

Neuere Ergebnisse der Moorchemie

Von Dr. H. SEGEBERG

Aus der Preuß. Moor-Versuchsstation, Bremen. Direktor: Prof. Dr. Brüne

Eingeg. 1. Dezember 1938

Größere natürliche Ablagerungen von Torf, die sich häufig auf der Erdoberfläche vorfinden, werden als Moor bezeichnet, wenn die Tiefe der Torfschicht mindestens 20 cm beträgt und wenn nicht mehr als 70% anorganische Stoffe, berechnet auf die Trockenmasse, beigemengt sind. Der Torf ist also die Substanz der Moore. Da er nicht einheitlich zusammengesetzt ist, sondern ein Gemisch der verschiedenartigsten Stoffe darstellt, ist es nicht ganz einfach, den Begriff „Torf“ exakt zu definieren. Trotz der schon im Jahre 1903 von C. A. Weber¹⁾ gegebenen, alles Wesentliche bereits enthaltenden Formulierung sind deshalb die Bemühungen um eine noch treffendere Bestimmung des Begriffes bis heute fortgesetzt worden, ohne daß sie zu einem allgemein anerkannten Ausdruck geführt haben. Wir begnügen uns darum hier mit einer kurzen Kennzeichnung. Der Torf ist aus abgestorbenen Pflanzen durch natürliche, vorwiegend unter Luftabschluß erfolgende Zersetzung entstanden, sehr wasser- und kolloidreich und von brauner bis schwarzer Farbe. Wegen der im allgemeinen unvollständigen Zersetzung sind in ihm oft noch Pflanzenreste in wechselnden Mengen vorhanden.

Unter der großen Zahl der in ihm vorkommenden Verbindungen, die teils durch den Vertorfungsvorgang gebildet wurden, teils den noch unzersetzten Pflanzenresten angehören, sind die Humusstoffe die weitaus wichtigsten, weil vorwiegend sie das physikalische und chemische Verhalten des Torfes bedingen. Nach Souci²⁾ teilt man sie zweckmäßig in folgende Untergruppen ein:

1. Humine (unlöslich in Alkalien und Acetylchlorid),
2. Huminsäuren,
 - a) Humussäure (löslich in Alkalien, unlöslich in Acetylchlorid),
 - b) Alkali-unlösliche Huminsäuren (unlöslich in Acetylchlorid),
 - c) Hymatomelansäure (löslich in Alkalien und Acetylchlorid),
3. Humoligninsäure (löslich in Alkalien und Acetylchlorid),
4. Fulvosäuren (Humusbegleitstoffe, löslich in Alkalien und Acetylchlorid).

Diese Unterteilung der Humusstoffe in einzelne Verbindungen bzw. Verbindungsklassen wurde erst möglich, als es Karrer³⁾ gelang, durch Behandeln von Torf mit Acetylchlorid die echten Humusstoffe von den Pflanzenstoffen zu trennen und als von diesem Befund ausgehend Springer⁴⁾ die „Acetylchloridmethode“ zur Bestimmung der Humusstoffe entwickelte. Seitdem werden die in Acetylchlorid unlöslichen Verbindungen als Humusstoffe im engeren Sinne aufgefaßt.

Die Humusstoffe finden sich aber nicht nur im Torf, sondern auch in dem organischen Anteil der Mineralböden, für deren Fruchtbarkeit sie von entscheidender Bedeutung sind, so daß z. B. Ruschmann⁵⁾ die Ansicht äußerte, daß die sinkenden Ernteerträge der deutschen Böden nicht so sehr

