

# Über die Veränderung des Torfes durch partielle Oxydation

VON DER  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG  
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE  
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON  
**MAX BEYER**, dipl. Ing.-Chem.  
aus Opfikon (Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer  
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz



Zürich 1944  
Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co  
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

IM ANDENKEN AN MEINEN VATER  
MEINER MUTTER

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. GUYER

danke ich herzlich für sein reges Interesse und die wohlwollende Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

---

Dem Kuratorium der Georg-Lunge Stiftung danke ich für die bereitwillige Hilfe.

Leer - Vide - Empty

## Inhaltsübersicht

Seite

I. Einleitung . . . . .	9
II. Allgemeines . . . . .	11
Die Oxydation von inkohlten Substanzen . . . . .	11
III. Analysenmethoden zur Messung saurer Gruppen in Humusstoffen	21
a) Bestimmung der Gesamtacidität . . . . .	23
b) Bestimmung der Carboxylacidität . . . . .	24
c) Wasserlöslichkeit von Huminsäuren und Humaten . . . . .	25
IV. Versuchsteil . . . . .	27
1. Beschreibung und Herstellung der Ausgangsmaterialien . . . . .	27
a) Charakterisierung des Torfes . . . . .	27
b) Bestimmung des Gehaltes an Torfcellulose . . . . .	28
c) Bestimmung des Ligningehaltes im Torf . . . . .	30
d) Bestimmung des Bitumens . . . . .	33
2. Oxydation von Torfbestandteilen mit Stickstoffdioxyd und nachfolgende Ammoniakierung . . . . .	33
a) Apparatur und Versuche . . . . .	33
b) Untersuchung der Reaktionsprodukte . . . . .	39
c) Die Verteilung des Stickstoffs auf die Torfbestandteile . . . . .	47
3. Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd . . . . .	50
a) Der Verlauf der Reaktion . . . . .	52
b) Totalacidität des oxydierten Torfes . . . . .	54
c) Phenol- und Carboxylacidität . . . . .	55
d) Elementarzusammensetzung . . . . .	57
e) Löslichkeit in wässrigem Ammoniak . . . . .	58
f) Untersuchung der durch Oxydation wasserlöslich gewor- denen Anteile . . . . .	61
V. Zusammenfassung . . . . .	66

Leer - Vide - Empty



## I. Einleitung

Wie Holz und Kohle findet Torf als verwandter Rohstoff immer steigendes Interesse, vor allem in chemisch-technologischer Hinsicht. Als Brennstoff mit einigen Nachteilen behaftet, könnte er in umgewandelten Formen brauchbare Produkte abgeben. Zu erwähnen ist hier seine infolge Schwefel- oder Aschenarmut mögliche Verwendbarkeit für metallurgische Zwecke. Durch Oxydation können Stoffe wie Oxalsäure und Nitrophenole erhalten werden. Chemische Verfahren und die Umwandlung in Dünger steigern seine schon in rohem Zustand vorhandene Fähigkeit zur Bodenverbesserung.

Die Bedeutung, die der Gehalt an Humusstoffen für die Fruchtbarkeit der Kulturböden besitzt, braucht nicht weiter erwähnt zu werden. Andererseits kann der Boden bei mineralischer Düngung mit Anionen wie Chloriden oder Sulfaten angereichert werden, was für das Gedeihen der Pflanzen schädlich ist. Die Kombination einer direkt düngenden Komponente mit einem Humusteilchen ist also anzustreben.

Die in Kohle und Torf vorhandenen Humusstoffe, sowie die Substanzen, aus denen sie entstanden sind, vor allem Lignin wie auch Cellulose und Eiweißstoffe, sind vorerst gegenüber verschiedenen Düngerkomponenten wie Kalium- oder Ammoniumionen wenig bindungsfähig. Die Zahl der in Frage kommenden sauren Gruppen, vor allem Carboxylgruppen, phenolische und enolische Hydroxylgruppen, ist zu klein. Die erwähnten Stoffe müssen also an diesen Gruppen angereichert werden.

Die Erfüllung dieser Bedingung geschieht am besten durch eine maßvolle Oxydation. Man will beim Torf erreichen, daß alle Bestandteile im Durchschnitt den Säuregrad einer natürlichen, laugelöslchen Huminsäure oder einen noch höheren erreichen.

Darüber, daß die Säurenatur der Humussäuren im wesentlichen auf ihrem Gehalt an sauren Gruppen und nicht auf kolloidchemischen Erscheinungen beruht, scheint man sich heute einig zu sein. Hingegen ist die genauere Bauart von Humusstoffen noch ganz unbekannt.

In Bezug auf den Ursprung und die Entstehung der Humussäuren ist es jedoch möglich, genauere Angaben zu machen. Die Theorie der Entstehung der Kohle von *Fischer* und *Schrader*<sup>1)</sup>, wonach die natürlichen Huminsäuren und Humine aus dem Lignin der ihnen zugrundeliegenden Pflanzen entstanden seien, befindet sich im Einklang mit den heutigen Ergebnissen aus Abbauprobungen und röntgenographischen Daten von Huminstoffen und Lignin<sup>2)</sup>,<sup>3)</sup>,<sup>4)</sup>.

In welchen Fällen in den Boden gebrachte Humusstoffe und sich zu Humus zersetzende Stoffe wie Torf, pflanzliche Abfälle den Pflanzenertrag zu steigern vermögen, hängt auch vom Boden selber und seiner Beschaffenheit ab. Mit Mineralstoffen verbundene, zum Beispiel Stickstoff enthaltende Humusdünger haben jedoch allgemein günstige Einwirkung<sup>5)</sup> <sup>6)</sup>.

1) *F. Fischer*, Die Naturwiss. 9, 958 (1921).

2) *H. Stach*, Brennstoff-Chemie 22, 170 (1941).

3) *R. Jodl*, Brennstoff-Chemie 22, 157 (1941).

4) *G. Agde*, *Schürenberg* und *Jodl*, Brennstoffchemie 23, 61 (1942); Braunkohle 41, 41, 65, 217, 229, 545 (1942).

5) *H. R. Furrer*, Diss. E. T. H. 1936; allgemein auch:

6) *Waksman*, „Humus“, 1938.

## II. Allgemeines

### Oxydation von inkohlten Substanzen

Die Beurteilung jeder Operation, die mit Torf unternommen wird, hat Rücksicht zu nehmen auf seine verschiedenartige Zusammensetzung. Für die vielen darin enthaltenen Stoffe sei auf die Literatur verwiesen <sup>7)</sup>; hier werden nur die häufigsten Stoffe genannt, die die Eigenheiten des Materials bestimmen:

Humusstoffe	{	Humine
		Huminsäuren
		Hymatomelansäuren
		Lignin-Rotte-Produkte
Bitumen	{	Wachse
		Harze
Cellulose		
Hemicellulosen		
Lignin		
Eiweißstoffe		
Asche		

Am meisten Einfluß auf die Eigenschaften haben die Humusstoffe. Sie sind auch der mengenmäßig bedeutendste Anteil. Verhältnismäßig reaktionsfähig, sind ihre Reaktionen aber schwer zu übersehen, weil Genaueres über den Bau des Kerns und die Anordnung der Gruppen nicht bekannt ist. Vor allem sind noch keine einheitlichen Verbindungen erhalten worden.

Während die Humine in keinen Lösungsmitteln unverändert löslich sind, haben vor allem die Huminsäuren definierbare Eigenschaften. Sie lösen sich definitionsgemäß in Alkalilaugen, teilweise auch in Salzlösungen, beispielsweise von Natriumfluorid <sup>8)</sup>.

<sup>7)</sup> E. Michelsen, Diss. E. T. H. 1941.

<sup>8)</sup> K. Simon, Z. Pflanzenern. Düng. Bodenk. 14, 252 (1929).

Erdalkali- und andere Metallionen werden ebenfalls gebunden, dabei bleibt aber die Substanz unlöslich. Auch Mischsalze sind erhältlich, die je nach Gehalt alle Übergänge von Wasserlöslichkeit bis Unlöslichkeit zeigen.

Während über den Kern der Huminsäuremoleküle lediglich die Wahrscheinlichkeit seines aromatischen Aufbaus bekannt ist, kennt man Genaueres über die peripheren Gruppen, die im wesentlichen aus folgenden Sauerstofffunktionen bestehen:

Carboxyl,  
Hydroxyl, phenolisch,  
Carbonyl,  
Methoxyl.

Als Resultat seiner Untersuchungen gelangt *Fuchs*<sup>9)</sup> zur Ansicht, daß eine Durchschnittshuminsäure eine Methylenketontrioxy-tetracarbonsäure sei. Ihr Molekulargewicht betrage ungefähr 1300—1400. Eine hypothetische Formel, die hier nicht gezeigt sei, enthält eine Reihe aromatischer Ringe<sup>10)</sup>. Die Vermutung, daß der Kern Aromaten enthalte, stützt sich einerseits auf die vielen Abbau-, vor allem Oxydationsversuche, die alle zu gewissen Ausbeuten an Benzolcarbonsäuren und Phenolen führen, andererseits auf die Theorie der Kohlenentstehung von *Fischer* und *Schrader*, wonach die Huminsäuren Inkohlungsprodukte des Lignins seien, das nach *Freudenberg* u. a. in der Baueinheit einen Benzolring aufweist. Den Sammelbegriff der „Durchschnittshuminsäure“ wendet *Fuchs*<sup>11)</sup> für alle diejenigen Substanzen an, die die beschriebenen Gruppen enthalten und sich lediglich in ihrer verschiedenen Löslichkeit, hervorgerufen durch andere Molekülgrößen, unterscheiden. Je nach Herkunft können für solche aus Torf isolierte Huminsäuren die Verhältniszahlen von Hydroxyl zu Carboxyl auch andere sein, beispielsweise 4:1. Die Existenz solcher Hydroxylgruppen führt zur bekannten Eigenschaft der Basenbindungsfähigkeit und der Austauschkapazität

---

<sup>9)</sup> *W. Fuchs und Mitarbeiter*, hauptsächlich die Jahrgänge der Brennstoffchemie 8 (1927) bis 12 (1931).

<sup>10)</sup> *W. Fuchs*, Die Chemie der Kohlen, 1931.

<sup>11)</sup> *W. Fuchs*, Z. angew. Ch. 44, 111 (1931).

der Humusstoffe<sup>12)</sup>, die ihre hervorragende Rolle vor allem im Boden spielen.

