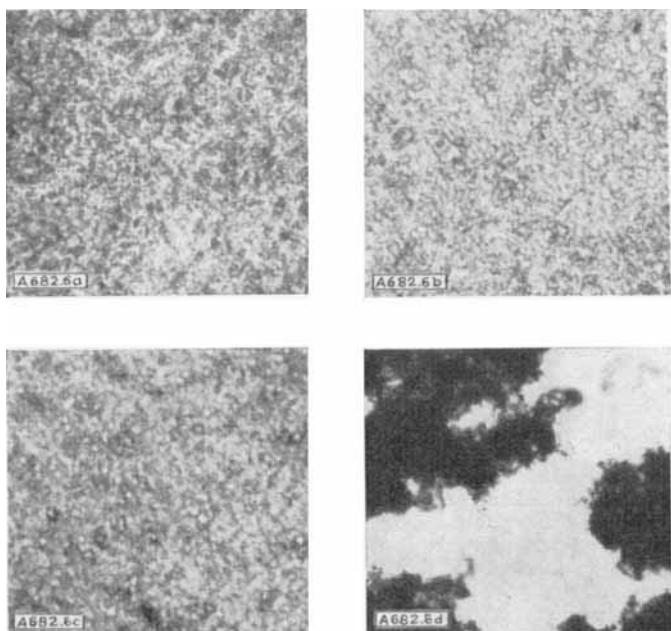


Bild 6  
Aggregatbildung in einer Kaolinaufschwemmung. a) unbehandelt; b) + CaO; c) +  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ; d) + Polyacrylat

Es wurden von uns Kaolin-, Montmorillonit- und Lößlehmaufschwemmungen (3 g/100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) mit CaO (2 mg/3 g Boden), NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12 H<sub>2</sub>O (5 mg/3 g Boden) und Polyacrylat (0,6 mg/3 g Boden) behandelt.

Die Mikroaufnahmen zeigen, daß Ca- und Fe-Ionen im besten Falle eine Feinkoagulation des Tones bewirken

<sup>31)</sup> R. S. *Montgomery* u. B. B. *Hibbard*, *Soil Sci.* 79, 283 [1955].

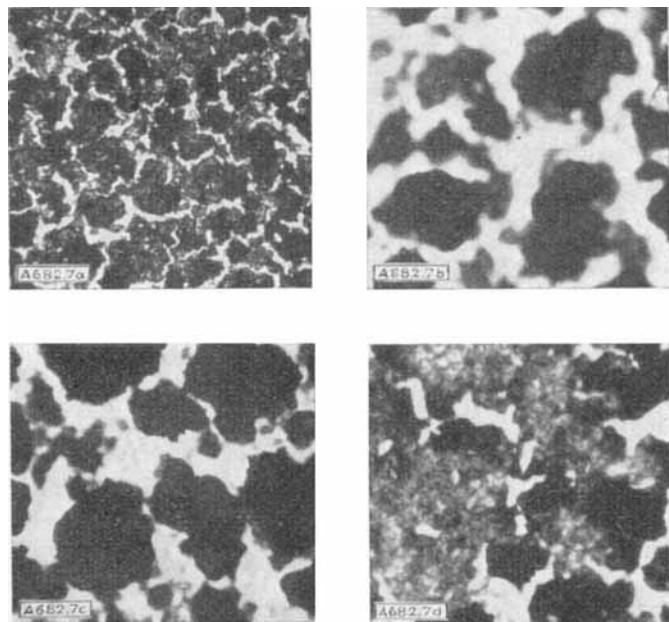


Bild 7  
Aggregatstruktur einer Montmorillonitaufschwemmung nach der Eintrocknung. a) unbehandelt; b) + CaO; c) +  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ; d) + Polyacrylat

können. Eine echte Krümelbildung von Tonen bzw. tonhaltigen Böden bleibt dagegen langkettigen Polyelektrolyten vorbehalten.