auf ungenügende oder unsachgemäße Mineraldüngung, wie auf zunehmenden Mangel an Humusstoffen zurückzuführen seien. Dies wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der Humus des Bodens unaufhörlichen Veränderungen unterworfen ist, die ihrerseits die physikalischen, chemischen und biologischen Bodeneigenschaften wesentlich beeinflussen. Ein gewisser Anteil wird verhältnismäßig leicht abgebaut, und die dabei frei werdende Energie ermöglicht den Ablauf mikrobieller Vorgänge, wirkt also auf die Dynamik des Bodens ein. Scheffer⁶⁾, der auf den Teilstücken des „Ewigen Roggenbaues“ in Halle eingehende Untersuchungen über das Problem der Bodenfruchtbarkeit durchführte, bezeichnet diesen Komplex der leicht zersetzbaren Verbindungen als Nähr- oder Bakterienhumus. Er stellt ihm den Reservehumus gegenüber, jenen beständigeren Anteil, der im Boden neben den anorganischen Umtauschkörpern vornehmlich das Sorptions- und Pufferungsvermögen ausübt. Seine Arbeiten führten ihn zu dem Ergebnis, daß „die Erhaltung dieser wirksamen Substanzen im Boden dort, wo sie vorhanden sind, die Zuführung solcher Substanzen dort, wo sie fehlen, die wichtigste Voraussetzung für eine dauernde erfolgreiche Ackerbebauung bleiben“. Neben den erwähnten Abbaureaktionen, die schließlich zur Bildung von Wasser, Kohlendioxid und Ammoniak bzw. Nitrat führen, verlaufen andererseits Umsetzungen aufbauender Art, und auch diese sind von nachhaltiger Bedeutung für die Erscheinungen im Boden. Die Verhältnisse sind verwickelt, weil sich viele Vorgänge überlagern, und deshalb ist es auch nicht möglich, die einzelnen Phasen dieses Geschehens gesondert zu verfolgen. Es ist das Ziel der Humuschemie, diese Dinge zu klären; sie befindet sich aber erst im Anfang ihrer Entwicklung. Darum sind die beiden Aufgaben, um deren Lösung sie sich zunächst bemüht, die Aufklärung der chemischen Konstitution der Humusstoffe und ihre quantitative Bestimmung.

Man weiß über die Konstitution bis heute sehr wenig, und zwar vor allem, weil es noch nicht gelungen ist, reine, wohldefinierte Verbindungen zu isolieren. Bis vor kurzem war man der Meinung, daß sie ausgesprochen amorphe Körper seien, nach röntgenographischen Untersuchungen von Sedletzky und Brunowsky⁷⁾ scheinen sie jedoch mikrokristallinen Aufbau zu haben, was schon früher von Simon⁸⁾ vermutet wurde. Es ist bemerkenswert, daß diese Erkenntnis durch die Anwendung einer physikalischen Methode gewonnen wurde, da allgemein beobachtet werden kann, daß physikalische und physikalisch-chemische Methoden immer mehr auch in das Gebiet der Moor- und Humuschemie eingeführt werden und die Grundlage der meisten der in der jüngsten Zeit erreichten Fortschritte bilden. Dies gilt insbesondere für die Arbeiten, die die quantitative Bestimmung der echten Humusstoffe behandeln, Arbeiten, die für die Beurteilung des Bodens als landwirtschaftliche Nutzfläche von großem Wert sind.

Da die Humusbildung die Dunkelfärbung des Bodens bewirkt, war es naheliegend, diesen Sachverhalt zum Aus-

¹⁾ C. A. Weber, Über Torf, Humus und Moor. Bremen 1903.

²⁾ S. W. Souci, Kolloid-Z. 82, 87 [1938].

³⁾ P. Karrer, Helv. chim. Acta 4, 700 [1921], 6, 817 [1923].

⁴⁾ U. Springer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A 11, 313 [1928].

⁵⁾ Ruschmann, Dtsch. Landw. Presse 45, 553 [1934].

⁶⁾ F. Scheffer, Wiss. Arch. Landwirtsch. Abt. A. Arch. Pflanzenbau 8, 127 [1932]; vgl. auch H. Zöberlein, Bodenkunde u. Pflanzenernährung 9/10 (54/55), 211 [1938]; A. Hock, ebenda 5 (50), 1 [1937].

⁷⁾ J. Sedletzky u. B. Brunowsky, Kolloid-Z. 78, 90 [1935].

⁸⁾ K. Simon, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A 34, 144 [1934].

gangspunkt der Humusbestimmung zu machen. Die Festlegung der Farbe ist aber am Boden selber nicht durchführbar, weshalb zunächst Humuslösungen hergestellt werden müssen. Neben oxydimetrischen Verfahren wurde so — vor allem durch *Simon* und *Springer* — die Colorimetrie von Humusextrakten als Methode ausgearbeitet und bis heute immer mehr verfeinert. *Springer* gewann bekanntlich die Extrakte durch Ausziehen der Böden mit Alkalihydroxyd. Dabei ist zu bedenken, daß die Humusstoffe mehr oder weniger stark verändert werden können. Es war deshalb als großer Fortschritt anzusehen, als *Simon*⁹⁾ die Extrakte durch Behandeln der Böden mit Natriumfluorid- oder Natriumoxalatlösungen gewinnen konnte, mit den Alkalosalzen von Säuren also, deren Calciumsalze schwer löslich sind. Nach den neuesten Untersuchungen von *Springer*¹⁰⁾ ist es aber erforderlich, vor der Extraktion mit Oxalat den Boden mit Säure zu behandeln, weil sonst sowohl über die Menge als auch über die Natur der vorhandenen Humusstoffe unzureichende Angaben erhalten werden.