Die Salze der Huminsäuren haben Permutitcharakter, mit dem wesentlichen Unterschied, daß sie in ihrem letzten Stadium des Überganges in das vollständige Alkalisalz wasserlöslich werden.

In Versuchen über Basenaustausch an Huminsäuren gelangt *Heimann*<sup>13)</sup> zum Ergebnis, daß die Bindung freier Basen im stöchiometrischen Verhältnis erfolgt. Dabei hat es auf die Basenaufnahme keinen Einfluß, ob diese bei frisch gefällter Huminsäure stattfindet oder an zu Pulver getrockneten Produkten. Darüber hinaus haben die Huminsäuren auch die Fähigkeit, durch Oberflächenadsorption Körper sauren Charakters zu binden.

*Stadnikoff*<sup>14)</sup> untersucht die Adsorptionsfähigkeit von Huminsäuren gegenüber Bariumhydroxyd. Es werden Mengen aufgenommen, die der Summe von Carboxyl- und Phenolgruppen entsprechen. Die Aufnahme der letzten Anteile geschieht nur noch sehr langsam. Gegenüber *Odén*<sup>15)</sup> findet *Stadnikoff* aus Äquivalentgewichtsbestimmungen, daß mit Ammoniak nur die Carboxylgruppen reagieren.

Nach *Gillam*<sup>16)</sup>, der die Huminsäuren als negativ geladene hydrophile Kolloide bezeichnet, würde die Austauschfähigkeit durch Acetylierung und Methylierung verringert, aber nicht entsprechend der Zunahme des Gehaltes an Acetyl- und Methoxylgruppen. Es liegen also Hydroxylgruppen vor, die esterifiziert werden, aber keine Austauschreaktionen erleiden können. Die nicht stickstoffhaltige Fraktion der Humussäure soll aus einem leicht veränderten Ligninkomplex bestehen, bei dem die Bildung von Phenol- und Carboxylgruppen bewirkt worden ist.

*McGeorge*<sup>17)</sup> oxydiert Bodenumus mit Wasserstoffsperoxyd und findet, daß der Verlust der Austauschkapazität annähernd in linearer Beziehung steht zur zerstörten organischen Substanz.

---

<sup>12)</sup> *F. Fischer* und *W. Fuchs*, Brennstoffchemie 8, 291 (1927).

<sup>13)</sup> *Heimann*, Brennstoffchemie 10, 301 (1929).

<sup>14)</sup> *Stadnikoff* und *Korschew*, Koll. Z. 47, 136 (1929), 71, 206 (1935).

<sup>15)</sup> *Odén*, Koll. chem. Beih. 11, 75 (1919).

<sup>16)</sup> *S. Gillam*, Soil Sci. 49, 433 (1940).

<sup>17)</sup> *McGeorge*, s. *Waksman* 321.

Die Austauschfähigkeit verschiedener Humuspräparate ist verschieden. So ist jene für ein in wässriger Natronlauge lösliches Präparat mit 382 Milliäquivalenten pro 100 g viel größer als für ein in alkoholischer Natronlauge lösliches mit 116 Milliäquivalenten/100 g.

Als Oxydationsmittel zur beabsichtigten Verstärkung der sauren Eigenschaften von Humusstoffen kommen verschiedene in Betracht. Die Wahl wird durch ihre Stärke, den zurückbleibenden reduzierten Rest und unter Umständen die technische Rentabilität bestimmt. Auch ist zu beachten, daß bei Rücksicht auf diese die Verwendung feuchten Torfes vorteilhaft sein kann, um die bekannten Schwierigkeiten seiner Trocknung zu vermeiden.

Heftige Oxydationsmittel bauen Huminsäuren oder Suspensionen von Huminen, besonders in alkalischer Lösung, schnell und vollständig ab. So kann der Gehalt einer Huminsäurelösung bestimmt werden, indem man ihren Verbrauch an Kaliumpermanganat in der Wärme mißt<sup>18)</sup>. Für gemäßigte Oxydation sind dieses und andere gleich stark wirkende Reagenzien nun nicht günstig. Sie bauen, wie nachher ausgeführt wird, einmal angegriffene Teilchen zu stark ab. Es können daher verwendet werden:

- a) Gasförmige Oxydationsmittel wie Luftsauerstoff, Chlor, Stickstoffdioxid.
- b) In wässriger Lösung Wasserstoffsuperoxyd, Chlordioxyd, Hypochlorit.
- c) Nitrobenzol als organisches Oxydationsmittel.

Bei entsprechenden Bedingungen bauen auch diese Stoffe die Humussubstanzen des Torfs noch zu niederen, chemisch definierbaren Produkten ab.

Einen stufenweisen oxydierenden Abbau haben *Morgan* und *Jones*<sup>19)</sup> durchgeführt. Die Huminsäuren werden durch Behandlung von Steinkohlen mit Luft bei 150<sup>0</sup> C hergestellt und mit Soda-lösung ausgezogen. In der Steinkohle sind ursprünglich gar keine laugelösliehen, das heißt einigermaßen saure Gruppen enthal-

---

<sup>18)</sup> *Scheele*, Koll. Z. 75, 73 (1936).

<sup>19)</sup> *Morgan a. Jones*, J. Soc. Chem. Ind. 57, 289 (1938).

tende Stoffe vorhanden. Die weitere stufenweise Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung macht die entstandenen Säuren immer wasserlöslicher. Die Autoren geben an, daß sich bei einem gewissen Verhältnis von Permanganat zu Huminsäuren die Zusammensetzung nicht mehr ändere. Teile der Substanz werden bis zu Oxalsäure und Mellithsäure abgebaut. Sie erwähnen, daß auch andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd, Druckoxydation und elektrische Oxydation zu Benzolcarbonsäuren führen können. Diese Feststellungen haben schon früher *Fuchs* und *Fischer* mit ihren Mitarbeitern gemacht <sup>20)</sup>.

*Schmidt* und *Elder* <sup>21)</sup> finden, daß die Heftigkeit einer solchen Luftoxydation mit zunehmendem Gehalt an flüchtigen Stoffen stark ansteigt.

In gleicher Weise oxydiert *Smith* <sup>22)</sup> Kohlen und ähnliche Stoffe durch Druck, Wärme und Sauerstoff in wässrig-alkalischer Lösung oder Suspension. Er erhält Kohlensäure, Oxalsäure und aromatische Säuren.

Um den Abbau der Huminsubstanzen genauer beschreiben zu können, werden immer mehr Oxydationsmittel verwendet, deren zurückbleibende Reste in der Untersuchung nicht zu stark stören.

Als erster hat *König* <sup>23)</sup> mit konzentrierter Wasserstoffsperoxydlösung gewisse Anteile von Humus oxydiert. Die entstehende Menge Kohlendioxyd rührt vom sogenannten leicht zersetzbaren Humus her, während der schwer zersetzbare Humus nicht leicht oxydiert wird. Als weitere Abbauprodukte fand er Essig- und Ameisensäure.

Nach *Robinson* und *Jones* <sup>24)</sup> kann der humifizierte Anteil von Böden und Torfen dadurch vom nicht humifizierten unterschieden werden, daß die Substanz mit sechsprozentigem Wasserstoffsperoxyd bei Siedetemperatur oxydiert und die zerstörte organische Substanz gemessen wird. Der amorphe, strukturlose, also

---

<sup>20)</sup> *Fischer* und *Schneider*, Brennstoffchemie 3, 363 (1922).

<sup>21)</sup> *Schmidt* und *Elder*, Ind. Eng. Chem. 32, 249 (1940).

<sup>22)</sup> *Smith*, *Tomarelli* und *Howard*, Am. Chem. Soc. 61, 2398 (1939).

<sup>23)</sup> *König* und *Mitarbeiter*, Landw. Vers. Stat. 65, 55 (1907).

<sup>24)</sup> *Robinson* und *Jones*, Jour. Agr. Sci. 15, 26 (1925).

zersetzte Teil soll in Lösung gehen, während das organisierte Material nicht angegriffen werde. Nach dieser Methode ist der Grad der Humifikation am größten bei Torf und unter anaeroben Bedingungen zersetzten Böden. Der Beweis, daß die Huminsäuren durch dieses Reagens abgebaut werden, liegt darin, daß der Rückstand mit Lauge keine braungefärbten Stoffe mehr abgibt.

*Springer*<sup>25)</sup> würde nur in der Kälte nach *König* oxydieren, da durch die Behandlung in der Hitze auch nicht humifizierte Substanzen oxydiert werden. Das Gewicht der erhaltenen Kohlensäure gibt, mit 0,471 multipliziert, die Ausbeute an „humifizierten organischen“ Substanzen.

Allerdings zeigen nach *Waksman* und *Stevens*<sup>26)</sup> auch nicht zersetzte Pflanzenrückstände unter diesen Bedingungen beträchtliche Oxydation, die mit der Natur des Materials variiert<sup>27)</sup>. Wasserlösliche Substanzen, Lignin, gewisse Hemicellulosen, werden dabei angegriffen<sup>28)</sup>. Wie *McLean*<sup>29)</sup> feststellt, ist dies gerade bei Cellulose, als nicht humifiziertem Material, der Fall.

Bei der Oxydation von Tannenzahlmehl, dem vorher durch Druckkochung mit Wasser die Hemicellulosen entzogen wurden mit Wasserstoffsperoxyd, erhalten *Bobrov* und *Kolotowa*<sup>30)</sup> als Rückstand nur noch Cellulose. Sämtliches Lignin geht in Lösung.

Fertig inkohlte Substanzen, wie härtere Kohlen, werden von weniger konzentrierten Lösungen von Wasserstoffsperoxyd nicht oxydiert.

*Esh*<sup>31)</sup> benützt Wasserstoffsperoxyd und Chlor, um Bodenhuminsäuren und ihre Calciumsalze zu oxydieren. Er erhält gleiche Produkte wie *Freudenberg* bei Lignin. Die durch Chlor oxydierten Produkte enthielten Oxal- und Buttersäure.

---

<sup>25)</sup> *U. Springer*, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A. 11, 313 (1928).

<sup>26)</sup> *Waksman, Stevens*, Soil Sci. 30, 97 (1930).

<sup>27)</sup> *Richardson*, Soil Sci. 32, 167 (1931).

<sup>28)</sup> *König, Rump*, Ch. u. Struktur der Pflanzenzellmembran, 1914.

<sup>29)</sup> *McLean*, Jour. Agr. Sci. 20, 384 (1930).

<sup>30)</sup> *Bobrov und Kolotowa*, C. A. 32, 3955 (1938), 34, 883 (1940), Original russisch.

