

Ein neuer Erfolg kolloidchemischer Forschungen.

Die Humussäuren des Torfes.

Berichterstatter: A. STUTZER.

(Eingeg. d. 8/7. 1910.)

In steigendem Grade bricht die Erkenntnis sich Bahn, daß die öden Hochmoore viele ungewöhnliche Schätze enthalten. Sie werden dem Ackerbau erschlossen, man hat gelernt, hohe Erträge im reinen Moor zu erzielen, man sucht mit Erfolg die im Torfmoor ruhende chemische Energie in elektrische Kraft umzusetzen und aus dem Stickstoff des Torfes Ammoniak zu gewinnen. Volkswirtschaftlich ist die Besiedelung der Moore eine wichtige Aufgabe der Zukunft.

Die nutzbringende Verwertung der Moore ist selbstverständlich nur dann möglich, wenn die Wissenschaft genügend vorgearbeitet hat; es verdienen unter den zahlreichen Arbeiten der Neuzeit diejenigen von A. B a u m a n n und seines Mitarbeiters E. G u l l y, die in einer wenig verbreiteten Zeitschrift, im Heft 4. Jahrg. 1910 der „Mitt. der Kgl. Bayr. Moorkulturanstalt“ veröffentlicht wurden, in weiteren Kreisen bekannt zu werden, weil sie auf kolloidchemischer Grundlage aufgebaut wurden.

Im Torf der Hochmoore nimmt man bisher die Existenz von freien „Humussäuren“ an, die bei der unter Wasser erfolgten Zersetzung der Moorpflanzen insbesondere des Sphagnummooses, sich gebildet haben. Bei der Kultivierung der Moore hält man es für nötig, diese „Säuren“ durch Kalk zu neutralisieren, um nachteilige Wirkungen auf die Pflanzen zu beseitigen, die eintreten können, wenn der Boden sehr reich an „Humussäuren“ ist. Mit Humus und „Humussäuren“ hatten in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die Agrikulturchemiker sehr viel sich beschäftigt, und man sucht mit den Hilfsmitteln, die jetzt der Wissenschaft zur Verfügung stehen, dieses dunkle Gebiet von neuem zu beleuchten. A. B a u m a n n kommt zu dem nicht anzuzweifelnden Ergebnis, daß im Moostorf „freie Humussäuren“ ü b e r h a u p t n i c h t e x i s t i e r e n. Was man als Säurewirkung ansah, sind Absorptionserscheinungen durch Kolloide. Und zwar wirkt die kolloidale Substanz des Moostores genau so, wie die kolloidalen Zellhäute des lebenden Sphagnummooses, die betreffenden Stoffe im Torf können nicht erst nach dem Absterben des Mooses entstanden sein.

Das Kolloid gehört in die Gruppe der Emulsionskolloide. Es geht nach dem Absterben der Moospflanzen nicht zugrunde. A. B a u m a n n bringt umfassende Beweise dafür vor, daß keine Säure, sondern ein Kolloid vorliegt; es seien von den Ergebnissen der Beweisführung folgende erwähnt:

1. Die elektrische Leitfähigkeit des Torfes ist eine minimale, sie ist bei 18° bestimmt zu 0,0001 und nach vorherigem Auswaschen mit Kohlensäure (durch welche ein wesentlicher Teil der absorbierten Elektrolyte entfernt wurde) zu 0,00002 gefunden. Mithin können keine Wasserstoffionen in solchen Mengen vorhanden sein, daß hierdurch eine Säurewirkung sich erklären ließe.

2. Der Moostorf absorbierte die Basen nicht in stöchiometrischen Verhältnissen, sondern in wechselnden Mengen. Die Absorptionsgröße wechselte
a) nach dem Mengenverhältnis der Torfsubstanz zur Base,

b) nach dem Mengenverhältnis der Torfsubstanz zu Wasser,

c) nach der Wertigkeit der Base.

Die Absorption stieg mit der Menge der freien Base, mit der Menge des angewandten Wassers und mit der Wertigkeit der Base, es sind also Verhältnisse gefunden, die nicht für Säuren, sondern nur für Kolloide zutreffen.

Aus verd. Lösungen wird eine relativ größere Menge von Basen absorbiert, als aus stärkeren. Von Basen zweiwertiger Elemente wird (namentlich in stark verd. Lösungen) eine größere Zahl von Molen absorbiert, als von einwertigen.