Die colorimetrischen Messungen wurden früher auf ein Standardpräparat bezogen, als welches meistens „Huminsäure Merck“ oder eine darauf geeichte Eisenchloridlösung nach einem Vorschlag von *Springer*¹¹⁾ angewandt wurden. Hiermit waren jedoch verschiedene Fehlerquellen methodischer und anderer Art verbunden. Durch die Einführung der Absolutcolorimetrie wurde man von den Vergleichslösungen unabhängig.

*Hock*¹²⁾, der zu diesem Zweck das Stufenphotometer von Zeiss mit bestem Erfolg verwandte, ermittelte bei Vorschaltung eines bestimmten Grundfilters die prozentuale Durchlässigkeit (D), aus der die Extinktion (E) berechnet wird:

$$E = -\log D = \log \frac{1}{D}, \text{ sowie der Extinktionskoeffizient (k),}$$

d. h. der Wert für 1 cm der durchstrahlten Lösung: $k = \frac{1}{s} \log \frac{1}{D}$

(s = Schichtdicke in cm). Auf diese Weise werden die Farbtiefen gemessen. Zur praktischen Auswertung der Ergebnisse wurde von *Hock* der Begriff der Stabilitätszahl definiert, die gleich dem Quotienten aus dem Extinktionskoeffizienten k_1 in Natriumoxalat und k_2 in Natriumhydroxyd auszügen ist. Ihre Ermittlung gestattet zwar keine quantitative Humusbestimmung, läßt aber Schlüsse darauf zu, ob die Zustandsbedingungen der Humusstoffe labil oder stabil sind und ob vorwiegend Humusstoffe im engeren Sinne oder ob größere Mengen anderer Humusstoffe, wie Humolignite, Fulvosäuren u. dgl., vorliegen. Sie ermöglicht außerdem eine gute Gliederung der Humusformen und damit der Bodentypen und hat nach *Hock* bei den Arbeiten der Reichsbodenschätzung sehr gute Dienste geleistet. Außer den Farbtiefen läßt sich auch der Farbton (Farbtyp) bestimmen. Unter der Farbtonzahl wird entweder nach *Hock*¹²⁾ der Quotient aus den Extinktionskoeffizienten extremer Filtergrundfarben verstanden, z. B. $k(F8) - k(F3)$ oder nach *Springer*¹³⁾ der Differenzwert zweier möglichst weit auseinanderliegender Extinktionskoeffizienten, bezogen auf einen genau messbaren Extinktionskoeffizienten, z. B. $k(F8) - k(F5)$

Bei gutem Humuszustand erhält man niedrige, bei schlechtem hohe Werte. Zur eingehenderen Analyse und noch besseren Kennzeichnung der in einem Boden vorliegenden Humusform werden die Farbkurven gezeichnet, die *Hock* dadurch erhält, daß er auf der Ordinate die Farbtonzahlen, auf der Abscisse die Filterschwerpunkte aufträgt, während *Springer*¹³⁾ es zur Vermeidung von Kurvenüberschneidungen vorzieht, auf der Ordinate die $\log k$ Werte aufzutragen.

⁹⁾ K. *Simon*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A 14, 252 [1929], 18, 323 [1930].

¹⁰⁾ U. *Springer*, Bodenkunde u. Pflanzenernährung 6 (51), 312 [1938].

¹¹⁾ U. *Springer*, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A 22, 135 [1931].

¹²⁾ A. *Hock*, Bodenkunde u. Pflanzenernährung 2 (47), 304 [1937], 5 (50), 1 [1937], 7 (52), 279 [1938].

¹³⁾ U. *Springer*, ebenda 6 (51), 312 [1938].

