## ZUR KENNTNIS DER AUSFÄLLUNG DES EISENS IM BODEN

(EINE VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

VON

V. T. AALTONEN

Helsinki 1923, Druckerei der Finnischen Literatur-Gesellschaft.

## ZUR KENNTNIS

er

## AUSFÄLLUNG DES EISENS IM BODEN

(Eine vorläufige Mitteilung)

V. T. AALTONEN

»Die Kenntnis und Untersuchung de einzelnen Bodenschichten ist ein unentbehrliches Hilfsmittel, die Bedingungen der Bodenbildung kennen zu lernen und eingetretene Umlagerungen zu verfolgen». (E. RAMANN, Bodenbildung und Bodeneinteilung. Berlin 1918. 51).

Bei der Podsolierung des Bodens und der Entstehung von Ortstein spielt ja bekanntlich das Eisen eine wichtige Rolle und es hat daher schon lange die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen 1).

<sup>1)</sup> Von den Werken, welche Zusammenfassungen aus der einschlägigen Literatur enthalten, seien hier z. B. folgende erwähnt:

WILHELM GRAF ZU LEININGEN, Bleichsand und Ortstein. Abhandl. d. Naturhist. Gesellsch. zu Nürnberg 19, 1 (1911);

PAUL EHRENBERG, Die Bodenkolloide. Dresden und Leipzig, <sup>1</sup>1915, <sup>2</sup>1918, <sup>3</sup>1922. Ausserdem B. AARNIOS Publikationen, welche speziell die Ausfällung des Eisens im Boden behandeln:

Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Ausfällung des Eisens in Podsolböden. Intern. Mitt. f. Bodenkunde 3 (1913). 131-40.

Über die Ausfällung des Eisenoxyds und der Tonerde in finnländischen Sandund Grusböden. Diss. Helsinki 1915.

Was die Humuschemie im Allgemeinen behandelnde Literatur betrifft, die in engster Beziehung zu der Frage von der Podsolierung des Bodens steht, sei insbesondere auf die Arbeit von SVEN ODEN hingewiesen:

Die Huminsäuren. Dresden und Leipzig, <sup>1</sup>1919, <sup>2</sup>1922. (Sonderausg. aus Kolloidchem. Beih. Bd. XI.)

Wie bekannt sind zur Erklärung der Podsolierungserscheinung und speziell der Ortsteinbildung verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, ohne dass es gelungen wäre, durch dieselben bindende Beweise dafür aufzubringen, um welcher Art Prozesse es sich dabei eigentlich handelt. Als unerlässliche Bedingung zur Podsolierung des Bodens wird im Allgemeinen die Auflagerung von Pflanzenresten als sog. sauerer Humus auf dem Boden angesehen. In welcher Weise jedoch die Humusstoffe eigentlich die Auswaschung von verschiedenartigen Stoffen aus dem Mineralboden verursachen und was die Anreicherung von denselben Stoffen in gewissen Bodenschichten tatsächlich bedingt, das sind Fragen, bei deren Erklärung wir uns noch völlig auf dem Boden der Hypothese befinden.

Das Phänomen ist manchmal vorwiegend als ein physikalischer, ein anderes Mal wiederum als chemischer Vorgang erklärt worden. Besonders in letzter Zeit hat man versucht, es als einen hauptsächlich kolloidchemischen Prozess darzustellen. Man geht nämlich heute im Allgemeinen von der Voraussetzung aus, dass das Eisen, die Kieselsäure, die Humusstoffe u. a. hier in Betracht kommende Stoffe jedenfalls zum grossen Teil sich in kolloidem Zustande im Boden befinden. Was die Ausfällung oder das Vorkommen von Eisen in dem B-horizont betrifft, so wird dieses als auf der Koagulation kolloidaler Lösungen unter der Einwirkung von Elektrolyten sowie von entgegengesetzt geladenen Kolloiden beruhend erklärt (RAMANN, AARNIO u. a.). Diese Annahme ist auch durch, mit den betreffenden kolloidalen Lösungen angestellten Versuchen von Aarnio bestätigt worden 1).