Die krümelbildende Wirkung verschiedener Stoffe zeigt, daß man zunächst direkt und indirekt wirkende Substanzen unterscheiden muß. Während polymere Anionen, wie natürliche oder synthetische Linear-Kolloide (Polyuronide, Polyacrylate und ähnlich gebaute Substanzen) neben Eisenhydroxyd-Gelen eine echte und stabile Krümelbildung des Bodens hervorrufen, sind Ca-Ionen auf Humus-armen Böden hierzu nicht in der Lage. Kalk bewirkt nur bei Gegenwart organischer Substanzen eine Verbesserung der Krümelstruktur des Bodens, indem er durch

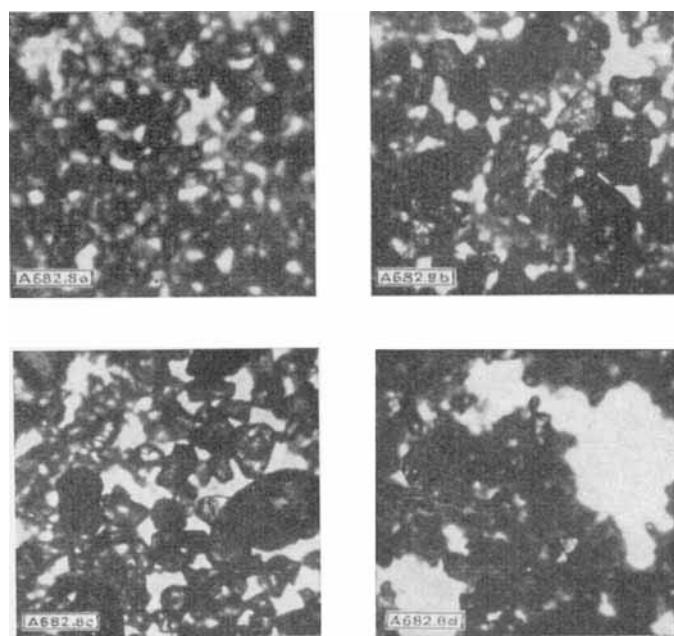


Bild 8  
Aggregatbildung einer Lößlehmaufschwemmung nach der Eintrocknung. a) unbehandelt; b) + CaO; c) +  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ ; d) + Polyacrylat

Anregung der mikrobiellen Tätigkeit zu einer erhöhten Produktion natürlicher „Kittsubstanzen“ führt; er hat somit in erster Linie nur eine indirekte Wirkung.

Schwere Tonböden, die neben einem geringen Gehalt organischer Substanz auf Grund mangelnder Durchlüftung außerdem ein verminderter Bakterienleben aufweisen,

können daher nicht durch Kalk-Gaben, sondern im Anfangsstadium nur durch die Zufuhr synthetischer, abbauresistenter und verkittend wirkender Substanzen schnell in einen günstigeren Strukturzustand überführt und vor Struktur-zerstörenden Einflüssen bewahrt werden.

Eingeg. am 20. Juli 1955 [A 682]

## Zuschriften

### Lösungsmittelkorrektur und unechte Maxima in Absorptionsspektren

Von Dr. E. LIPPERT

Laboratorium für physikalische Chemie der T.H. Stuttgart

Das Absorptionsspektrum einer gelösten Verbindung kann bekanntlich durch eine Absorption des Lösungsmittels verfälscht werden. Bei der Kompensation dieser Lösungsmittelabsorption durch Vergleichsmessungen zwischen der Lösung und dem Lösungsmittel in zwei Küvetten gleicher Länge tritt ein Fehler dadurch auf, daß die Konzentration des Lösungsmittels in der Lösung kleiner ist als im reinen Lösungsmittel. Die Lösungsmittelabsorption wird also überkompensiert. Diesen Fehler kann man ausgleichen durch eine Verkürzung der Lösungsmittelküvette. In welchem Maß man diese Küvette verkürzen muß, ermittelt man am besten empirisch mit Hilfe einer Küvette variabler Länge. Diese Technik ist besonders in der Infrarot-Spektroskopie üblich wegen des Mangels an hinreichend absorptionsfreien Lösungsmitteln für diesen Spektralbereich.