<sup>31)</sup> *Esh und Guha-Sircar*, Indian Chem. Soc. 17, 326, 405 (1940).



Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Humuspräparate untersuchten ebenfalls *Niklas* und *Genninger*<sup>32)</sup>. Oxydationsversuche mit Kaliumbichromat, saurem oder alkalischem Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat verlaufen ergebnislos, wenn ein stufenweiser Abbau der Huminsäuren angestrebt wird. Zudem stört die Anwesenheit von Kationen. Unter verschiedensten der Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Huminsäure zugesetzten Stoffen wurden nur wenige als katalytisch wirksam befunden, vor allem eine bestimmte Form von Eisenhydroxyd. Die Einwirkung dieser zwei Stoffe auf Humuskörper führt dann zu einer Reaktion, in der feste, flüssige und gasförmige Phasen entstehen.

Das Gasgemisch besteht aus Sauerstoff, Kohlensäure und einem leichtflüchtigen organischen Anteil. Die Lösung zeigt die Eigenschaften eines Gemisches von sämtlichen Stufen von Humus-säuren, also Farbumschlag mit Laugen, teilweise Säurelöslichkeit, Bildung von Metallsalzen und stark saure Reaktion. Definierbare Körper wurden nicht erhalten.

Die Löslichkeit in Wasser ist allgemein gesteigert. Bei einer gewissen Menge Wasserstoffsuperoxyd gegenüber dem Torf besteht eine Grenze, bei der Salzsäure entweder eine Ausflockung gibt oder keine mehr. Es wird Analogie mit der Dehydrohuminsäure von Fuchs vermutet und die Frage aufgeworfen, ob oxydative Erscheinungen in der Natur auch auf dem Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd beruhen.

Häufig werden diese Oxydationen in einem alkalischen Medium ausgeführt; die entstehenden Huminsäuren lösen sich auf und sind dann in homogener Phase leichter zugänglich. Aber schon allein durch die Wirkung der Hydroxylionen verändern die Huminsäuren ihre Löslichkeit, wie *Souci* und *Geis*<sup>33)</sup> festgestellt haben. Während einer Alkalibehandlung werden sie zunehmend löslich in Säuren; der säureunlösliche Rückstand löst sich besser in Acetylbromid und Alkohol. Die Erhöhung der löslichen Anteile kann zum Beispiel im Gange der Isolierung der

---

<sup>32)</sup> *Niklas* und *Genninger*, Koll. Z. 93, 225 (1940).

<sup>33)</sup> *Souci* und *Geis*, Brennstoffchemie 22, 25 (1941).

Huminsäuren wichtig sein, wo diese aus ihrer alkalischen Lösung durch Ansäuern ausgefällt werden. Ein Bild des in Frage stehenden Verhaltens gegen verschiedene Lösungsmittel zeigt folgende Tabelle, die auch die richtige Bezeichnung der Stufen vermittelt.

Tabelle I.  
Löslichkeit von Humusstoffen in Alkali, Alkohol, Wasser und Acetylbromid.

Humusstoffe	Verhalten gegen				Farbe der Lösung
	Alkali	Alkohol	Wasser	Acetylbromid	
Humine alkaliunlösliche Humussäure	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	schwarz
Humussäure	„ löslich	„	„	„	„
Hymatomelansäure	„	löslich	{ etwas kolloid	löslich	braun
Humoligninsäure	„	„	löslich	„	rot
Fulvosäure	„	„	„	„	gelb

Alkaliunlösliche und lösliche Humussäuren bilden die Gruppe der Huminsäuren; zusammen mit den Huminen sind es die Humusstoffe im engeren Sinn. Die Fulvosäuren werden als Humusbegleitstoffe betrachtet.

Für die Oxydation in saurem Medium wird häufig die Salpetersäure benützt. Es entsteht nach *Fuchs* und *Stengel* <sup>34)</sup> zuerst acetonlösliche Nitrohuminsäure, längere Einwirkung liefert Benzolcarbonsäuren und Nitrophenole, die in Mengen von 10% isoliert wurden. Die Nitrohuminsäure ist vermutlich nicht ein Nitro-, sondern ein Nitrosoderivat der Huminsäuren mit einem Molekulargewicht von 1300. Die Produkte einer primären Oxydation betrachtet *Fuchs* als Dehydrohuminsäuren.

An Stelle von Salpetersäure wird auch Stickstoffdioxid verwendet, welches weit weniger heftig reagiert und abbaut. Huminstoffe und Lignin adsorbieren Stickstoffdioxid bei Zimmertemperatur. *Freudenberg* <sup>35)</sup> formuliert dieses Verhalten bei Lignin

<sup>34)</sup> *Fuchs* und *Stengel*, A. 478, 267 (1930).

<sup>35)</sup> *Freudenberg* und *Dürr*, B. 63, 2713 (1930).

als Eintritt einer Nitrogruppe in den aromatischen Kern. Bei energischeren Wärmebedingungen greifen die Oxydationsreaktionen nach Freilegung des phenolischen Kernes auf diesen über unter dessen Zerstörung. Das Lignin reagiert heftiger, sodaß, wie *Kürschner*<sup>36)</sup> beschreibt, sein Reaktionsprodukt, das Nitrolignin, in Alkohol gelöst und so von humifizierten Anteilen und eventuell Cellulose abgetrennt werden kann. *Müller*<sup>37)</sup> schließt aus solchen Ergebnissen auf die strukturelle Verwandtschaft von Lignin und Huminsäuren.

Da Cellulose auch im Torf vorhanden ist, interessiert auch ihr Verhalten bei der Nitrierung von Holz. *Friese* und *Lüdecke*<sup>38)</sup> verwenden dazu anstatt Stickstoffdioxid Salpetersäure in Eisessig. Es gelingt so, ein Nitroholz von 2,1% Stickstoffgehalt zu erhalten, dessen Stickstoff nur als Nitro-Stickstoff, nicht als Ester-Stickstoff vorliegt. Die Cellulosekomponente bleibt dabei stickstofffrei und anscheinend unverändert.

Beim geeigneten oxydierenden Abbau des Lignins, vor allem mit Nitrobenzol, erhalten *Freudenberg*<sup>39)</sup> und *Hibbert*<sup>40)</sup> Vanillin als wesentliches Produkt, daneben auch ähnliche Aldehyde und Säuren. *Stach*<sup>41)</sup> versucht daher, methylierte Huminsäuren aus Braunkohlen gleichartig abzubauen. Es gelingt aber nicht, mehr als einige wenige Prozente Vanillin zu erhalten.

Der bei einer Oxydation mit Salpetersäure oder Stickstoffdioxid in den Torf eintretende Stickstoff addiert sich zu dem bereits darin vorhandenen. Je nach Herkunft und Alter enthalten alle Torfe, auch isolierte Huminsäuren, gewisse Mengen Stickstoff. Auch eine „reine“ natürliche Huminsäure ist davon nicht frei. Er wird dann entweder als Verunreinigung oder als in das Molekül eingebaut betrachtet; nach *Waksman*<sup>42)</sup> ist der Stick-

---

<sup>36)</sup> *Kürschner*, Cellulosechemie 18, 64 (1940).

<sup>37)</sup> *Müller*, Papierfabrikant 38, 186, 192, 210 (1940).

<sup>38)</sup> *H. Friese* und *W. Lüdecke*, B. 74, 2 (1941).

<sup>39)</sup> *Freudenberg*, *Lautsch*, *Engler*, B. 73, 167 (1940).

<sup>40)</sup> *Hibbert*, *Creighton*, *McCarthy*, J. Am. Chem. Soc. 63, 312, 3049 (1941).

<sup>41)</sup> *Stach*, Brennstoffchemie 22, 170 (1941).

<sup>42)</sup> *S. A. Waksman* und *Iyer*, Soil Sci. 34, 43 (1928).

stoff in der Art von Schiff'schen Basen als Aminosäuren oder Eiweiß an Ligninstoffe gebunden. Humus ist im übrigen als Ganzes, als komplex zusammengesetzt, zu betrachten, so daß der Stickstoff nicht einzelnen Stoffen zugeordnet werden kann. Auf Grund von Analogien zwischen Huminsäuren und Melanoidinen vertreten *Enders* und *Fries* <sup>43)</sup> die Ansicht, daß wenigstens ein Teil, nämlich die stickstoffhaltigen, der im Boden befindlichen Huminsäuren aus der Kondensation von Methylglyoxal und Aminosäuren entstanden sein solle. Methylglyoxal entsteht durch biologischen Abbau, eventuell Druck und Hitze aus Hexosen und Pentosen, die Aminosäuren als Stoffwechsel- und Absterbeprodukte der Bakterien. Melanoidine enthalten etwa 7% Stickstoff, natürliche Huminsäuren 1—2%. Sie entstehen bei Zimmertemperatur, sind wie natürliche braun, wasserunlöslich und wechseln mit Lauge die Farbe.

Zur Verarbeitung als Humusdünger eignet sich nur ein Rohmaterial, das reich an Huminsäuren ist. Dafür kommt vor allem Torf in Frage. Er soll gut zersetzt sein; seine Huminsäuren müssen mobil gemacht werden können, damit sie sich im Boden gleichmäßig verteilen. Torfe, die wenig solche mit Ammoniak löslich werdende Substanzen enthalten, müssen durch Oxydation, Nitrierung und nachherige oder gleichzeitige Behandlung, zum Beispiel mit Ammoniak, daran angereichert werden <sup>44)</sup>. Die durch Ammoniak oder ein geeignetes Kation löslich gewordenen Verbindungen sind die eigentlich düngenden und bodenverbessernden Stoffe.

Ligninreiche und hemicellulosereiche Torfe geben Humate mit geringem Gehalt an diesen Stoffen, dafür entsprechend höheren an Huminsäuren. Der Bitumengehalt erfährt ebenfalls eine Abnahme, wie *Dragunow* darlegt <sup>45)</sup>.

---

<sup>43)</sup> *Enders* und *Fries*, Koll. Z. 76, 289 (1936). *Enders*, Biochem. Z. 312, 339, 313, 174 (1942); B. 76, 560 (1943).

<sup>44)</sup> *Furrer*, Diss. E. T. H. 1936. *Ruckstuhl*, Diss. E. T. H. 1938.

<sup>45)</sup> *Dragunow und Mitarbeiter*, C. 1935, I. 336.