Die quellungsfähigen Kolloide, die wir als elektrisch negativ geladen uns vorstellen können, lassen positiv geladene Basen und Salze eindiffundieren, nehmen die Base fort und stoßen die Säure ab. Reichern in dem den Moostorf umgebenden Medium die freien Säuren sich an, so wird die Absorptionskraft der Kolloide geschwächt. Die Ursache, daß die Kolloide ein- und zweiwertige Basen in verschiedener Menge aus äquivalenten Lösungen absorbieren, beruht auf der ungleichen Dissoziation ihrer Salze, was mit dem dadurch hervorgerufenen verschiedenen osmotischen Druck zusammenhängt.

A. B a u m a n n stellt für die Kolloide von Sphagnum und Moostorf folgendes Gesetz auf: „Aus verd. äquivalenten Salzlösungen der ein- und zweiwertigen Basen mit der gleichen Säure wird durch Sphagnum und Moostorf der Säurewasserstoff nicht in gleicher Menge, sondern im Verhältnis des osmotischen Druckes abgeschieden, und diesem Verhältnis entsprechend findet die Absorption der Basenäquivalente statt.“

Im Moostorf bzw. im Sphagnummoos, dessen Zellhaut mit absorbierten Basen nicht gesättigt ist, wirkt negative Elektrizität, die positiv geladene Basen anzieht. Im wachsenden Moos werden absorbierte basische Stoffe verarbeitet, zur Neubildung von Pflanzenteilen verwendet, die Zellhaut verarmt allmählich an basischen Stoffen und ist nun fähig, neue Mengen von Basen aufzunehmen. Ist das Bedürfnis an Basen gedeckt, dann ist die ursprünglich vorhanden gewesene negative Elektrizität der Kolloide ausgeschaltet, ja es kann auch (wie Versuche von A. B a u m a n n bei der Absorption mit Eisenhydroxyd ergaben) eine Umladung der Elektrizität stattfinden, so daß nun die zur Ernährung nötigen Säuren aufgenommen werden.

Das hierdurch berührte Gebiet ist ein außerordentlich interessantes, wenn man die Frage stellt: Sollten bei der Stoffaufnahme höherer Pflanzen nicht ähnliche Vorgänge stattfinden können, die auf Kolloide sich zurückführen lassen? Die Kolloidchemie, in Verbindung mit Forschungen über die elektrische Leitfähigkeit, dürfte berufen sein, über manche bisher dunkle Vorgänge aus dem Gebiete der Pflanzenphysiologie Aufklärung zu geben.

Bezüglich der praktischen Nutzanwendung der Forschungen von B a u m a n n dürfte folgendes sich ergeben: Basen, die mit

schwachen Säuren verbunden sind (Kohlensäure, Phosphorsäure), werden von lebendem Sphagnummoos wie auch von Moostorf am besten absorbiert, weniger gut die Basen, die mit Schwefelsäure vereinigt sind. Noch schlechter werden die Chloride zersetzt. Je stärker die Säure, desto schwieriger ist es für die Kolloide, die Säuren in Freiheit zu setzen und die Basen zu absorbieren. Im Hochmoorboden wirkt das Kaliumcarbonat der Holzrasche besser als das Kaliumsulfat und dieses wieder besser als rohe Kalisalze, die reich an Chloriden sind.

In 300 kg Kainit ist annähernd so viel Kali enthalten, als in 100 kg von 40%igem Kalisalz. Streut man Kainit im Hochmoorboden aus, und zwar in solchen Mengen, daß die gleiche Kaliwirkung wie durch das 40%ige Salz erzielt werden kann, so bringen wir eine größere Menge von Nebensalzen (Magnesium- und Natriumverbindungen) in den Boden. Die zuletzt genannten Basen werden vom Moostorf zum Teil ebenfalls absorbiert und nicht nur das Kalium. Die Folge davon ist, daß durch 300 kg Kainit eine erheblich größere Menge von Salzsäure und Schwefelsäure durch die Torffaser in Freiheit gesetzt wird, als nach Verwendung von 100 kg des 40%igen Kalisalzes.

Freie Mineralsäuren sind für Pflanzen schädlich, wir müssen sie durch Ausstreuen von gebranntem Kalk neutralisieren; daher bedingt der Kainit eine größere Menge von Kalk als das 40%ige Salz. Wir wenden den Kalk nicht an, um Humussäure zu neutralisieren, denn freie Humussäure existiert nicht, wir gebrauchen ihn zur Beseitigung der freien Mineralsäuren, die aus den Kalisalzen sich abscheiden. Daß die Neutralisation nicht nur durch gebrannten Kalk, sondern auch durch Thomasmehl geschehen kann, ist selbstverständlich; ich werde weiter unten darauf zurückkommen.