Kürzlich haben Bayliss und Brackenbridge<sup>1)</sup> die Verfälschung von Absorptionsspektren untersucht, die entstehen, wenn der genannte Fehler nicht durch unterschiedliche Küvettenlängen ausgeglichen wird. Danach besteht in idealen Lösungen zwischen dem wahren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_1$  und dem gemessenen oder scheinbaren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_2'$  des gelösten Stoffes die Beziehung

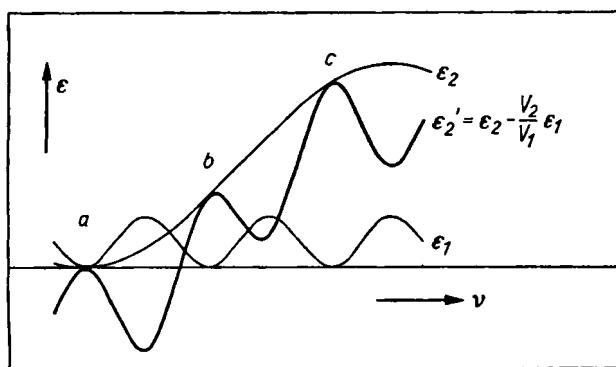
$$(1) \quad \epsilon_2' = \epsilon_2 + \frac{V_2}{V_1} \cdot \epsilon_1.$$

$V_1$  und  $V_2$  sind die Molvolumina der reinen Komponenten und  $\epsilon_1$  ist der Absorptionskoeffizient des Lösungsmittels. Die Konzentration und die Küvettenlänge gehen in diese Gleichung überraschenderweise nicht ein. Maxima und Minima werden nicht bei den Frequenzen gemessen, bei denen die wahren Extreme  $d\epsilon_2/dv = 0$  liegen, sondern dort, wo

$$(2) \quad \frac{d\epsilon_2'}{dv} = \frac{d\epsilon_2}{dv} - \frac{V_2}{V_1} \frac{d\epsilon_1}{dv} = 0,$$

d. h., bei den Frequenzen, bei denen sich die Neigungen der wahren Absorptionskurven wie die Molvolumina verhalten.

In der zitierten Arbeit wird jedoch nicht angegeben, wie man voraussagen kann, ob der vorgetäuschte Extremwert ein Maximum ist oder ob es sich um ein Minimum handelt. Es ist aber leicht ersichtlich, daß  $d^2\epsilon_2'/dv^2 < 0$  wenn entweder 1.)  $d^2\epsilon_2/dv^2 < 0$  und  $d^2\epsilon_1/dv^2 > 0$  oder wenn 2.) diese beiden zweiten Ableitungen gleiches Vorzeichen haben und wenn  $(d^2\epsilon_2/dv^2)/(d^2\epsilon_1/dv^2) \geq V_2/V_1$ , je nachdem, ob dies Vorzeichen negativ oder positiv ist. In Wörtern: Es wird ein Maximum vorgetäuscht, wenn die wahre Absorp-



[Z 261.1]

Bild 1

Durch Lösungsmittelabsorption vorgetäuschte Maxima und Minima in Absorptionsspektren. Schematisches Beispiel, konstruiert mit  $\epsilon_1 = 1 + \sin 5v$ ,  $\epsilon_2 = 4 (1 + \sin v)$ ,  $V_2 = 2 V_1$

<sup>1)</sup> N. S. Bayliss u. C. J. Brackenbridge, Chem. and. Ind. 1955, 477.

tionskurve der Substanz wie bei einem Maximum und die Absorptionskurve des Lösungsmittels wie bei einem Minimum gekrümmt ist (Fall c in Bild 1), oder wenn beide Kurven gleichsinnig gekrümmt sind und das Verhältnis ihrer Krümmungen größer oder kleiner ist als das Verhältnis der Molvolumina, je nachdem, ob beide Kurven wie bei einem Maximum oder wie bei einem Minimum gekrümmt sind (Fall a, b). In den umgekehrten Fällen handelt es sich um ein Minimum.