*Springer*¹³⁾ fand, daß in sauren organischen Ablagerungen wie Torf, Rohhumus und in Mineralböden mit schwacher Humifizierung die maximale Menge an löslichen färbenden Stoffen durch eine $1/2$ -1stündige Extraktion mit heißer Natronlauge — nach vorhergehender Behandlung mit Salzsäure — erhalten wird. Die Konzentration der Lauge ist dabei ohne Einfluß. Bei neutralen bis alkalischen Böden mit hoher Humifizierung, also bei Schwarzerden, gewissen ammorigen Böden usw., zeigen dagegen die mit niedriger Laugekonzentration (0,1—0,5%) gewonnenen Aussüge die größte Farbtiefe. Da dieser Befund offenbar von grundsätzlicher Bedeutung ist, führte er *Springer* dazu, die Humusstoffe in zwei Gruppen, nämlich die Braunhuminsäuren und die Grauhuminsäuren einzuteilen und nach weiteren Unterschieden im Verhalten dieser beiden Gruppen zu suchen. Die Braunhuminsäuren wurden nach dem Kasselerbraun benannt, das fast ausschließlich aus ihnen besteht, die Grauhuminsäuren machen einen wesentlichen Bestandteil des Schwarzerdehumus aus. Sie finden sich in natürlichen Humusbildungen anscheinend stets gemischt mit Braunhuminsäuren, während diese offenbar auch für sich allein vorkommen. Die Trennung der beiden Gruppen gelingt auf Grund ihrer unterschiedlichen Flockbarkeit durch Elektrolyte. Außer durch den verschiedenen Farbtyp und die bedeutend größere Empfindlichkeit der Grauhuminsäuren gegen Elektrolyte unterscheiden sich die Grauhuminsäuren von den Braunhuminsäuren noch insbesondere durch ihre große Beständigkeit gegen Laugen und durch ihre stärkere Festlegung durch Ton und andere Adsorptionsmittel. Der große landwirtschaftliche Wert der Schwarzerde- und schwarzerdeähnlichen Böden wird vor allem durch ihren Gehalt an Grauhuminsäuren bedingt, die, beständig gegen den bakteriellen Abbau und gegen Auswaschung, der wichtigste Bestandteil des Sorptionskomplexes dieser Böden sind.

Eine weitere Möglichkeit für die Untersuchung der Humusstoffe liefert die vor kurzem von *Hock*¹²⁾ ausgearbeitete Lumineszenz-Analyse, eine „capillar-analytische fluorometrische Meßmethode“. Bei diesem Verfahren wird die Humuslösung durch Filterstreifen aufgesogen und im filtrierten ultravioletten Licht untersucht. Während man aber hierbei nur eine Misch- oder Sammellumineszenz erhält, besteht begründete Aussicht, durch die gleichfalls von *Hock*¹²⁾ zuerst in der Humuschemie angewandte chromatographische Analyse¹⁴⁾ in Verbindung mit der Lumineszenz-Analyse die Erforschung der Humusstoffe in noch ganz anderem Maße weiterzuführen. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß die Lösungen durch eine — in diesem Falle — mit geglühtem $Al(OH)_3$ Merck gefüllte Adsorptionsröhre gesaugt werden. Danach wird die Röhre im filtrierten ultravioletten Licht untersucht. Man findet dann, selbst bei nahezu farblosem Adsorbens und Adsorbat, eine Gliederung der typischen Gruppen in Zonen mit sehr charakteristischen Farbbildern bzw. -spektren. Dabei zeigt sich, daß die Humusstoffe des Schwarzerdetyps vorwiegend rote bis rotbraune und ro-violette Farben geben, während die der Braunhuminsäuren im wesentlichen gelb bis gelbbraun sind. Humoser Sand, ammorige Böden usw. ergeben Mischfarben. Die adsorptionsfähigen Huminsäuren sind nach diesen Untersuchungen Gemische einzelner Stoffe oder Stoffgruppen. Das Verhältnis, in dem diese Stoffe jeweils vorkommen, bestimmt das Gesamtverhalten des Humus im Boden.

Ein anderes Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Humussäuren, nämlich die konduktometrische Titration von Humusextrakten, wurde von *Scheele*¹⁵⁾ im Verlaufe seiner Arbeiten über die Charakterisierung der Humusstoffe mit physikalisch-chemischen Methoden entwickelt. Hierbei wird die Bodenprobe nach entsprechender

¹⁴⁾ G. *Heese*, diese Ztschr. 49, 315 [1936].

¹⁵⁾ W. *Scheele*, Kolloid-Z. 75, 73 [1936]; Bodenkunde u. Pflanzenernährung 8 (48), 188 [1937].

