

nachwies, innerhalb weniger Tage auf das Zehnbis Zwanzigfache im Vergleich zum umgebenden Boden vermehren. Wo Fruchtfolge und Bodenverhältnisse es erlauben, mag man solche Mulchdecken erst im Frühjahr einarbeiten, weil durch sie schädliche Einflüsse des Frostes auf die Bodenfauna wesentlich verringert werden (HOPP und LINDER, 4).

Ganz allgemein darf gesagt werden, daß jede Versorgung des Bodens mit den in der Landwirtschaft üblichen organischen Düngemitteln und Abfallprodukten die Regenwürmer günstig beeinflussen wird. Erfolgt aber in den nachfolgenden Jahren keine Wiederholung (Stallmistdüngung ist z. B. in den Betrieben nur jedes dritte Jahr üblich), dann sinkt die Population infolge Nahrungsmangels wieder auf die frühere Stufe zurück. Mit den üblichen Düngungsmethoden wird man somit die Regenwürmer des Ackerbodens auf die Dauer kaum vermehren können. Setzt man aber voraus, daß die Tätigkeit der Würmer durch Erzeugung von nährstoffreichen Kotkrümeln, durch Offenhalten und Neuanlage waage- und senkrechter Gangsysteme, durch Vermischung von Krumen- und Untergrundboden eine Bodenverbesserung darstellt, wie dies in einer überaus reichhaltigen Literatur nachgewiesen ist, so wird man bedauern, daß zur Zeit die mechanische Bodenbearbeitung durch den Menschen die Wirksamkeit der Bodentiere bei weitem in den Schatten stellt. Dies war keineswegs immer so. In den Zeiten der Dreifelderwirtschaft dürfte die Bedeutung der Regenwürmer eine weit höhere gewesen sein. Während der ausgedehnten Brachezeiten konnte sich im ungestörten Boden ein reiches Leben entfalten. Das dabei im Boden entstandene Gangsystem war unerlässlich für die

Durchlüftung des Bodens und die damit verbundene Tätigkeit stickstoffbindender Organismen, von denen der Bracheerfolg abhing.

Eine solche Bedeutung haben Regenwürmer und andere Bodentiere heute in Mitteleuropa kaum mehr. Auf vielen Kulturböden ist eine einschneidende Artenverarmung eingetreten. Doch ist es trotzdem möglich, aus den vorhandenen Tieren ansehnliche und wirksame Bestände aufzubauen, wenn man die Ernährungsgrundlage der Bodenfauna im Walde, die natürliche, andauernde Streudecke, in den Vegetationspausen sinngemäß anwendet. Zum Glück sind unsere modernen technischen Hilfsmittel (Mähdrescher, Feldhäcksler und Schlepperanbaugeräte) besonders geeignet, diese bodenpflegerischen Maßnahmen leicht und nachhaltig zu bewältigen.

Schrifttumsnachweis

1. BRÜSEWITZ, G.: Untersuchungen über den Einfluß des Regenwurms auf Zahl, Art und Leistung von Mikroorganismen im Boden. — Arch. Mikrobiol. **33** (1959) S. 52—82.
2. GRAFF, O.: Unsere Gehilfen bei der Düngerebereitung: Die Kleintiere. — Landbauforsch. Völkensrode **2** (1952) H. 3, S. 58—59.
3. HOFFMEISTER, J. u. SCHNELLE: Klima-Atlas von Niedersachsen. — Oldenburg 1945.
4. HOPP, H. a. P. J. LINDER: A Principle for Maintaining Earthworms in Farm Soils. — Science **105**, (1947) S. 663.
5. MORRIS, H. M.: The Insect and other Invertebrate Fauna of Arable Land at Rothamsted II. — Ann. Appl. Biol. **14** (1927) S. 442—464.
6. STÖCKLI, A.: Studien über den Einfluß des Regenwurms auf die Beschaffenheit des Bodens. — E. T. H. Zürich Diss. v. 1928. 122 S.
7. ZICSI, A.: Ein Bodenausstecher zum Einsammeln der Lumbriciden aus Ackerböden. — Opuscula Zoologica **2** (1957) S. 71—75.