Speziell Ehrenberg<sup>2</sup>) misst den Humusstoffen und ganz besonders deren Wirkungen als Schutzkolloide grosse Bedeutung bei<sup>3</sup>). Dank der Schutzwirkung des Humus verbleibt u. a. Eisen im Solzustand, und sinkt als solches tiefer in den Boden ein, bis es Bodenschichten erreicht,

in denen sich Kalk und andere basische Stoffe infolge der in den oberen Schichten stattfindenden Auswaschung angesammelt haben. Unter der Einwirkung letzterwähnter Stoffe werden die Humusstoffe ausgeflockt, ihre Schutzwirkung hört auf und gleichzeitig fallen auch die mitgeführten Stoffe aus. Jedoch dürften auch die Wasserverdunstung aus dem Boden und der Wasserverbrauch der Pflanzen die Grenze bestimmen, bis wohin die Lösung im Boden sinkt. Nach Ehrenberg kann ebenfalls eine Ausflockung in Kapillaren, in gleicher Weise wie die von Sahlbom angestellten Versuche dargelegt haben, eine Rolle spielen.

Von den neuesten, in bezug auf die Podsolierung des Bodens ausgeführten Untersuchungen verdienen vor allem die von Tamm¹) in Schweden gemachten hervorgehoben zu werden, und zwar speziell deshalb, weil in ihnen der Bedeutung der Pflanzengesellschaften (Waldtypen) besondere Beachtung geschenkt worden ist. Zwar werden von Tamm die Ursachen, auf welchen die Auswaschung gewisser Stoffe aus den oberen Schichten und deren Ausflockung tiefer hin beruht, nicht näher erläutert, doch hält er diese Erscheinung im grossen und ganzen für einen kolloidalen Ausflockungsprozess.

Ich wurde auf die Podsolierung des Bodens und auf den Ortstein besonders in Lappland aufmerksam als ich dort die Verjüngungsverhältnisse von Heidewäldern studierte <sup>2</sup>). Ich konnte hier beinahe überall im Waldboden unter der Humusschicht bald eine dünnere, bald eine dickere Bleicherdeschicht bemerken und unter dieser ein B-horizont, welcher stellenweise harte wenn auch dünne und nicht ausgedehnte, zusammenhängende Ortsteinschichten bildete. Ganz besonders ausgeprägte Podsolprofile sah ich oft speziell in versumpften Böden und im Boden von sog. dickmoosigen Wäldern. Ausserdem konnte man u. a. stellenweise an Flussufern über Meter dicke, ausserordentlich harte Ortsteinschichten

<sup>1)</sup> S. 3.

<sup>2)</sup> Das oben genannte Werk, S. 381-406.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Bezüglich der Schutzwirkung der Humusstoffe vgl. meine gleichzeitig erscheinende Abhandlung: Versuche zur Klärung der Schutzwirkungen von wässerigen Humusauszügen. Acta For. Fenn. 25 (1923).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) OLOF TAMM, Markstudier i det nordsvenska barrskogsområdet. Diss. Stockholm 1920. (Särtryck ur Meddelanden från Statens skogsförsöksanstalt, häft 17.)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) V. T. AALTONEN, Kangasmetsien luonnollisesta uudistumisesta Suomen Lapissa I. (Mit deutschem Ref.: Über die natürliche Verjüngung der Heidewälder im finnischen Lappland I.) Comm. ex inst. quaest. forest. finl. 1 (1919).