Vorbehandlung mit einer Natriumfluoridlösung ausgezogen. Aus der erhaltenen Lösung wird die Humussäure mit Salzsäure quantitativ gefällt. Dann wird durch ein Membranfilter filtriert, die auf dem Filter befindliche Humussäure ausgewaschen, in das Leitfähigkeitsgefäß gebracht und mit Natronlauge titriert. Die Leitfähigkeitskurve zeigt drei Äste mit zwei Schnittpunkten. Das erste Kurvenstück entspricht der Neutralisation der überschüssigen Salzsäure, das zweite gibt die Titration der Humussäure wieder, der dritte Ast den Anstieg der Leitfähigkeit durch die überschüssigen Hydroxylionen. Die Methode ist für Relativmessungen ohne weiteres brauchbar; bei Absolutmessungen muß die Humussäuremenge bekannt sein, die 1 cm^3 n-NaOH äquivalent ist, mit anderen Worten, die Kenntnis des Äquivalentgewichtes wird vorausgesetzt.

Während sich die bislang angeführten Arbeiten mit der Trennung, Charakterisierung und quantitativen Bestimmung der Humusstoffe beschäftigen, bemüht sich eine andere Gruppe von Untersuchungen um die Ausarbeitung von Methoden, die unmittelbar angeben sollen, mit welchen Mengen der betreffenden Stoffe die landwirtschaftlich genutzten Moorböden gedüngt bzw. gekalkt werden müssen, damit sie die höchstmöglichen Erträge liefern. Es wäre von großem Wert, wenn die Keimpflanzenmethode Neubauers auf Moorböden mit ebenso sicherem Erfolg angewandt werden könnte wie auf Mineralböden; durch die von Brüne und Arnd hierüber angestellten Versuche wurden zwar die technischen Schwierigkeiten bereits überwunden, die Ermittlung der Grenzzahlen steht aber noch aus.

Das wichtigste Ergebnis der oben gekennzeichneten Arbeitsrichtung ist die ebenfalls von Brüne und Arnd¹⁶⁾ kürzlich mitgeteilte „Kalkbedürftigkeitsmethode“. Zum besseren Verständnis der hier vorliegenden Zusammenhänge mag es nützlich sein zu erwähnen, daß man Hochmoor-, Übergangs- und Niederungsmoorböden unterscheidet. Die rohen Hochmoorböden zeigen eine stark saure Reaktion, die Niederungs- und Übergangs- moorböden eine schwach saure bis schwach alkalische, die Übergangs- und Niederungs- moorböden stehen in ihrem Verhalten zwischen den Hochmoor- und Niederungs- moorböden. Da die Kulturpflanzen bei stark saurer Reaktion nicht gedeihen, muß bei der Kultivierung von Hochmoor- und hochmoorartigen Übergangs- moorböden eine gewisse Menge der vorhandenen Säuren durch Zugabe von Kalk neutralisiert werden. Diesen fundamentalen Sachverhalt formulieren Brüne und Arnd in dem Satz, daß „alle Hochmoorböden und hochmoorartigen Übergangs- moorböden kalkbedürftig, alle Niederungs- moorböden und niederungs- moorartigen Übergangs- moorböden dagegen nicht kalkbedürftig sind.“ Die analytische Bestimmung des Säuregehaltes kann nach der Methode Tacke-Arnd durchgeführt werden. Sie beruht darauf, daß zu einer Bodenaufschämmung in Kaliumchloridlösung Calciumcarbonat gegeben, das entweichende CO_2 in Natronlauge aufgefangen und titrimetrisch bestimmt wird. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß dem Boden nicht eine der gesamten gefundenen Säuremenge äquivalente Kalkmenge gegeben werden darf, sondern nur ein gewisser Teil davon. Die praktische Erfahrung hat nämlich seit langem ergeben, daß die Neutralisation der gesamten in der Ackerkrume des Hochmoorbodens enthaltenen Säuremenge seine Fruchtbarkeit auf die Dauer ungünstig beeinflußt. Die landwirtschaftliche Praxis hat nun aber ein großes Interesse daran, genaue Angaben über den jeweils zulässigen und zweckmäßigen Kalkbedarf saurer Moorböden zu erhalten, der mit zunehmendem Zersetzunggrad und dem davon abhängenden Volumengewicht steigt; denn je weiter die Zersetzung des Hochmoorbodens vorgeschritten ist, um so größer ist der Säuregehalt in einer bestimmten Bodenschicht und um so

größer muß daher auch die Kalkzufuhr bei der Kultivierung sein, damit der Boden auf den für die Kulturpflanzen günstigsten pH -Wert gebracht wird. Da nach der Methode Tacke-Arnd aber die Gesamtmenge der vorhandenen Säuren bestimmt wird, vermag sie über die Größe dieser notwendigen Kalkzufuhr nichts auszusagen. Darum erstrebten Brüne und Arnd bei ihrer neuen Kalkbedürftigkeitsmethode das Ziel, sie auf irgendeine andere Art zu ermitteln.