Johann-Christoph Salfeld, Institut für Biochemie des Bodens

Zur Chemie der Huminsäurenbildung

Bemerkungen zur Autoxydation von Hydrochinon in neutraler und schwach saurer Lösung

Die Autoxydation von Phenolen, insbesondere von Hydrochinon zu huminsäureähnlichen Produkten hat als Modellreaktion für den Humifizierungsprozeß immer wieder das Interesse der Humuschemiker erregt. Im wesentlichen wurde diese Reaktion bisher in alkalischem Milieu untersucht. Nach SCHEFFER und Mitarbeitern (3, 4) sowie ZIECHMANN (5) erfolgt in schwach saurem bis neutralem Bereich ohne die Anwesenheit von Katalysatoren keine Oxydation von Hydrochinon durch Luftsauerstoff zu Huminsäuren. So heißt es bei SCHEFFER und KROLL (3): „Besonders augenfällig war der katalytische Einfluß von Quarz auf

die Oxydation von Hydrochinon durch Luftsauerstoff zu Huminsäuren. Diese Reaktion verlief durch die Anwesenheit von Quarz entgegen allen bisherigen Erfahrungen im schwach sauren bis neutralen Bereich.“

REINDERS und DINGEMANS (2) untersuchten die pH-Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme bei der Hydrochinonoxydation im Bereich pH 6,93 bis 7,88. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme, die als Maß für die Geschwindigkeit der Oxydation genommen wird, ist danach dem Quadrat der OH-Ionenkonzentration proportional. Es erfolgt also zumindest im neutralen Bereich eine Oxydation

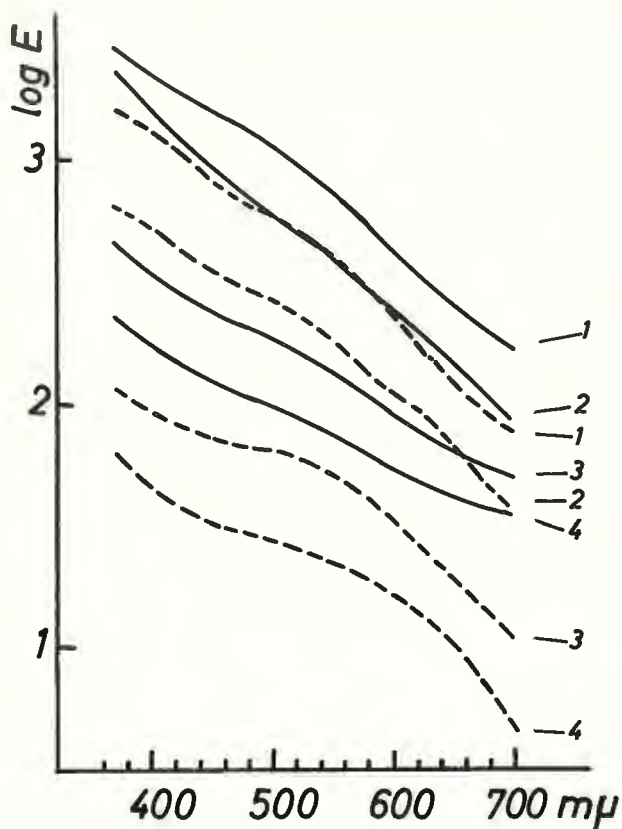


Bild 1: Autoxydation von Hydrochinon in Phosphatpuffer. Spektren der Reaktionslösungen nach 5 (—) und nach 23 (---) Tagen bei einem Anfangswert von
 1: pH 7,95 3: pH 6,00
 2: pH 7,00 4: pH 5,45

von Hydrochinon. Diese läßt sich qualitativ sehr einfach an der Verfärbung wäßriger Hydrochinonlösungen zeigen. Läßt man eine 2prozentige Lösung von Hydrochinon in Phosphatpuffer bei pH 7 an der Luft stehen, so färbt sie sich schon in den ersten Minuten gelb, nach 2 bis 3 Stunden ist ihre Farbe bereits rot. Bei niedrigerem pH-Wert verfärben sich die Hydrochinonlösungen langsamer. Unterhalb pH 7 erfolgt die Sauerstoffaufnahme sehr langsam, so daß ihre exakte Bestimmung problematisch wird.