beobachten. — Man dürfte nun wohl zu der Annahme berechtigt sein, der Podsolierung des Bodens mit Hinsicht auf die Verjüngung des Waldes eine gewisse Bedeutung beizumessen u. a. aus dem Grunde, weil die Bleicherde bekanntlich wenig Nährstoffe enthält und die Pflanzen infolgedessen wenigstens zu Anfang nur wenig Nahrung aus dem Mineralboden ziehen können. Zudem darf man annehmen, dass besonders an Stellen, an denen sich Ortstein gebildet hat, dieser die Wasserdurchlässigkeit des Bodens beeinträchtigen muss und somit zur Versumpfung der Waldböden beiträgt 1). 'Schliesslich wäre es von Interesse zu erfahren, in wie hohem Grade die Podsolierung im Allgemeinen von der Pflanzendecke des Bodens abhängig ist; man könnte sich vorstellen, dass jedem Waldtypus je ein bestimmtes Bodenprofil entspräche und dass letzteres dann also auch bei der Bonitätsbestimmung des Bodens als Hilfsfaktor eine Rolle spielen könnte.

Im Jahre 1920 machte ich im Zusammenhang mit forstlichen Arbeiten in den Staatsforsten von Evo-Vesijako schon einige Beobachtungen. Im Jahre 1921 war ich in der Lage, dank zu diesem Zwecke aus dem Kordelinschen Fond und von der Finnischen Universität in Turku (Åbo) bewilligten Stipendien, in verschiedenen Gegenden von Finnland, speziell in Nordfinnland, einschlägige Untersuchungen vorzunehmen. Jedoch konnte das, die Bodenprofile u. a. betreffende Material vorläufig noch nicht weiter behandelt werden, abgesehen davon, dass letzteres durchaus noch durch fortgesetzte Beobachtungen ergänzt werden müsste.

Die den Schutzwirkungen des Humus bei der Podsolierung des Bodens und bei der Entstehung des Ortsteins zugeschriebene grosse Bedeutung veranlasste mich inzwischen, bei sich mir darbietender Gelegenheit, behufs ihrer näheren Kenntnis einige Versuche anzustellen<sup>2</sup>).

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde meine Aufmerk-

samkeit auf eine Erscheinung gelenkt, welche zu einiger Erklärung des Ausflockungsvorganges des Eisens beizutragen und jedenfalls besonderer Untersuchung wert schien.

Zur näheren Prüfung der erwähnten Schutzwirkung stellte ich u. a. einige Versuche an, bei welchen Eisensol durch mit Glassand angefüllten Glasröhren gegossen wurde.

Es waren im Ganzen 10 Röhren (aus Jenaer Fiolaseglas), deren Durchmesser 40 mm, Länge 70 cm betrug. Sie wurden sämtlich mit Glassand angefüllt, wobei jedoch am Oberrande der Röhren ein etwa 10 cm hoher Raum freigelassen wurde; am unteren Ende der Röhren angebrachter Kupferdraht verhinderte das Ausrinnen des Sandes.

In 5 Röhren, N:s 1, 2, 8, 9, 10 wurde zuerst 250 ccm Kalkwasser (= 0.0940 g Ca) in jede und in 5 andere Röhren, N:s 11, 12, 13, 14, 15, 400 ccm (= 0.2300 g Fe) Eisensol eingegossen 1). Letzteres wurde zubereitet indem man kochendes Wasser mit frisch hergestellter FeCl<sub>3</sub>-Lösung vermischte und einige Minuten kochen liess. Das Sol wurde während etwa einer Woche in dem Zsigmondyschen Sterndialysator durch Pergamentpapier dialysiert; sein Gehalt an Fe war 0.0575 % und an Cl 0.0185 %. — Mit dem Michaelischen Ueberführungsapparat bestimmt, erwies sich die Ladung des Sols als positiv.

Durch die Röhren, in welche Kalkwasser gegossen war, sickerten folgende Ca-Mengen durch:

wonach in den Röhren folgende Mengen verblieben:

g 0.0510 0.0566 0.0668 0.0531 0.0485.