Das methodische Prinzip konnte ohne weiteres aus der allgemeinen Agrikulturchemie übernommen werden, denn sie wandte bereits die Potentiometrie an, um Bodensuspensionen auf bestimmte pH -Werte zu titrieren. Es handelte sich demnach, abgesehen von den Einzelheiten der praktischen Durchführung, um die Ermittlung der pH -Werte, die als die günstigsten anzusehen sind. Da diese Frage nicht ohne weiteres von einer theoretischen Grundlage aus beantwortet werden konnte, nutzten Brüne und Arnd die in Jahrzehnten bewährte praktische Erfahrung aus, daß unkultivierte Hochmoorböden, sofern sie zum Ackerbau genutzt werden sollen, mit 3000 kg CaO, sofern sie als Grünland dienen sollen, mit 4500 kg CaO je Hektar und 20 cm Tiefe zu versehen sind. Deshalb wurde von einer größeren Anzahl unkultivierter Hochmoorböden die in 25 cm^3 der gewachsenen rohen Böden enthaltene Menge in Bariumchlorid-Suspension mit der Menge $n/_{30} \text{ Ca(OH)}_2$ versetzt, die 3000 kg und 4500 kg CaO je Hektar und 20 cm Tiefe entspricht. Aus den gemessenen pH -Werten wurden dann die „mittleren pH -Werte“ berechnet. Man fand bei einem Zusatz von Kalkwasser, der 3000 kg CaO je Hektar entspricht, den pH -Wert 3,34, der 4500 kg CaO entspricht, 3,93. Hieraus folgt, daß Moorböden nicht kalkbedürftig sind, wenn ihr unter den genannten Bedingungen gemessener pH -Wert größer als 4 ist. Böden dagegen, deren pH -Wert kleiner als 3,4 ist, sind sowohl bei Acker- als auch bei Grünlandnutzung kalkbedürftig, und schließlich sind es Böden mit einem zwischen 3,4 und 4 liegenden pH -Wert dann, wenn sie als Grünland genutzt werden sollen. Ist die Kalkbedürftigkeit eines Bodens festzustellen, dann wird demnach der Bodensuspension so lange Kalkwasser tropfenweise hinzugefügt, bis sie den pH -Wert 3,4 bzw. 4 angenommen hat. Aus der verbrauchten Menge Kalkwasser ist die Kalkbedürftigkeit sofort zu berechnen ($1 \text{ cm}^3 n/_{30} \text{ Ca(OH)}_2$ entspricht 74,8 kg CaO je Hektar bei 20 cm Tiefe). Dieses Verfahren wurde von der Preuß. Moor-Versuchsstation schon in sehr vielen Fällen mit bestem Erfolg angewandt. Dabei ist bemerkenswert, daß nicht nur die kultivierten, sondern auch die unkultivierten Moorböden eine sehr unterschiedliche Kalkbedürftigkeit haben, was — abgesehen von dem verschiedenen Säuregehalt — auf das variierende Pufferungsvermögen der Böden zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu anderen Methoden wird dieser Unterschied bei der vorliegenden erfaßt, und dadurch ermöglicht das Verfahren die Loslösung von den früher gebrauchten starren Werten. Dies wird sich ohne Zweifel in der Zukunft günstig auswirken.

Man hatte schon früh die Beobachtung gemacht, daß es gewisse Moorböden gibt, auf denen die Pflanzen bald nach der Ansaat zugrunde gehen. Die Ursache dieser Erscheinung ist in dem Vorhandensein von Schwefeleisenverbindungen zu suchen. Im allgemeinen findet sich das Schwefeleisen in diesen Böden als Markasit, gelegentlich aber auch als Pyrit. Durch Oxydation bildet sich daraus freie Schwefelsäure. Die so auftretende Acidität läßt sich sehr einfach durch entsprechende Kalkgaben beseitigen, sofern die Menge der vorhandenen freien Schwefelsäure und die Menge bekannt ist, die sich aus dem noch nicht oxydierten Ferrodisulfid bilden kann. Die Bestimmung der freien Schwefelsäure war bislang nicht möglich, weil in den Bodenauszügen nicht nur Schwefelsäure, sondern auch organische Säuren enthalten sind. Aus diesem Grunde wurde bei der normalen Titration nicht die freie Schwefelsäure erfaßt, sondern der Gesamtgehalt der wasserlöslichen Säuren. Hinzu kam noch die Unmöglichkeit, unter den vorliegenden Bedingungen einen scharfen Endpunkt der Titration zu erzielen. Segeberg¹⁷⁾ konnte nun zeigen, daß die Bestimmung