### III. Analysenmethoden zur Messung saurer Gruppen in Humusstoffen

Es wird heute allgemein als richtig angesehen, daß die Säurenatur der Huminsäuren auf ihrem chemischen Bau, also auf ihrem Gehalt an sauren Gruppen und nicht oder nur wenig auf Erscheinungen kolloider Art beruht. Es kommen vor allem Carboxylgruppen, phenolische und enolische Hydroxylgruppen in Frage. Durch die Bestimmung der Zahl dieser Gruppen kann die Huminsäure charakterisiert werden.

*Stadnikoff*<sup>1)</sup> bestimmt die Acidität von Huminsäuren durch Absorption von Bariumhydroxyd. Die Reaktion ist eine Salzbildung, an der Carboxyl- und Phenolgruppen teilnehmen, und die unabhängig von der Konzentration des Bariumhydroxyds ist. Die Hauptmasse wird in 4—5 Stunden aufgenommen, während der Gleichgewichtszustand erst nach sehr langer Zeit erreicht werden kann. Nach Bestimmung der Endkonzentration durch Titration mit Salzsäure können Acidität und Äquivalentgewicht errechnet werden.

Durch Umsetzung der Huminsäuren mit alkoholischer Kaliumacetatlösung, sowie durch Verseifung von methylierten Huminsäuren mit alkoholischer Kalilauge, werden nach *Fuchs*<sup>2)</sup> die Kaliumsalze der Huminsäuren, die Kaliumhumate, hergestellt. Ein Vergleich der durch Veraschen bestimmten Kaliumgehalte der bei der Verseifung methylierter Präparate entstehenden Salze mit den Gehalten der Methyl-derivate an Estermethoxyl ergab eine befriedigende stöchiometrische Übereinstimmung.

Nach *Heathcote* und *Wheeler*<sup>3)</sup> gründet sich der saure Charakter und die Fähigkeit zur Bildung von Salzen auf den Gehalt

---

<sup>1)</sup> *Stadnikoff* und *Korschew*, Koll. Z. 47, 136 (1929). *Stadnikoff* und *Mitarbeiter*, Koll. Z. 71, 206 (1935).

<sup>2)</sup> *Fuchs* und *Horn*, Brennstoffchemie 11, 372 (1930).

<sup>3)</sup> *Heathcote* und *Wheeler*, Soc. 2839 (1932).

der Huminstoffe an Carboxylgruppen. Diese kommen darin schon primär vor oder werden durch Oxydation geschaffen. Sie bestimmen reaktionsfähigen Wasserstoff durch die Menge Methan, die beim Behandeln feingemahlener Kohlensubstanzen mit Methylmagnesiumbromid entsteht. Der Gehalt an reaktionsfähigem Hydroxyl wird durch Acetylierung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bestimmt.

Durch Messung verschiedener Methoxylzahlen bestimmt *Halle*<sup>4)</sup> den Gehalt an Carboxylgruppen und phenolischen Hydroxylgruppen in Kohlenhuminsäuren. Die Veresterung der Carboxylgruppen geschieht mit Methanol, welches bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt ist. Nach zweimaliger Durchführung ist sie quantitativ. Durch Ermittlung von Ausgangs- und Gesamtmethoxyl wird das Estermethoxyl gefunden. Die erschöpfende Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppen kann mit Diazomethan oder Dimethylsulfat und darauffolgender Veresterung durchgeführt werden. Die Behandlung ist bis drei Mal zu wiederholen, um den Höchstwert an Gesamtmethoxyl zu erhalten. Sollten sich Anteile in Methanol lösen, so sind sie gesondert zu untersuchen.

*Kürschner*<sup>5)</sup> gibt die analytischen Methoden an, deren er sich zur Bestimmung von Nitrogruppen, phenolischen, carboxylischen und alkoholischen Hydroxylgruppen, Doppelbindungen und dem Molekulargewicht von Nitrohuminsäuren bedient. Die zwei Gruppen saurer Hydroxyle können durch einfache Titration mit Lauge gemessen werden; gleiche Resultate werden nach einer Methode von *Fischer* und *Tropsch* unter Anwendung von Bariumchlorid erhalten. Bei der Acetylierung werden phenolische und alkoholische Hydroxylgruppen erfaßt. Der Anteil der Carboxylgruppen allein läßt sich durch eine Untersuchung der Silbersalze ermitteln. Dabei werden am besten zuerst die Ammoniumsalze hergestellt und diese mit Silbernitrat umgesetzt.

*Ubal dini*<sup>6)</sup> bestimmt die Gesamtacidität von Huminsäuren durch Titration mit alkoholischer Kalilauge. Die Carboxylacidi-

---

<sup>4)</sup> *Halle*, Brennstoffchemie 16, 364 (1935).

<sup>5)</sup> *Kürschner*, Papierfabrikant 39, 113, 127, 132 (1941).

<sup>6)</sup> *Ubal dini*, Brennstoffchemie 18, 273 (1937).

tät ist feststellbar auf Grund der Eigenschaft der Phenolate, mit Kohlensäure zersetzt zu werden. Aus der Differenz der beiden Messungen wird die Phenolacidität erhalten.

Auch kann die spaltende Wirkung von Huminsäuren auf Calciumacetat und Calciumcarbonat dazu benützt werden, die Carboxylacidität durch Messung der entwickelten Kohlensäure zu bestimmen.

Diese beiden Bestimmungsmethoden werden in der vorliegenden Arbeit jeweils angewandt und sind im Folgenden genauer beschrieben.

#### a) Bestimmung der Gesamtacidität (nach *Ubal dini*).

Die Bestimmung der Summe von Carboxyl- und Phenolacidität geschieht mit Hilfe der Eigenschaft der Huminsäuren und ihrer Alkalisalze, in 75prozentigem Äthylalkohol unlöslich zu sein.

0,5 g der zu untersuchenden, feingemahlenden, trockenen Substanz werden, mit wenig Alkohol angefeuchtet, in einen mit Rückflußkühler versehenen Meßkolben von 100 ccm Inhalt gebracht. Man gibt dazu 40 ccm einer  $n/5$ -alkoholischen Kalilauge und erhitzt das Ganze dreißig Minuten in einem Wasserbad. Nach Abkühlung wird mit 95prozentigem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Die gelösten Huminsäuren werden dadurch ausgeschieden und können durch ein trockenes Filter abgetrennt werden. In einem aliquoten Teil der filtrierten Lösung titriert man das überschüssige Alkali mit  $n/5$ -Salzsäure zurück. Als Indikator benützt *Ubal dini* Phenolphthalein. Infolge einer leicht braunen Färbung der Lösung verwendet man besser Thymolphthalein, dessen Umschlag von farblos nach blau besser sichtbar ist.

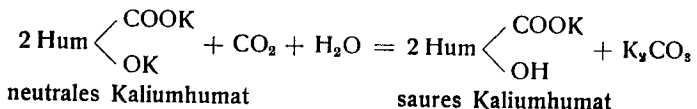
Die Differenz zwischen einem gleichzeitig ausgeführten Blindversuch und dem Hauptversuch ergibt den maßgebenden Alkaliverbrauch. Die Gesamtacidität wird in diesem Fall als ccm normale Lauge pro Gramm aschefreier Torfsubstanz angegeben.

Die verschiedenen Torfproben lösen sich in Alkali nur teilweise, weil nur die Huminsäuren und Hymatomelansäuren diese Eigenschaft haben. Zur vollständigen Bildung der Salze, auch derjenigen der Humine, ist es von Vorteil, die Substanz längere Zeit,

zum Beispiel zwei Stunden, mit dem Alkali im Meßkolben stehen zu lassen.

### b) Bestimmung der Carboxylacidität

1. Wegen der Eigenschaft der Phenolate, von schwächsten Säuren zersetzt zu werden, kann die Carboxylacidität auf folgendem Wege gemessen werden:



Wie das vereinfachte Formelbild zeigt, werden die neutralen Kaliumhumate durch Kohlensäure zersetzt. Die quantitative Bestimmung geschieht daher wie folgt:

Die wie vorhin erhaltene alkoholische Suspension der Humate wird mit 75prozentigem Alkohol auf ungefähr 80 ccm im gleichen Meßkolben aufgefüllt. Die Alkoholkonzentration soll so gewählt werden, daß bei der folgenden Behandlung mit Kohlensäure das sich bildende Kaliumcarbonat bzw. -bicarbonat in Lösung bleibt. Während mindestens einer halben Stunde läßt man nun einen Kohlensäurestrom durch die Suspension perlen und füllt anschließend mit Alkohol gleicher Konzentration auf.

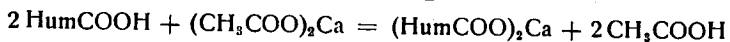
In dieser Lösung sind die Humate praktisch ausgefällt. Es bleibt eine leichte gelb-bräunliche Färbung, die die Titration etwas erschwert. Es wird daher mit Bromphenolblau gearbeitet, um bessere Farbkontraste zu erhalten.

Zieht man den so erhaltenen Wert für die Carboxylacidität von demjenigen der Totalacidität ab, so erhält man jenen für die Phenolacidität.

Da es sich zeigte, daß die eben beschriebene Methode stark schwankende Werte ergab, wurde mit der folgenden, von *Ubalini* verbesserten gearbeitet.

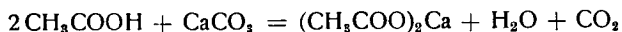
2. Bestimmung durch Umsetzung der Carboxylgruppen mit Calciumacetat.

Das Schema der Reaktion ist folgendes:



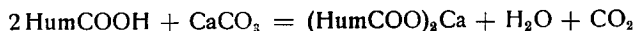


Es ist dies zwar eine Gleichgewichtsreaktion. Entfernt man aber die freiwerdende Essigsäure, so bilden sich quantitativ die Calciumhumate. Für die Neutralisation genügt die Gegenwart von Calciumcarbonat während der Reaktion.



Zwei Carboxylgruppen der Huminsäure entwickeln nach den beiden obigen Formeln ein Molekül Kohlensäure. Deren Menge ist also ein Maß für die Carboxylacidität.

Auch wenn die Huminsäure direkt mit Calciumcarbonat reagiert, was wahrscheinlich ist,



so ändert sich am Ergebnis nichts.

Wenn nach *Fuchs*<sup>7)</sup> und *Stach*<sup>8)</sup> die in Freiheit gesetzte Essigsäure direkt titriert wird, erhält man ungefähr zwei Drittel der Werte, die nach Zusatz von Calciumcarbonat und Kohlendioxydbestimmung erhalten werden.