Für vergleichende Untersuchungen erschien es einfacher, die Reaktion an Hand der Veränderung des Absorptionsspektrums der Reaktionslösung zu verfolgen. Da Hydrochinon im sichtbaren Gebiet praktisch keine Absorption besitzt, ist die in diesem Gebiet auftretende Absorption ausschließlich auf die entstehenden Reaktionsprodukte zurückzuführen. Lösungen von Hydrochinon (2 %) in Phosphatpuffer mit pH-Werten zwischen 5,45 und 7,95 sind der Luft ausgesetzt worden. Nach 1, 2, 5 und 23 Tagen sind die Spektren der Lösungen zwischen 400 und 700 m μ gemessen worden. Auf diese Weise erhaltene Spektren sind in Bild 1 zusammengestellt. Die Veränderung der Spektren mit der Zeit ist qualitativ die gleiche wie in stärker alkalischer Lösung (1). Es wird zunächst ein schwaches Maximum oder eine Stufe bei 480 bis 500 m μ ausgebildet, die vermutlich Hydroxychinonen zuzuordnen ist.

Im weiteren Verlauf der Reaktion nähert die Absorptionskurve sich einer Geraden. Da die Absorptionskurven annähernd parallel verlaufen, darf die Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge als vergleichbares Maß für die Menge an dunkelgefärbten Reaktionsprodukten genommen werden.

In Bild 2 sind die Logarithmen der Extinktionen bei 500 m μ gegen den pH-Wert der Reaktionslösung zur Zeit der Messung aufgetragen. Die gleichen Zeiten entsprechenden Punkte lassen sich annähernd durch eine Gerade verbinden, deren Steigung ein Maß für quantitative Unterschiede im Reaktionsablauf je pH-Einheit darstellt. Das Verfahren ist nicht sehr exakt, da die pH-Werte während der Reaktion langsam absinken, und zwar bei höheren pH-Werten stärker als bei niedrigeren. Außerdem sind die Extinktionen bei dem pH-Wert der jeweiligen Reaktionslösung gemessen worden. Die pH-Abhängigkeit ist also nicht berücksichtigt. Sie ist jedoch, wie einige Stichproben zeigen, in diesem pH-Bereich relativ gering.

Dieser Versuch zeigt, daß auch im sauren Bereich, zumindest im Gebiet von pH 7,0 bis 5,4, eine Oxydation von Hydrochinon durch Luftsauerstoff stattfindet. Es besteht auch keine Veranlassung dazu, anzunehmen, daß eine derartige Oxydation in stärker saurem Gebiet nicht mehr ablaufen sollte. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit fallendem pH-Wert stark abnimmt. Aber auch sehr langsam verlaufende Reaktionen können bei Humifizierungs- und Inkohlungsprozessen von besonderer Bedeu-

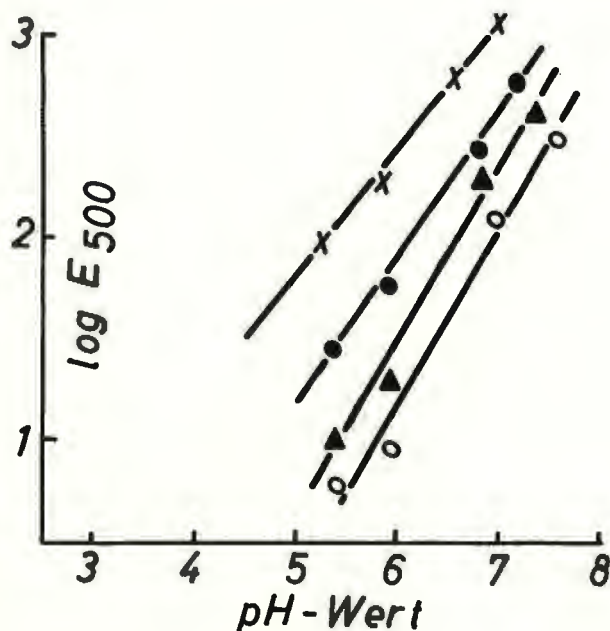


Bild 2: Autoxydation von Hydrochinon in Phosphatpuffer. Zusammenhang zwischen pH-Wert und Extinktion der Reaktionslösung bei 500 m μ .