Aus dem Eisensol sickerten folgende Fe-Mengen durch:

<sup>1)</sup> Vgl. z. B.: O. J. LUKKALA, Lisä ortsteinikysymyksen valaisemiseksi. (Mit deutsch. Refer.: Ein Beitrag zur Beleuchtung der Ortsteinfrage.) Acta For. Fenn. 16 (1920).

<sup>2)</sup> Vgl. S. 4, d. Fussn. 3.— Die Versuche wurden im J. 1922 an dem agrikulturchemischen Institute der Breslauer Universität ausgeführt. — Im Übrigen sei auf das Vorwort in meiner obengenannten Schrift: Versuche zur Klärung etc., verwiesen.

 $<sup>^{1}</sup>$ ) Diese, sowie alle folgenden Konzentrationsangaben sind Mittelwerte von 2-3 Bestimmungen.

und es blieb also in den Röhren

g 0.2261 0.2250 0.2234 0.2212 0.2229.

In die mit Kalkwasser gefüllten Röhren, N:s 1, 2, 8, 9, 10, wurde je noch 400 ccm Eisensol hinzugegossen; (hiervon gingen nur in der Röhre N:o 8 0.0011 g durch, wonach also 0.2289 g nachblieben).

Aus sämtlichen Röhren kam das dunkelrot gefärbte Eisensol farblos heraus und das Eisen wurde in jeder Röhre zwischen 25—35 cm vom Oberrand des Sandes ab gerechnet, ausgeflockt, was deutlich an den sich in dieser Höhe gebildeten braunen und dunkelroten Schichten zu sehen war. Ein nennenswerter Unterschied zwischen den kalkfreien und kalkhaltigen Röhren war nicht zu bemerken; höchstens war in den kalkhaltigen Röhren die untere Grenze der Ausflockungszone um ein geringes klarer und schärfer als in den kalkfreien Röhren. Wie aus den oben angeführten Zahlen erhellt, verhinderte der Kalk nahezu absolut die Durchsickerung des Eisens.

Ich hatte nicht Gelegenheit durch Analysen des Sandes darzulegen, in wie grosser Menge das Eisen oberhalb und unterhalb der Ausflockungszone verblieben war, doch war dies nur in geringem Masse der Fall; von aussen betrachtet war der Sand sowohl ober- als unterhalb dieser Zone vollkommen farblos (weiss).

Wir haben es hier natürlich mit einer gut bekannten Form von Koagulation der kolloiden Systeme zu tun.

Man hat bemerkt, dass insbesondere positiv geladene Sole bei ihrem Durchgang durch Filtrierpapier, Glaswolle u. dergl. ausflocken. Ebenso steigt, wenn man z. B. einen Filtrierpapierstreifen in Sol steckt, das Sol, wenn es negativ ist, mit dem Dispersionsmittel zusammen ins Papier hinauf, im positiven Sole jedoch geht alsbald eine Trennung der dispersen Phase vom Dispersionsmittel vor sich, wie speziell Sahlbom und Fichter 1) es gezeigt haben. Hahn bediente sich dieses Verfahrens u. a. bei kvantitativen Bestimmungen der Flockungswerte 2). — Eine Theorie der

Erscheinung, die uns hier nicht eingehender beschäftigen soll, ist jedoch bis auf weiteres noch nicht endgültig aufgestellt worden.

Von der beschriebenen Koagulation des Eisensols in den Glasröhren wird nun der Gedanke ungesucht auf die Ausfällung des Eisens im Boden geleitet. Und ich habe in der Tat bei der Untersuchung von Bodenprofilen — und zwar speziell in der grössten Mehrzahl der Sandböden (u. a. in der Nähe von Oulu, in Säräisniemi, in d. Umgebung von Pori) — ähnliche Schichten wie die jetzt in den Versuchen zu Tage geförderten, beobachtet.