#### Ausführung:

Je ein Gramm feingemahlene Substanz und Calciumcarbonatpulver werden zusammen mit 100 ccm 3prozentiger Calciumacetatlösung im Paraffinölbad 2 Stunden auf 105<sup>0</sup>C erwärmt. Über ein durch den Rückflußkühler eingeführtes Glasrohr bläst man reinen, kohlenstofffreien Stickstoff unten in die Flüssigkeit ein. Die Reaktionsmischung wird in Bewegung gehalten und die Kohlensäure dadurch mitgerissen. In einem Kaliapparat wird sie absorbiert, während die Feuchtigkeit in einem Calciumchloridrohr zurückgehalten wird.

#### c) Wasserlöslichkeit von Huminsäuren und Humaten

Die Klassifizierung der Humussäuren geschieht meistens nach ihrer Löslichkeit in Alkalilauge, Alkohol und Wasser. Nach dieser Reihenfolge entfernen sie sich immer mehr von den Huminen, die in allen drei Lösungsmitteln unlöslich sind.

<sup>7)</sup> *Fuchs*, Brennstoffchemie 8, 337 (1929).

<sup>8)</sup> *Stach*, Braunkohlenarchiv 40, 51 (1933).

Die Überführung in leichter lösliche Stufen wird hauptsächlich durch Oxydation bewerkstelligt. Es kann also auch umgekehrt die Wirkung der Oxydation durch die Betrachtung der Löslichkeitsverhältnisse des behandelten Torfes abgeschätzt werden, besonders aus dem Auftreten der alkalilöslichen Huminsäuren und der wasserlöslichen Fulvosäuren. Dadurch kann, wenigstens in großen Zügen, auf den Gehalt an sauren Gruppen, gewissermaßen auf das Äquivalentgewicht, geschlossen werden.

Da nach *Stadnikoff*<sup>9)</sup> die phenolischen Hydroxylgruppen nicht mit Ammoniak reagieren sollen, wohl aber die carboxylischen, wäre die Löslichkeit in wässrigem Ammoniak ein weiteres Maß für die vorhandenen Carboxylgruppen. Inwiefern an der Löslichkeit nach oxydierender Behandlung ein Abbau der größeren Moleküle zu kleineren Schuld haben kann, ist schwer zu sagen, weil die Bestimmung der Molekülgröße unsicher ist.

---

<sup>9)</sup> *Stadnikoff* und *Korschew*, Koll. Z. 47, 136 (1929).

## IV. Versuchsteil

### 1. Beschreibung und Herstellung der Ausgangsmaterialien

#### a) Charakterisierung des Torfes.

Verwendet wird ein Torf aus dem Torfmoor bei Muri im Kanton Aargau. Nähere Auskünfte über Ursprung, geologische und botanische Einzelheiten haben *Tanner*<sup>1)</sup> und *Schrenk*<sup>2)</sup> zusammengestellt.

Das vorliegende Material ist eine Mischung aus drei verschiedenen alten Bodenhorizonten. Es wurde in Brocken luftgetrocknet und gemahlen. Die Inhomogenität des Torfes bedingt Analysen in technischem Maßstab.

Tabelle II.

Analysenwerte des rohen Torfes.

	lufttrocken	wasserfrei
Wasser	12,95 %	
Asche	7,0 %	8,96 %
Stickstoff	1,49 %	1,71 %
Kohlenstoff		51,74 %
Wasserstoff		5,46 %
Sauerstoff, inkl. Stickstoff		33,84 %
Carboxylacidität	} ccm n-KOH/g auf organische Substanz bezogen	1,45
Phenolacidität		4,48
Gesamtacidität		5,93
Feinheit, Maschen pro cm <sup>2</sup>	900 und kleiner	

#### Bestimmung des Wassergehaltes.

Der Torf wurde im Exsikkator über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Bis zur völligen Gewichtskonstanz dauerte eine Bestimmung zehn Tage.

<sup>1)</sup> *K. Tanner*, Diss. E. T. H. 1939.

<sup>2)</sup> *E. Schrenk*, Diss. E. T. H. 1935.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes, nach einer modifizierten Methode von *Kjeldahl*, soll später bei der Bestimmung der Stickstoffformen beschrieben werden.

Die übrigen Zahlenwerte sind ebenfalls späteren Abschnitten entnommen.

#### b) Bestimmung des Gehaltes an Torfcellulose.

Trotzdem der Torf als fossile Pflanzensubstanz bereits einer gewissen bakteriellen Zersetzung anheim gefallen war, enthält er noch wesentliche Mengen unveränderter Cellulose, auch Polyosen und ziemlich viel Pentosane<sup>3)</sup>.

Mit Hinsicht auf die spätere oxydierende Behandlung wurde versucht, diese Nicht-Humusstoffe, vor allem die Cellulose, zu entfernen. Auf technische Art kann das durch *Verzuckerung* nach *Scholler*<sup>4)</sup>,<sup>5)</sup> geschehen. Auf mildere Art kann die Torfcellulose bereits mit verdünnter Schwefelsäure und drei Atmosphären Druck verzuckert werden<sup>6)</sup>. Auch schon ohne Druck soll sie hydrolysiert werden<sup>7)</sup>.

Zur Durchführung dient ein innen emaillierter Autoklav. 100 g Torfpulver werden mit 600 ccm einer einprozentigen Schwefelsäure gut durchmischt und damit auf 180° C erhitzt. Der entsprechende Druck kann am Manometer abgelesen werden: 10,2 Atmosphären. Nach vier Stunden wird erkalten gelassen, nach Öffnung des Autoklaven die Flüssigkeit abfiltriert und der Rückstand wieder mit 600 ccm Säure der gleichen Behandlung unterzogen. Nach dreimaliger Ausführung dieser Hydrolyse wird der Rückstand säurefrei gewaschen und im Trockenschrank bei 80° C getrocknet.

Die im Rohtorf noch vorhandenen Fasern sind jetzt nicht mehr zu sehen.

Die Auszüge, von denen der erste rötliche, der letzte schwach gelbliche Färbung aufweist, werden vereinigt, auf 2500 ccm auf-

<sup>3)</sup> *Peters*, Bd. IV, 456.

<sup>4)</sup> *Scholler*, Belg. Pat. 351 363.

<sup>5)</sup> *Lüers*, Z. angew. Ch. **43**, 455 (1930).

<sup>6)</sup> Soc. Origo, D. R. P. 204 048, Z. Spir. **31**, 571 (1908).

<sup>7)</sup> *Moser*, D. R. P. 396 380.

gefüllt und analysiert. Diese Lösung dunkelt beim Stehen an der Luft noch nach, was auf leicht oxydable Stoffe schließen läßt.

Auf diese Weise kann die Cellulose in ihre Bausteine, die Glucose, abgebaut werden. Diese wird auf Grund ihrer Fähigkeit zu reduzieren analytisch bestimmt.

*Bestimmung der reduzierenden Substanzen* <sup>8)</sup>).

50 ccm der Zuckerlösung werden in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft und bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird dabei dunkler, was auf gelöste Huminsubstanzen hinweist.

Dann werden je 50 ccm einer Lösung I (bestehend aus 60 g reinem Kupfersulfat im Liter) und II (200 g Seignettesalz und 200 g Ätznatron im Liter) zu Fehling'scher Lösung gemischt und 25 ccm davon in einer Porzellanschale erhitzt. Man läßt aus einer Bürette die 1:1 verdünnte Zuckerlösung zufließen, so daß die Flüssigkeit im Sieden erhalten bleibt. Ein Tropfen dieser Lösung darf bei der Tupfreaktion mit einer durch Essigsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung auf Filterpapier an der Berührungsstelle keine Rotfärbung mehr geben.

Die Fehling'sche Lösung wird in gleicher Weise durch reinen Traubenzucker eingestellt.

25 ccm einer Fehling'schen Lösung verbrauchen 10,2 ccm einer einprozentigen Glucoselösung. Sie entsprechen also einer Glucosemenge von 0,102 g.

Zwei Werte mögen das Resultat darstellen:

	I.	II.
Prozent Zucker in der wässrigen Lösung	0,250	0,257
Prozent reduzierende Substanz auf Rohrtorf bezogen	6,25	6,44
Prozent Cellulose	5,63	5,80

Der Rückstand aus der Verzuckerung beträgt 58 g. Berücksichtigt man den Wassergehalt der angewendeten Menge Torf von 13 g, so wurden 29 g oder 33 % der Trockensubstanz verflüssigt. Es ist also weit mehr in Lösung gegangen, als der anwesenden Menge Cellulose entsprechen würde.

Der Stickstoffgehalt des Rückstandes, also des „cellulosefreien“ Torfes, beträgt noch 0,86 % gegenüber vorher 1,71 %. Die

---

<sup>8)</sup> *Berl-Lunge*, Handbuch V. Bd., 542, 8. Auflage.

auf die Ausgangsmenge bezogene Differenz von 0,99% ist im verflüssigten Anteil enthalten. Der Stickstoffgehalt der in Lösung befindlichen Trockenmasse beträgt 3,4%. Die Vermutung liegt nahe, daß vorhandene Eiweißsubstanzen ebenfalls gelöst werden.

In dem im weiteren mit dem Wort „Cellulose“ bezeichneten Torfanteil sind also auch noch andere Stoffe inbegriffen. Das zeigt die mangelnde Reduktionskraft, die nur rund einem Viertel an Cellulose entspricht und das Nachdunkeln der Lösung. Durch Dunkelwerden mit Lauge verraten sich säurelösliche Huminsäuren, die nachträglich, vielleicht aus Zuckern, entstanden sind.

c) Bestimmung des Ligningehaltes im Torf.

Die Ligninbestimmung gehört zu den schwierigsten analytischen Aufgaben auf diesem Gebiet, denn an sich geben die verschiedenen Methoden unter sich wenig vergleichbare Werte. Wenn man dazu noch das Lignin von den Vertorfungsprodukten zu trennen hat, sind die erhältlichen Werte nur annähernd richtig<sup>9)</sup>.

Nach den Angaben von *Fuchs*<sup>10)</sup> ist das Phenollignin eine geeignete quantitative Bestimmungsform des genuinen Lignins.

Zum Aufschluß mit Phenol wird ein Gramm lufttrockenes, feines Torfpulver zusammen mit der 10fachen Menge Phenol und zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure als Katalysator 30 Minuten auf 100<sup>0</sup> C erwärmt. Man nimmt dazu einen Rundkolben mit eingeschliffenem Steigrohr und stellt ihn in ein siedendes Wasserbad. Nach Beendigung der Auflösung wird die entstandene Schmelze abgekühlt. In denselben Kolben fügt man 70 ccm über Calciumchlorid getrockneten Äther hinzu und filtriert das Gemisch durch ein Glasfrittenfilter. Das durch den Ätherzusatz ausgeschiedene Gemisch bleibt im Filter zurück und wird noch mit Äther ausgewaschen. Nach Trocknung im Vakuum über Calciumchlorid wird gewogen.