- ×: nach einem Tag
- : nach zwei Tagen
- ▼: nach drei Tagen
- : nach 23 Tagen

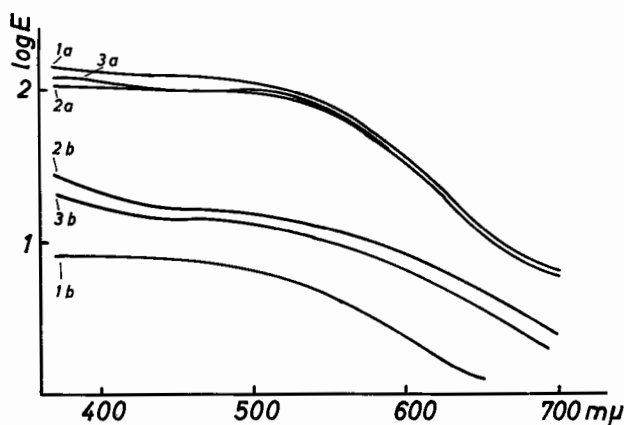


Bild 3: Autoxydation von Hydrochinon in Phosphatpuffer in Gegenwart von Kieselsäurepräparaten.

- 1: ohne Kieselsäure
- 2: mit Kieselsäurepräparat 657
- 3: mit Kieselsäurepräparat 7729
- a) bei pH 7,0
- b) bei pH 6,0

tung sein, solange in dem betreffenden System keine Konkurrenzreaktionen mit größerer Geschwindigkeit ablaufen.

Nachdem sich gezeigt hat, daß auch ohne die Anwesenheit von Kieselsäure im Gebiet unter pH 7 Autoxydation von Hydrochinonen mit meßbarer Geschwindigkeit stattfindet, müssen die Unterschiede zwischen dem Ablauf der Reaktion ohne Kieselsäure und der von ZIECHMANN beobachteten Reaktion in Gegenwart von Kieselsäure genauer erfaßt werden. Dazu ist die spektrographische Methode besonders geeignet.

Es wurde die Änderung der Spektren von Hydrochinonlösungen mit und ohne Kieselsäurezusatz bei gleichem pH-Wert miteinander verglichen. Dabei wurden handelsübliche Kieselsäurepräparate (Präparate 657 und 7729 der Firma Merck, Darmstadt, und 13712, 13719, 18642 und 18643 der Firma Riedel de Haën) ohne besondere Vorbehandlung verwendet (5 g Kieselsäure auf 100 cm³ Reaktionslösung).

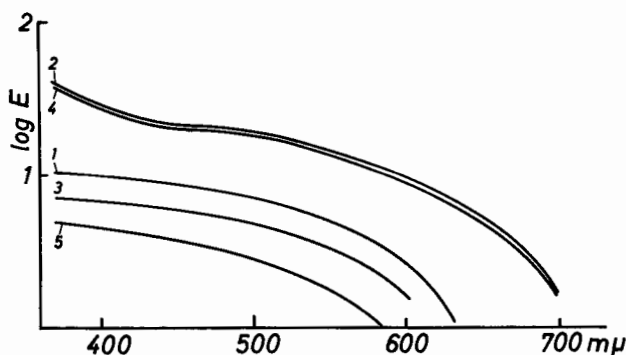


Bild 4: Autoxydation von Hydrochinon in Phosphatpuffer in Gegenwart von Kieselsäurepräparaten.