Wie schon erwähnt, bemerkt Ehrenberg bei seiner Erklärung der Ortsteinbildung u. a. wie nach Sahlbom das Eisenhydroxydkolloid in Kapillaren (auch in Quarzsand) ausfällt. In bezug auf die homogene Ausfällung von Sesquioxyden in dem B-horizont äussert Aarnio 1) u. a.: »Diese homogene Ausfällung kann jedoch nur in sandigen und grandigen Böden vor sich gehen, in »Mo»-böden ist sie schon seltener und in Tonböden findet sie nur ausnahmsweise statt», und nimmt er an, dass dieses auf den kolloiden Eigenschaften der Sesquioxyde beruhe. Nach Besprechung der schon erwähnten Beobachtungen Sahlboms sagt Aarnio 1): »Wenn also die Lösungen, welche Sesquioxydsole enthalten, durch feinkörnige Böden sickern, fallen die Sesquioxyde schon auf den Berührungsflächen aus». Da nun die Eisensalze in kapillaren Räumen bewegungsfähig sind, ist das Fehlen von homogenen Ausfällungen in Tonböden auch ein Beweis dafür, dass sich die Sesquioxyde in den Bodenlösungen in kolloidem Zustande befinden. AARNIO schenkt jedoch dieser Ausfällungsform keine weitere Beachtung und erwähnt nur, dass die Humusstoffe und anorganische Elektrolyte die Ausflockung der Sesquioxyde im Boden bedingen.

Es will jedoch beinahe scheinen, als ob der in Frage stehenden Koagulationsform, wenigstens insofern es sich um die Ausfällung von Eisen in Sandböden handelt, eine grössere Bedeutung zugemessen werden dürfte, als dies bisher der Fall war. Wenn das Eisen sich einmal, wie ganz allgemein angenommen wird, in kolloidem Zustande im Boden

<sup>1)</sup> Kolloidchem. Beihefte, Bd. II (1910). 79.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) FRIEDRICH VINCENZ VON HAHN, Über die Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. (Samml. chem. u. techn. Vorträge, Bd. 26.) Stuttgart, 1922. 70–1.

<sup>1)</sup> Die auf S. 3 genannte Abhandl.: Über die Ausfällung etc. S. 74.

bewegt, so muss es, jedenfalls in gewöhnlichen Sandböden bei seinem Wege nach unten oder beim Heraufsteigen aus Grundwasser in bestimmter Entfernung von der Bodenoberfläche ganz von selbst ausfallen. Unbedingt notwendig für den Ausflockungsvorgang ist die Mitwirkung von anderen Stoffen nicht, wenn schon sie modifizierend auf denselben einwirken können. Bekanntlich lässt sich u. a. das Auftrefen von Ortstein in bestimmtem Abstand von der Bodenoberfläche nur unbefriedigend erklären und hat Anlass zu zahlreichen Hypothesen gegeben (verschiedener Luft- und Wassergehalt des Bodens in verschiedenen Tiefen, Kalkgrenze u. dergl.).

Es wäre jedoch verfrüht und zwecklos auf Grund der jetzt gemachten kleinen Versuchen zu den vielen schon aufgestellten Hypothesen für den Podsolierungsprozess noch eine neue hinzuzufügen. Ich hoffe durch Profieluntersuchungen in verschiedenartigen Böden mit besonderer Beachtung der physikalischen Verhältnisse des Bodens oberhalb des B-horizonts, sowie durch fortgesetzte Laboratoriumversuche, bei welchen neben dem Eisen auch andere Bodenkolloide untersucht werden sollen, zur weiteren Aufklärung der Frage beitragen zu können.

Derartige Untersuchungen und speziell direkte Versuche wären auch im Allgemeinen wünschenswert. Dass man z. B. in der Ortsteinuntersuchung noch nicht weiter gekommen ist, liegt zweifelsohne, wie auch Ehrenberg bemerkt, daran, dass man es bisher in so geringem Grade versucht hat, die Ortsteinbildung in der Natur auf künstlichem Wegenachzuahmen.