<sup>9)</sup> *G. Kühn*, Chem. Untersuchungen des Trockentorfs, S. 61 (1929).

<sup>10)</sup> *W. Fuchs*, Die Chemie des Lignins, S. 51 usf.

Alsdann wird der Rückstand mit Alkohol, der wie Aceton Phenollignin löst, unter weiterem Absaugen gründlich ausgewaschen. Wenn das Lösungsmittel farblos abtropft, wird mit Äther nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Differenz der Wägungen gibt den Gehalt an Phenollignin.

Da die Reaktion auf einer Kondensation von Lignin mit Phenol beruht, müssen von der gefundenen Gewichtsmenge Phenollignin erfahrungsgemäß zehn Prozent abgezogen werden, um den Wert für Lignin zu erhalten. Bei geringem Ligningehalt ist die Methode wenig brauchbar.

Auf diese Weise bestimmt, enthält ein vorher mit Benzol-Alkohol-Gemisch 1:1 entbituminierter Torf 1,2% Lignin. Da der Gehalt sehr niedrig gefunden wurde, kann er nur als angenähert richtig angesehen werden.

Ein anderer Weg der Ligninbestimmung würde darin bestehen, aus dem Methoxylgehalt der Probe den Ligningehalt zu errechnen. Da auch Huminsäuren verschiedene Methoxyle aufweisen, kann die Genauigkeit dieser Methode nicht höher bewertet werden.

Um den mit Phenol erhaltenen Ligningehalt zu kontrollieren, wird er auch mit Acetyl bromid bestimmt <sup>11)</sup>, <sup>12)</sup>, <sup>13)</sup>.

Acetylbromid löst nach *Zetsche* <sup>11)</sup> nicht nur rezentes Lignin, sondern auch gewisse Humusstoffe. Sie sind vermutlich die ersten Umwandlungsprodukte des in den Torfbildnern vorhandenen Lignins, im Torf aber nur in kleinen Mengen enthalten, da sie nach der Zusammenstellung von *Souci* und *Geis* in Alkohol und teilweise auch in Wasser löslich sein müßten.

#### *Ligninanalyse mit Acetylbromid.*

Der zur Analyse verwendete Torf muß nach Entfernung der Cellulose noch vom löslichen Bitumen befreit werden. Er wird dazu mit Alkohol-Benzol 1:1 extrahiert, wobei 16% Bitumen erhalten werden.

---

<sup>11)</sup> *F. Zetsche*, Hdb. Pflanzenanalyse, Bd. III, 1. Hälfte, 304.

<sup>12)</sup> *Karrer, Bodding-Wiger*, Helv. 6, 817 (1923).

<sup>13)</sup> *Springer*, Z. Pflanzenernährung u. Düngung, A. 22, 135 (1931).

Der so behandelte Torf wird in abgewogener Menge von 1 g in einem Rückflußkolben von 100 ccm Inhalt mit aufgesetztem Calciumchloridrohr mit 10 g reinem Acetylbromid übergossen und eine Spur Eisessig zugegeben. Die anfängliche leichte Erwärmung von etwa 50° C wird einige Zeit durch Unterstellen eines Wasserbades dieser Temperatur aufrechterhalten. Das Gemisch wird dann drei Tage unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Nach beendeter Reaktion, wobei sich Bromwasserstoff entwickelt, wird in einem Glasgoochtiiegel abgesaugt, mit Eisessig, dann mit Wasser gründlich gewaschen und der Rückstand bei 80° C getrocknet. Die abfließende, das Lignin gelöst enthaltende Flüssigkeit ist von brauner Farbe.

Wird nach *Zetsche* der ungelöste Anteil zurückgewogen, so zeigt sich, daß er an Gewicht nicht abgenommen, sondern sogar zugenommen hat. Die Zunahme beträgt 8%. Eine quantitative Bestimmung des Bromgehaltes nach der Methode von *Carius*<sup>14)</sup> ergibt im Rückstand 3,6% Brom. Das Verfahren ist also, mindestens für kleine Ligningehalte, ebenso ungeeignet.

Zur Bestimmung wird deshalb das Lignin aus seiner Acetylbromid-Eisessig-Lösung mit Wasser ausgefällt.

Der flockige, braune Niederschlag wird in der Zentrifuge abgetrennt und darin mehrmals gewaschen. Die abgetrennte Flüssigkeit ist farblos. Nach dem Trocknen wird der Rückstand gewogen. Er stellt das Lignin dar und enthält möglicherweise ebenfalls Gruppen des Acetylbromides. Der Gehalt des gereinigten Torfes beträgt 2,1%. Umgerechnet auf trockenen Rohortf, enthält dieser 1,22 %, also ebensoviel wie nach der anderen Methode bestimmt wurde.

Eine längere Reaktionszeit, von beispielsweise 14 Tagen, ändert das Resultat nicht.

Die Folgerungen aus diesem niederen Ligningehalt sind dahin zu ziehen, daß sich das Lignin der ursprünglichen Pflanzen bereits wesentlich und über die Stufe der Humoligninsäuren hinaus verändert hat.

---

<sup>14)</sup> *Treadwell*, Lehrbuch Bd. II, 277.



### Zusammensetzung des ursprünglichen Torfes.

Wasser	12,95 %
Asche	7,0 %
„Cellulose“, verflüssigte Teile	29,0 %
Inkohlte Substanz + Bitumen	49,8 %
Lignin	1,2 %

#### d) Bitumengehalt.

Um das Verhalten der Torfbestandteile richtig beurteilen zu können, ist es nötig, den Bitumengehalt zu kennen. Unter Bitumen werden die in organischen Lösungsmitteln löslichen Teile von inkohlten Substanzen verstanden. Das sogenannte Bitumen A oder Extraktbitumen kann am besten durch Extraktion mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Äthylalkohol und Benzol ausgezogen werden und stellt unveränderte und fossilierte Harz- und Wachbestandteile der ursprünglichen Pflanzen dar. Bitumen B oder Polymerbitumen ist nur unter Druck mit Benzol zu extrahieren.

Für den vorliegenden Zweck wurde der Gehalt an Bitumen A bestimmt. Die Extraktion mit Alkohol-Benzol 1:1 im Soxhlet ist nach 48 Stunden noch nicht ganz erschöpfend. Die ablaufende Lösung ist, wie festgestellt wird, noch längere Zeit leicht gelb. Diese Spuren sind aber mengenmäßig verschwindend klein, so daß abgebrochen werden kann. Die tief rotbraune Extraktflüssigkeit wird von den Lösungsmitteln durch Verdampfen auf dem Wasserbade befreit und im Vakuum fertiggetrocknet, ebenso die Rückstände.

Der vorliegende Torf enthält im Durchschnitt 10,2 % dieses Extraktbitumens.

Das Bitumen ist eine glasige braune Masse mit einem Erweichungspunkt bei etwa 80° C. In den einzelnen Lösungsmitteln ist es nur teilweise wieder löslich, im Gemisch dagegen wieder vollständig. Die Rückstände gleichen äußerlich dem rohen Torf.

## 2. Oxydation von Torfbestandteilen mit Stickstoffdioxid und nachfolgende Ammoniakierung

### a) Apparatur und Versuche.

Um Torf zu Zwecken der Düngerherstellung zu oxydieren, eignen sich u. a. die nitrosen Gase. Außer der Oxydation tritt

auch eine Nitrierung ein. Man erhält also organisch gebundenen Stickstoff. Über die Einflüsse von Temperatur, Konzentration der Gase und Dauer der Behandlung auf einen gleichartigen Torf geben *Furrer*<sup>1)</sup> und *Ruckstuhl*<sup>2)</sup> Auskunft.

Auf den Endzustand des behandelten Torfes haben Gaskonzentration und Behandlungsdauer keinen Einfluß. Die Temperatur ist als abhängige Variable der Gaskonzentration gegeben.

Vorversuche ergeben, daß Pulver, die mit Gasen reagieren sollen, vorzugsweise in bewegtem Zustand gehalten werden. Dadurch bieten sich dem Gase immer neue Oberflächen. Ist das Pulver ruhend, so reagiert, wenn wie im vorliegenden Fall die Gefahr einer Verpappung besteht, nur die oberste Schicht desselben. Die Oxydation des Torfpulvers mit Stickoxyden liefert als Nebenprodukt zuerst Wasser, daraus salpetrige und Salpetersäure. Diese reagieren weiter und verkitten das Pulver, weil sie infolge von Arbeitstemperaturen unter 100° C kondensiert bleiben. Der darunter liegende Torf kommt mit den Gasen nicht in Berührung. Zur Anwendung gelangt daher eine Anordnung, bei der das Torfpulver durch einen Rührer und den Gasstrom in ständiger Bewegung gehalten wird.

Die Apparatur besteht aus drei Teilen für:

1. die Herstellung des Stickoxyd-Luft-Gemisches,
2. die eigentliche Reaktion und
3. die Adsorption der Restgase.

Die einem Preßlufthahn entnommene Luft passiert ein Ventil für Druckausgleich, durch das ihr schwankender Druck auf einen bestimmten Wert festgelegt wird. Die Vorrichtung dient gleichzeitig als Sicherung gegen die Folgen des Verstopfens von Leitungen. Es folgen ein Strömungsmesser für kleinere Gasmenngen, dann eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche zur Trocknung der Luft und ein Manometer.

Daran schließt ein U-förmiges, gegen außen verschließbares, kleines Fritterwaschgefäß mit Schliff und zwei Hahnen. Dieses

---

1) *H. R. Furrer*, Diss. E. T. H. 1936.

2) *J. E. Ruckstuhl*, Diss. E. T. H. 1938.

befindet sich in einem wärmeisolierten Gefäß in Eiswasser und enthält reines, flüssiges Stickstoffdioxyd. Die sich im Fritter fein verteilende Luft perlt durch diese Schicht, belädt sich darin bis zur Sättigung mit dessen Dampf, und strömt, mit einer gewissen Menge beladen, weiter.