- 1: Kontrolle, pH 6,00
- 2: Präparat 13719 unbehandelt, pH 6,05
- 3: Präparat 13719 mit HCl eisenfrei gewaschen, pH 6,00
- 4: Präparat 7729 unbehandelt, pH 6,05
- 5: Präparat 7729 mit HCl eisenfrei gewaschen, pH 5,85

Das Bild 3 zeigt die Spektren von 2prozentigen Hydrochinonlösungen mit und ohne Kieselsäurezusatz bei pH 6,0 und pH 7,0 nach 24stündigem Stehen an der Luft. Bei pH 7,0 fallen die Kurven der Ansätze mit Kieselsäure praktisch mit der Kontrolle ohne Kieselsäure zusammen, während bei pH 6,0 eine eindeutige Wirkung der Kieselsäurepräparate im Sinne einer Erhöhung der Bildung gefärbter Produkte zu beobachten ist. Die Extinktionen dieser Ansätze mit Kieselsäure sind etwa doppelt so groß wie diejenigen der Kontrolle. Die untersuchten Kieselsäurepräparate zeigen auch untereinander Unterschiede in der Wirksamkeit.

Alle wirksamen Kieselsäurepräparate enthielten Eisen. Um zu prüfen, wieweit der Eisengehalt für die Wirksamkeit verantwortlich zu machen ist, wurden die am stärksten eisenhaltigen Präparate 7729 und 13719 mit halbkonzentrierter Salzsäure eisenfrei und anschließend mit Wasser chloridfrei gewaschen. Die eisenfreien Präparate beschleunigen die Dunkelfärbung der Hydrochinonlösungen bei pH 6,0 nicht mehr (Bild 4). Sie zeigen vielmehr eine Hemmung der Verfärbung gegenüber der Kontrolle ohne Kieselsäure. Die Ursachen dieser Hemmung sind noch nicht geklärt. Bei dem gereinigten Präparat 7729 dürfte die schwächere Verfärbung unter anderem auf die Erniedrigung des pH-Wertes der Reaktionslösung durch das Kieselsäurepräparat zurückzuführen sein. Es muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß eine schwächere Absorption der Reaktionslösung nicht in jedem Falle durch eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit verursacht worden sein muß, sondern auch durch eine Adsorption gefärbter Oxydationsprodukte durch die zugesetzten Kieselsäurepräparate bedingt sein könnte.

Eine spezielle Wirkung der Kieselsäure auf die Autoxydation von Hydrochinon, wie sie in der Literatur beschrieben wird, konnte unter den genannten Bedingungen im neutralen und schwach sauren Gebiet nicht festgestellt werden. Die Reaktion zeigt jedoch — wie bekannt — eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert der Reaktionslösung und vom Eisengehalt. Beide Faktoren können durch technische oder natürliche Kieselsäurepräparate beeinflusst werden.

Schriftumsnachweis:

1. FLAIG, W. u. J. CHR. SALFELD: Nachweis der Bildung von Hydroxy-p-benzochinon als Zwischenprodukt bei der Autoxydation von Hydrochinon in schwach alkalischer Lösung. — *Naturwiss.* **47** (1960) S. 516.
2. REINDERS, W. u. P. DINGEMANS: Die Oxydationsgeschwindigkeit von Hydrochinon mit Luftsauerstoff. I. — *Recu. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **53** (1934) S. 209—230.
3. SCHEFFER, F. u. W. KROLL: Untersuchungen über den oxydativen Abbau einer synthetischen Huminsäure in Gegenwart von amorpher Kieselsäure und Quarz. — *Kolloid-Z.* **172** (1960) S. 55—63.
4. SCHEFFER, F., W. ZIECHMANN u. J. SCHMIDT: Die einleitende Phase der Oxydation von Hydrochinon zu Huminsäuren im homogenen System mit alkalischer Reaktion. — *Z. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkde.* **80** (1958) S. 127—133.
5. ZIECHMANN, W.: Über Modellreaktionen zur Bildung synthetischer Huminsäuren. I., II. — *Brennstoff-Chemie* **41** (1960) S. 289—293 u. 334—340.