Düngt man Hochmoorboden sehr reichlich mit Kalk, so macht man immer wieder die Erfahrung, daß die Erträge weniger gut sind als nach schwachen Gaben. Woran liegt dies? — Zum Teil zweifellos an folgendem Umstand: Sind die Kolloide des Moostorfes durch die Base Kalk gesättigt, also durch eine zweiwertige Base, so ist die Aufnahme des in der Düngung gegebenen Kalis (als einwertiger Base) erschwert. Wird das Kali nicht absorbiert, so wandert es teilweise aus dem Bereich der Wurzeln fort. Ich möchte nicht behaupten, daß dies der einzige Grund einer mangelhaften Wirkung sehr hoher Gaben von Kalk bei gleichzeitiger oder vorhergegangener Kalidüngung ist, aber zum Teil dürfte die schlechte Wirkung hierdurch begründet sein.

Trifft dies aber zu, so ist nicht nur die Ausgabe für die starke Kalkung nutzlos gewesen, sondern es liegt auch die Gefahr vor, daß das Kali im Hochmoorboden nicht zur vollen Wirkung kommt. Allmählich stellt die bessere Absorptionsfähigkeit des stark gekalkten Moores sich wieder ein, indem durch Kohlensäure ein Teil des Kalkes fortgeführt wird.

Bezüglich des Gebrauches der Phosphorsäure im Hochmoorboden sei bemerkt, daß Superphosphat aus dem Grunde ungeeignet ist, weil zunächst der Kalk absorbiert wird, die in Freiheit gesetzte Phosphorsäure findet vielleicht eine zu weit gehende Verbreitung im Boden, und die aus dem Gips des Superphosphats entstehende freie Schwefelsäure

wirkt für die Pflanzen schädlich. Thomasmehl ist weit besser für den Mooroden geeignet, indem nicht nur die Phosphorsäure vortrefflich ausgenutzt wird, sondern auch (bei gleichzeitigem Gebrauch von Kalisalzen) freie Mineralsäuren durch den Kalk des Thomasmehles neutralisiert werden.

Bei der Kultivierung des Hochmoores empfiehlt sich im Lichte der Bumannschen Forschungen:

1. Kali in reichlicher Menge zu geben, aber nur in Form von 40%igem Kalisalz und nicht als Kainit oder Carnallit.

2. Phosphorsäure ebenfalls in reichlicher Menge nur in Form von Thomasmehl zu verwenden, wie bisher auch fast ausnahmslos geschehen ist.

3. Nur so viel von gebranntem Kalk zu nehmen, als zur Sättigung der aus den Kalisalzen im Hochmoor abgeschiedenen freien Mineralsäuren voraussichtlich nötig ist. Wendet man viel Thomasmehl an, so ist der Bedarf an Kalk ein recht geringer, in vielen Fällen wird man ihn ganz entbehren können.

Leider haben sich die Agrikulturchemiker mit der Kolloidchemie und mit Leitfähigkeitsbestimmungen bisher recht wenig beschäftigt. Die Bumannschen Arbeiten dürften zu weiteren Forschungen anregen.

[A. 165.]

Über das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure. I.

Von C. HAEUSSERMANN.

(Eingeg. 7.7. 1910.)

Wiewohl zum Nitrieren von Pflanzenfasern stets nur Gemenge von Salpetersäure mit Schwefelsäure verwendet werden, so ist doch auch das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure nicht ohne Interesse, und es soll deshalb im nachstehenden die Wirkungsweise dieser Säure in ihrer Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Zeitdauer auf Grund der in der Literatur zerstreuten Angaben und einzelner eigener Beobachtungen kurz besprochen werden.

Einleitend ist zu bemerken, daß die natürlichen Cellulosen selbst im gereinigten Zustande keine einheitlichen Körper sind, und daß insbesondere die Baumwollcellulose, auf die in dieser Abhandlung allein eingegangen wird, ein aus mehreren strukturell verschiedenen Schichten bestehendes Gebilde darstellt¹⁾. Diese verschiedenen Schichten verhalten sich gegen Agenzien nicht durchweg gleichartig, wenn auch die typische Cellulose ihrer Zusammensetzung nach zu den Kohlehydraten gehört und wie diese alkoholischen Charakter zeigt.

Als ein bestimmte Atomgruppen enthaltendes Kolloidalgebilde vermag die Baumwolle mit der Salpetersäure Verbindungen einzugehen, die unstreitig als Adsorptionsverbindungen aufzufassen sind, da sie einen lediglich von der Konzentration abhängigen Gehalt an Säure aufweisen und außerdem durch kaltes Wasser vollständig in ihre Komponenten gespalten werden. Verbindungen dieser Art, welche auch im übrigen ziemlich labiler Natur sind, lassen sich erhalten, indem man gut durch-

¹⁾ Haller, Diese Z. 20, 2085 (1907). Mianajew, Chem. Zentrabl. 1908, I, 1652.