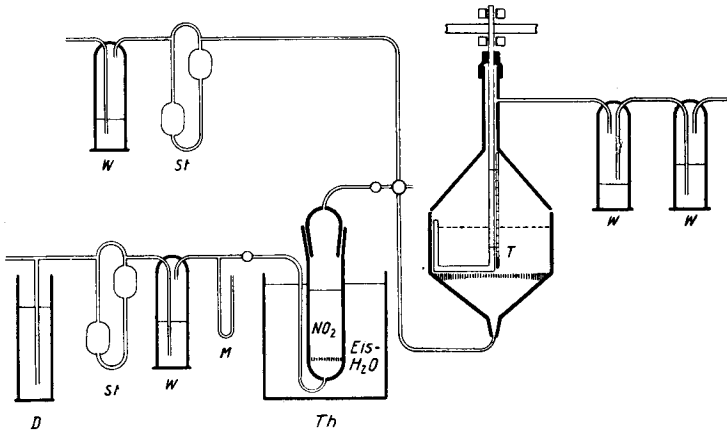


Fig. 1. Apparatur zur Stickstoffdioxydbehandlung von Torf

W Waschflasche      St Strömungsmesser      D Druckausgleich  
M Manometer      T Torf      Th Thermostat  
NO<sub>2</sub> Stickstoffdioxyd flüssig

Auf Grund des Partialdruckes des Stickstoffdioxyds, des Luftdruckes, weiter der Dissoziation des dimeren Stickstoffdioxyds N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in das Monomere NO<sub>2</sub>, kann der Gehalt des weggehenden Gemisches in Gramm Stickstoffdioxyd errechnet werden.

Dampfdruck des Stickstoffdioxyds von 0° C	258 mm Hg <sup>3)</sup>
Dissoziation des gasförmigen Stickstoffdioxyds in	NO <sub>2</sub> 19,6 % <sup>4)</sup>
	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 80,4 %

Das eingeführte, bei Zimmertemperatur gemessene Volumen Luft muß zur Berechnung der Menge des aufzunehmenden Dampfes von Stickstoffdioxyd auf dasjenige bei 0° C reduziert werden. Dann kann aus dem am Manometer abzulesenden Barometerdruck und dem Dampfdruck der Flüssigkeit der prozentuale

<sup>3)</sup> Bodenstein, Z. physikal. Ch., 81, 308 (1913).

<sup>4)</sup> Bodenstein, Z. physikal. Ch. 100, 121 (1922).

Dampfgehalt des weggehenden Gemisches ermittelt werden. Aus den Werten für die Dissoziation und das spezifische Gewicht:

80,4 %  $N_2O_4$  zu 0,00411 g/ccm

19,6 %  $NO_2$  zu 0,00205 g/ccm

wird das Litergewicht des Stickstoffdioxyddampfes zu 3,702 g bei Normalbedingungen gefunden.

Die durch Einleiten von einem Liter Luft von 0° C und beispielsweise 760 mm Druck verdampfte Menge Stickstoffdioxyd beziffert sich auf 1,902 g. Die Luft enthält nachher 51,35% Dampf.

Zur Kontrolle der berechneten Menge wird das Gas an wasserfreiem Silicagel adsorbiert<sup>5)</sup>. Dieses muß zur Erhöhung der Aufnahmefähigkeit auf 0 bis -10° C abgekühlt werden. In diesem Zustand hält es restlos alles Stickstoffdioxyd zurück und das U-Rohr kann nach Verschuß gewogen werden.

Die gemachten Kontrollen ergaben Übereinstimmung der berechneten mit den nachher gravimetrisch gemessenen Mengen an Stickstoffdioxyd in der Luft im Bereich von 0,2 bis 0,7%.

Die bei den Versuchen eingeleitete Luft variierte nach den Erfordernissen zur Regulierung der Temperatur. Die Stickstoffdioxydkonzentration blieb sich hingegen während der ganzen Dauer gleich. Bei der Oxydation des Rohtorfs wurden anfänglich 8 Liter pro Stunde eingeleitet, später nach Maßgabe der Temperatur einige Liter weniger.

Für die Versuche mit Lignin und dem cellulosefreien Torf belief sich diese anfängliche Luftmenge auf 1,3 Liter pro Stunde.

Die wenigen vorhandenen Glasschliffe, die mit den stickoxydhaltigen Gasen in Berührung kommen, werden mit zerflossenem Phosphorpentoxyd gedichtet, welches wegen Wasseranziehung immer wieder erneuert werden muß. Andere Schmiermittel werden hart.

Der zu behandelnde Torf befindet sich in einer Glasnutsche von ca. 8 cm Durchmesser. Fein gemahlen kann er durch einen der Nutsche genau angepaßten Rührer aus Glas sehr langsam bewegt werden, wozu eine Turbine mit stark reduzierender Über-

---

<sup>5)</sup> Ray, J. Phys. Chem. 29, 74 (1925).

setzung dient. Der Torf verhält sich, besonders wenn die Gase durchstreichen, wie eine Flüssigkeit, das heißt es gibt keine Stauungen oder Löcher. Das Gasgemisch verteilt sich auf den ganzen Nutschenboden und die Torfmasse. Der Rührer ist durch Lagerung außerhalb der Apparatur geführt und geht im Innern des Trichterrohres hinab. Die oben befindliche Abdichtung ist ein Gummirohr, das innen zum Schutz vor nitrosen Gasen und zur Schmierung gegen den Rührer mit Paraffinöl bestrichen ist. Am Rührer ist ein Thermometer befestigt, das von außen abgelesen werden kann.

Die entweichenden Abgase geraten durch den Trichter und das T-Rohr in die Absorptionsgefäße für die durchgegangenen Stickoxyde. Der Abzug kann durch wenig Vakuum verbessert werden. Die Gefäße enthalten Kalilauge, die alle Oxyde absorbiert.

#### *Beschreibung eines Versuches:*

150 g lufttrockener Torf werden in die Nutsche eingefüllt. Das wie oben beschrieben hergestellte Gemisch von Luft und Stickstoffdioxyd wird in langsamem Strom durch den Nutschenboden in den Torf geblasen. Das Gas wird anfangs begierig aufgenommen, so daß während einer vollen Stunde kein Stickstoffdioxyd oben aus dem Pulver entweicht. Die Abluft enthält auch kein Stickstoffmonoxyd, da die Bräunung mit frisch zugeführtem Sauerstoff ausbleibt.

Mit der beginnenden Adsorption fängt auch die Temperatur des Torfes zu steigen an und erreicht bald Werte von 60 bis 80° C. Hat sie gegen Ende der bezeichneten Stunde 100° C erreicht, so wird durch Drosselung des Gasstromes ein Überschreiten dieser Temperaturstufe vermieden. Es besteht bei höheren Temperaturen die Gefahr, daß die Reaktion zu heftig wird und der Torf verbrennt. Gleichzeitig beginnt die Adsorption unvollständig zu werden und das rotbraune Stickstoffdioxyd entweicht in immer steigendem Maße. Die hohe Temperatur scheint eine Desorption des teilweise lediglich adsorbierten Stickoxyds zu veranlassen. Daneben tritt die Oxydation des Torfes ein, da im Abgas Stickstoffmonoxyd enthalten ist, das sich kurz nachher mit dem Sauerstoff-

überschuß wieder oxydiert. Die eingetretene Oxydation äußert sich auch durch die Bildung von größeren Mengen Wasser, das sich in den später folgenden Gefäßen kondensiert. Die ursprünglich braunschwarze Farbe des Torfes wechselt in ein helleres Rötlich-braun, das für oxydierte Torfe charakteristisch ist.

Nachdem die Temperatur ungefähr eine Stunde auf  $100^{\circ}\text{C}$  bleibt, sinkt sie bald rasch ab; das Ende der Reaktion zeigt sich an. Das Stickstoffdioxid wird noch solange durchgeleitet, bis sich die Temperatur dem Normalwert genähert hat. Dies ist nach einer weiteren Stunde der Fall, worauf die Gaszufuhr abgestellt wird.

Der Torf hat nun aber wieder Stickoxyde adsorbiert, von denen er zum größten Teil durch eine zweistündige Lüftung befreit werden kann. Das Durchblasen der Luft wird in der gleichen Anordnung, unter Ausschaltung der Fritterwaschflasche, besorgt, und abgebrochen, wenn die Abluft von Oxyden frei ist.

Der nun hellbraune Torf riecht nach einiger Zeit wieder nach Stickoxyden. Sein Gewicht hat um 5 g oder 3,3% zugenommen. Die Zunahme ist das Resultat der Aufnahme von Stickstoffdioxid und Sauerstoff und der Abgabe von Wasser und etwas Kohlensäure.

#### *Ammoniakierung des oxydierten Torfes.*

Das oxydierte Produkt enthält einerseits saure Gruppen im Molekül, andererseits beigemischtes Stickstoffdioxid und wahrscheinlich etwas Salpetersäure. Durch die Behandlung mit Ammoniak erhält man ihre Ammoniumsalze.

Die Neutralisation des Torfes geschieht in der gleichen Vorrichtung wie die Oxydation. Die Absorptionsgefäße enthalten dementsprechend Schwefelsäure. Das Ammoniak wird über einen Strömungsmesser einer Bombe entnommen und mit einem gemessenen Luftstrom vermischt. Es muß verdünnt werden, weil sonst die Reaktion zu heftig wird. Die Luft dient dann auch zur Abführung entstehender Wärme.

Die Temperatur im Torfpulver steigt noch schneller und höher als bei der Oxydation. Sie muß durch die Verminderung der Am-

moniakkonzentration auf 105<sup>o</sup> C reguliert werden. Die Reaktion ist gleichfalls nach drei Stunden abgeklungen. Es entweicht nochmals ziemlich viel Wasser.

Auch hier muß das nur physikalisch gebundene Ammoniak mittels Durchblasen von Luft während zwei Stunden entfernt werden.

Die Gewichtszunahme beträgt 5%. Der vorher helle Torf wird fast schwarz. Er riecht noch kurze Zeit nachher nach Ammoniak, verliert aber den Geruch, auch in der geschlossenen Flasche.

#### b) Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Wassergehalt und adsorbierte Stickoxyde:

5 g Torf werden in einer Schale in einem evakuierten Exsikkator zuerst über Ätzkali, dann über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Die im Vakuum entfernbaren Stickoxyde werden vom Ätzkali aufgenommen, ebenso ein Teil des Wassers. Durch Ermittlung der Gewichtsabnahme, der Differenz der Stickstoffgehalte vor- und nachher und ihre Umrechnung in Stickstoffdioxid, kann dessen Menge und diejenige des Wassers berechnet werden.