¹⁶⁾ Fr. Brüne u. Th. Arnd. Bodenkunde u. Pflanzenernährung 9/10 (54/55), 51 [1938].

¹⁷⁾ H. Segeberg, Bodenkunde und Pflanzenernährung 4 (49), 50 [1937].

ausführbar ist, wenn potentiometrisch nach der Wendepunktmethode titriert wird, wobei zur deutlicheren Ausbildung des Maximums der Lösung gegebenenfalls noch etwas Borsäure zugefügt wird. Die Ermittlung der pflanzenschädlichen Schwefelverbindungen zerfällt somit in die Bestimmung des Ferrodisulfidschwefels und der etwa schon vorhandenen freien Schwefelsäure. Aus dem Ergebnis wird die Kalkmenge berechnet, die dem Boden zu geben ist. Weil die bislang angewandte Methode zur Ermittlung des Disulfidschwefels umständlich und zeitraubend ist, ist die Ausarbeitung eines einfacheren Analysenganges in Angriff genommen worden.

Da die mit der Moorchemie zusammenhängenden technischen und balneologischen Fragen schon in dieser Zeitschrift behandelt wurden¹⁸⁾, ist es nur noch erforderlich, die neueren Forschungen über einige Düngemittel kurz zu erörtern. Man führte dem Boden die Humusstoffe früher ausschließlich durch Stallmist-, Kompost- oder Gründüngung zu. In neuerer Zeit ist man aber dazu übergegangen, künstliche Humusdünger aus Torf herzustellen. Der rohe Torf selber ist als Dünger nicht geeignet, er läßt sich aber durch verhältnismäßig einfache Operationen, wie Kompostierung mit Jauche u. dgl. oder Behandeln mit Ammoniumsalzen, in Düngemittel umwandeln. Unter diesen sind Huminal A und B, Biohum und Nettolin die wichtigsten.

Huminal A und B¹⁹⁾ gewinnt man durch Einwirkung von Ammoniumbicarbonat auf Torf. Das Produkt wird in Ballen gepreßt. Diese beiden Düngemittel unterscheiden sich dadurch voneinander, daß Huminal B noch zusätzlich Kali und Phosphorsäure enthält.

Biohum wird durch Mischen von Torf mit Klärslamm in einem bestimmten Verhältnis und Zugabe von Calciumcarbonat erhalten.

Zur Gewinnung von Nettolin läßt man Mineralsalzlösungen auf Torf einwirken. Der Dünger wird in einem Silo gelagert und mit einem Holzteerkalkpräparat als Desinfektionsmittel versetzt.

Die Anwendung dieser Düngemittel kommt vornehmlich bei Spezialkulturen und allgemein in gärtnerischen Betrieben in Betracht. Aus diesem Grunde sind sie eingehend von verschiedenen Seiten untersucht worden. Dabei wurde neben der Feststellung des Nährstoffgehaltes die ältere und die oben angeführte neuere Untersuchungsmethodik der Humusstoffe herangezogen. Eine Erweiterung in anderer Richtung wurde kürzlich von Zöberlein¹⁹⁾ durchgeführt. Er findet zunächst, daß unter den genannten Düngemitteln Nettolin den

¹⁸⁾ Stockfisch u. Benade, diese Ztschr. 42, 663 [1929]; Wieland, ebenda 48, 632 [1935]; vgl. auch H. Segeberg, Chemiker-Ztg. 59, 961 [1935] und Br. Tacke, ebenda 62, 345 [1938].