Bei absorptionsspektroskopischen Messungen mit Lösungsmittelkompensation in Küvetten gleicher Schichtdicke ist also darauf zu achten, daß die Größe  $\epsilon_1 V_2/V_1$  kleiner ist als der zulässige Fehler  $\Delta\epsilon_2$ . In Frequenzbereichen, in denen diese Bedingung nicht erfüllt ist, muß der gemessene Extinktionskoeffizient  $\epsilon_2'$  um  $\epsilon_1 V_2/V_1$  vergrößert werden.

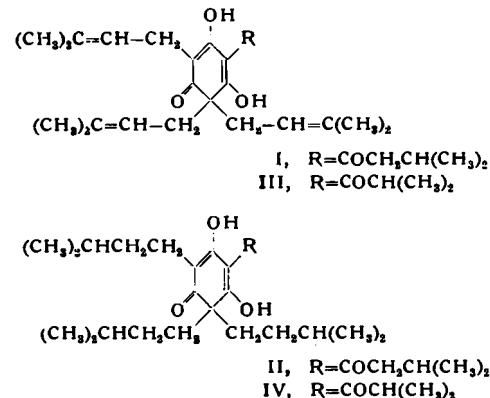
Eingegangen am 22. Oktober 1955 [Z 261]

### Konstitution der Lupulone aus deutschem und amerikanischem Hopfen<sup>1)</sup>

Priv.-Doz. Dr. W. RIEDL und Dr. J. NICKL

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der T. H. München

J. F. Carson<sup>2)</sup> hat ein aus Lupulon (I) durch katalytische Hydrierung ( $PtO_2$ ) erhältliches Hexahydro-lupulon vom Fp 141 °C beschrieben, dem die Konstitution II zukommen soll. Wir versuchten vergeblich aus authentischem Lupulon (I) dieselbe Verbindung zu erhalten<sup>3)</sup>.



Unser Hexahydro-lupulon zeigt als Fp 110 °C und besitzt in der Tat die Konstitution II, da es auch durch Kern-isoamylierung von Phlor-isovalerophenon vollsynthetisch erhalten werden kann. Wenn man dagegen das von uns<sup>4)</sup> bereits früher synthetisierte Isobutyryl-Analogon (III) katalytisch hydriert, erhält man die Hexahydro-Verbindung IV, die die von Carson<sup>2)</sup> beschriebenen Eigenschaften besitzt. Dieser Befund bestätigt die Zweifel<sup>5)</sup>, die wir kürzlich in die Konstitution I des natürlichen Lupulons<sup>5)</sup> setzen mußten und macht wahrscheinlich, daß im amerikanischen Hopfen nicht das eigentliche Lupulon (I), sondern dessen Isobutyryl-Analogon (III) vorliegt. Dieses sog. Co-lupulon (III) stellt nach Howard, Pollock und Tatchell<sup>6)</sup> auch den Hauptbestandteil des englischen Hopfens dar und wir haben nunmehr Hinweise, daß es in geringem Umfang auch im deutschen Hopfen als Begleiter des Lupulons auftritt.

Eingeg. am 12. Oktober 1955 [Z 252]

<sup>1)</sup> Über Hopfenbitterstoffe, VIII. Mittell.; VII. Mittell.: W. Riedl u. K. H. Risse, Liebigs Ann. Chem. 585, 209 [1954].

<sup>2)</sup> J. F. Carson, J. Amer. chem. Soc. 73, 1850 [1951].

<sup>3)</sup> Vgl. W. Riedl, diese Ztschr. 67, 531 [1955].

<sup>4)</sup> W. Riedl, Liebigs Ann. Chem. 585, 38 [1954].

<sup>5)</sup> W. Riedl, Chem. Ber. 85, 692 [1952].

<sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] 1955, 174.