¹⁹⁾ O. Engels, Der Forschungsdienst 4, 54 [1937]; M. Gordon, ebenda 1, 521 [1936]; H. Zöberlein, Bodenkunde u. Pflanzenernährung 9/10 (54/55), 211 [1938].

höchsten Gehalt an echten Humusstoffen hat und darin auch noch dem Stallmist überlegen ist. Das Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis der echten Humusstoffe im Stallmist ist etwa 10:1, so daß der Stickstoffvorrat ausreicht, um die Tätigkeit der Bakterien sicherzustellen. Bei den genannten Düngemitteln ist die Ermittlung des Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnisses nur bedingt zur Beurteilung auswertbar, weil sie unter Zugabe von stickstoffhaltigen Salzen hergestellt werden. Es ist aber wichtig, ob dieses Verhältnis in dem Reservehumus der Düngemittel im Vergleich zu dem des Stallmistes als günstig anzusehen ist. Das ist bei Huminal B und Nettolin der Fall, weniger bei Huminal A, nicht bei Biohum.

Wenn die Fruchtbarkeit, und insbesondere die kolloidarme Böden, verbessert werden soll, ist die Zufuhr organischer Dünger mit gutem Sorptions- und Pufferungsvermögen das geeignetste Mittel. Es ist deshalb von Interesse zu untersuchen, in welchem Maße die genannten Düngemittel dieses Vermögen besitzen. Die Sorptionskapazität wurde von Zöberlein einerseits durch Auswaschung der Substanz mit überschüssigem Bariumacetat, Verdrängen des Bariums durch Ammonium und Bestimmung als Bariumsulfat ermittelt, andererseits nach der Methode Vageler-Gauß. Diesem Verfahren liegt die Annahme zugrunde, daß ebenso wie bei den Permutiten auch bei den Humusstoffen die sogenannte Sorptionsgleichung anwendbar sein muß. Die auf beiden Wegen erhaltenen Ergebnisse stimmen aber nicht überein, woraus wohl geschlossen werden darf, daß die mathematische Behandlung der Sorptionsvorgänge noch nicht befriedigend durchgebildet ist. Es konnte auch kein Zusammenhang zwischen dem Sorptionsvermögen und dem Zersetzunggrad gefunden werden, wenngleich zwar im allgemeinen die Höhe des Zersetzunggrades mit der Stärke der Basensorption parallel geht. Die exakte Beherrschung dieser Vorgänge erfordert noch weitere Forschungen. Immerhin konnte gezeigt werden, daß das Sorptionsvermögen der fraglichen Düngemittel, Biohum ausgenommen, größer ist als das zweier gleichzeitig geprüfter Proben von jüngerem und älterem Sphagnumtorf.

Das Pufferungsvermögen wurde durch Zugabe steigender Mengen Salzsäure und Bestimmung der zugehörigen p_H -Werte gemessen. Es wurde gefunden, daß die Pufferung bei Huminal A und B sehr gering ist, besser dagegen bei Biohum und Nettolin. Beim Nettolin tritt der Kalkgehalt deutlich in Erscheinung.

Es konnte hier nicht mehr gegeben werden als ein kurzer Abriß der für die landwirtschaftliche Praxis schon wichtig gewordenen oder vermutlich noch wichtig werdenden neueren Befunde. Daß auch auf diesem Gebiete der Forschung in den letzten Jahren für die Praxis wie für die Wissenschaft gleichermaßen bedeutsame Fortschritte erzielt wurden, dürfte aber deutlich geworden sein. [A. 105.]

Biologische Faktoren bei Unterwasseranstrichen im Meer^{*})

Von Dr. C. BÄRENFÄNGER, Direktor des Städt. Laboratoriums, Kiel

Eingeg. 14. September 1938

Unterwasseranstriche sind im Meer einer Vielheit von Einwirkungen ausgesetzt, wechselnd und sich überschneidend in Zeit und Stärke, so daß es schwer ist, die entstehenden Veränderungen eindeutig auf ihre eigentliche Ursache zurückzuführen.

Nach kürzerem oder längerem Verweilen im Seewasser sind Eisen- und Stahlbauten entweder rostig oder mit An-

^{*}) Vorgetragen in der Fachgruppe Chemie der Körperfarben u. Anstrichstoffe auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938.

wuchs bedeckt. Der Anstrich ist im ersten Fall verschwunden, im zweiten nicht zu erkennen, erst ein vorsichtiges Herunterschaben läßt ihn wieder erscheinen. Bei Bewuchs mit Algen und Muscheln kann der Anstrich mechanisch unverletzt sein, bei Bewuchs mit Seepocken ist ein Durchbrechen, jedenfalls der oberen Schicht, eingetreten, außer bei modernen sehr harten Überzügen. Bei dicken, häufig aufeinander gestrichenen Anstrichen können die untersten Schichten unverändert und das Eisen selbst rostfrei sein.