Totale Gewichtsabnahme	5,6 %
Anteil des Wassers	4,3 %
Anteil des Stickstoffdioxids	1,3 % = 0,4 % N

Die Oxydation soll uns ein Produkt liefern, dessen Ammoniakierung ein als Dünger geeignetes Mittel ergibt. Die Beurteilung bezieht sich auf die Bindungsformen des Stickstoffs.

Als solche Formen sind vor allem erwünscht:

Organisch gebundene Ammoniumgruppen, Nitro- und Nitrosgruppen, organisch gebundener Stickstoff, der im Boden mobil wird.

Ungünstig, weil auf andere Art besser erhältlich, sind Nitrate, Nitrite sowie anorganisch gebundenes Ammonium-Ion.

Die Analysen erstrecken sich daher auf folgende Stickstoffformen:

1. Mit Kalilauge abspaltbares Ammoniak, entspricht dem Ammoniumstickstoff.
2. Nach Reduktion mit Devarda-Legierung zusätzlich abspaltbares Ammoniak, entspricht der Summe von Nitrat- und Nitritstickstoff.
3. Organisch gebundener Stickstoff, unterschieden zwischen ursprünglichem und neugebildetem.
4. Mit Wasser abspaltbares Ammoniak, ist gleich dem adsorbierten Ammoniak.

#### Analysenmethoden:

##### *Ammonium-Stickstoff.*

Nach *Treadwell*<sup>6)</sup> destilliert man 0,3—1 g Substanz mit 50 ccm 30prozentiger Kalilauge und 100—200 ccm Wasser und titriert das übergegangene Ammoniak. Bei der Destillation ist aufzupassen, daß der Schaum der siedenden Lösung nicht zu hoch steigt. Die Bildung des Schaumes kann durch Amylalkohol oder Petrol oder ähnliche Mittel auf die Dauer nicht gehindert werden.

##### *Nitrat-Stickstoff.*

Es wird die Summe von Nitrat- und Ammonium-Stickstoff bestimmt. Die Differenz zum zweiten ist der gesuchte Wert. 0,3—1 g Substanz werden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt, 50 ccm 30prozentiger Kalilauge zugegeben und mit 4 g gepulverter Devardalegierung reduziert. Nach der Reduktion wird wie oben destilliert<sup>7)</sup>.

Nach *Furrer*<sup>1)</sup> kann das Nitration nicht in der gleichen Probe bestimmt werden wie das Ammoniumion.

##### *Gesamter Stickstoff.*

Der totale Stickstoffgehalt wird nach einer modifizierten Methode nach *Kjeldahl* bestimmt. Dadurch wird auch der Stickstoff von Nitraten und Nitrokörpern erfaßt<sup>8)</sup>.

<sup>6)</sup> *F. P. Treadwell*, Lehrbuch Bd. II, 483.

<sup>7)</sup> *Devarda*, Z. anal. Ch. **33**, 113 (1894).

<sup>8)</sup> Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of official agricultural chemists, Washington (1930) **II**, 19, 25/27.



Verwendet werden, je nach Stickstoffgehalt, 0,7—3,5 g Torf. Dann werden 30 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure, die 1 g Salicylsäure enthalten, damit im Kolben gemischt und 30 Minuten unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen. Nach Zufügen von 5 g kristallisiertem, gepulvertem Natriumthiosulfat wird langsam erhitzt, wobei Schäumen eintritt. Ist dieses vorbei, wird während 10 Minuten zum starken Sieden erhitzt und unter Zugabe von 0,2 g Selenpulver weitergekocht, bis die Flüssigkeit farblos ist. Meistens ist es nötig, noch weitere Schwefelsäure hinzu zu fügen, da die Masse fest wird.

Nach Abkühlung wird auf 200 ccm mit Wasser verdünnt, 50 ccm einer Natronlauge, enthaltend 450 g nitratfreies Ätznatron im Liter, zugegeben und destilliert. In 150 ccm Destillat wird das Ammoniak titriert.

*Organisch gebundener Stickstoff.*

Der Wert für organisch gebundenen Stickstoff wird als Differenz von Totalstickstoff und der Summe von Nitrat- und Ammoniumstickstoff bestimmt.

*Adsorbiertes Ammoniak.*

Durch Kochen mit Wasser läßt sich das adsorbierte Ammoniak austreiben. 1 g Substanz wird mit 200 ccm Wasser destilliert und im Destillat das Ammoniak titriert.

Nach vorstehenden Methoden werden die Bindungsweisen des Stickstoffs im mit Stickstoffdioxid behandelten Torf bestimmt.

Die folgende Tabelle gibt die in den Oxydationsversuchen erhaltenen Werte wieder:

*Art der Stickstoffbindung im oxydierten Torf.*

Tabelle I.

Bindungsart, als	% Stickstoff	
Nitrat	1,50	
Ammoniumion	0,70	
organisch	2,40	
Total	4,60	4,60
davon alt		1,50
neueu		3,10
organisch neu	0,96	
NO <sub>2</sub> adsorbiert	0,40	

Durch die Behandlung mit Stickstoffdioxid nimmt der Torf, abgesehen von seiner Veränderung durch Oxydation, eine gewisse Menge Stickstoff auf. Ein Teil davon ist lediglich in Form anorganischer Nitrate, Salpetersäure, Nitrate der Asche, vorhanden. Ein anderer, immerhin größerer Teil, ist organisch gebunden; denkbar wären Nitroverbindungen aromatischer Kerne.

Mit Kalilauge werden 0,7% als Ammoniumstickstoff abgespalten. Aus dem ursprünglichen Material kann auf diese Weise kein Ammoniak erhalten werden. Man muß mit *Fuchs*<sup>9)</sup> annehmen, daß ein Teil des Nitratstickstoffs durch die organische Substanz, sei es bei der Oxydation oder der Analysendestillation, reduziert wird. Es ist deshalb möglich, daß der Nitratstickstoff mit 2,2% vorhanden ist, was rund 70% des neu eingetretenen Stickstoffs ausmachen würde.

*Extraktion des oxydierten Torfes mit Wasser.*

Das Präparat wird mit kaltem Wasser in einem Erlenmeyerkolben mehrmals ausgezogen. Heißes Wasser gibt die gleichen Resultate. Eine Extraktion im Soxhlet gelingt nicht, weil die Hülsenporen verstopft werden. Durch ein Glasfilter wird vom Rückstand getrennt. Ein aliquoter Teil des Filtrates dient zur Analyse. Der Rückstand wird im Trockenschrank, zuletzt über Phosphorpentoxyd, getrocknet. Die Menge des Gelösten wird als Differenz ermittelt.

Tabelle II.

Stickstoffverteilung auf Lösung und Rückstand eines mit Wasser extrahierten oxydierten Torfes.

Anteile	Stickstoff in %			organisch gebunden
	Gesamt-N <sub>2</sub>	als Ammonium	als Nitrat	
Extrakt: 21,4 %				
bezogen auf oxydierten Torf	2,1	0,29	0,77	1,15
bezogen auf Extrakt	10,3	1,38	3,58	5,38
Rückstand: 74,3 %				
bezogen auf oxydierten Torf	2,39	0,36	0,45	1,58
bezogen auf Rückstand	3,22	0,48	0,61	2,12

<sup>9)</sup> *Fuchs*, Brennstoffchemie 9, 178 (1928).

Es zeigt sich, daß nur ein Teil des als Nitrat- und Ammonium-Ion angesprochenen Stickstoffs im Wasser löslich ist. Im ersten Fall sind es 63%, im zweiten 45%. Die Vermutung liegt nahe, daß der unlösliche Rest organisch gebunden ist.

Der übrige Stickstoff geht ebenfalls teilweise in Lösung. Ob dieser Anteil dem ursprünglichen Stickstoffgehalt des Torfes, der ja unlöslich ist, oder dem neu hinzugekommenen entstammt, kann nicht entschieden werden.

#### *Extraktion des ammoniakierten Torfes mit Wasser.*

Die ersten Versuche ergeben, daß eine Extraktion mit Wasser im Soxhlet nicht möglich ist. Eine allgemeine Eigenschaft der Humusstoffe ist ihre Quellbarkeit mit Wasser, vor allem aber mit Alkalien. Ein kleinerer Teil der anscheinend gelösten Humate ist nur kolloidal verteilt. Die Übergangsstufen von hier bis zum ungelösten, nur schwebenden und sedimentierbaren Teil, verstopfen nun bei Filtration die Poren, so auch diejenigen der Soxhlethülse. Nach wenigen Minuten sickert nichts mehr hindurch.

Ein zweiter Grund ist die Zersetzlichkeit des ammoniakierten Torfes und besonders des löslichen Teils auch bei Temperaturen von unter 100° C. Die Zersetzung äußert sich in Blasenbildung, vanillinähnlichem Geruch und Farbänderungen. Aus dem gleichen Grunde sind auch Analysenwerte eines durch Hitzeanwendung getrockneten Extraktes nicht brauchbar.

20 g ammoniakierter Torf werden in einem Erlenmeyerkolben mit 200 ccm kaltem Wasser ausgezogen. Die Filtration der schwarzen Flüssigkeit durch Glasfilter verläuft sehr langsam. Besser gelingt die Trennung in einer Zentrifuge. Nach dreimaliger Behandlung sind die Extraktlösungen fast farblos. Diese inklusive Waschwässer auf mehr als einen Liter angewachsene Flüssigkeitsmenge kann nicht siedend, zum Beispiel im Vakuum, eingedampft werden. Es bildet sich unzerstörbarer Schaum. Die Flüssigkeit muß durch leichtes Erwärmen konzentriert werden. Erst am Schluß werden Rückstand und Extrakt im Trockenschrank getrocknet.

Der erhaltene Extrakt macht denn auch nur 47% des ammoniakierten Torfes aus, obwohl der aus dem Rückstand berechnete 62% beträgt.

Tabelle III.

Stickstoffverteilung auf Lösung und Rückstand eines mit Wasser extrahierten ammoniakierten Torfes.

Probe	Gesamt-N <sub>2</sub>	% -Anteile Stickstoff			
		als adsorbiertes Ammoniak	als Ammonium	als Nitrat	in organischer Bindung
ammoniakierter Torf	10,3 = 100 %	1,82	5,60	0,85	3,85
Extrakt: 62 %	8,65 = 84 %	—	5,11	0,80	2,74
Rückstand: 38 %	1,65 = 16 %	—	0,49	0,05	1,11

Die kombinierte Operation, zuerst Oxydation mit Stickstoffdioxid, nachher Ammoniakierung, vermag 62% des Rohtorfes löslich zu machen. Vom angereicherten gesamten Stickstoff haben sich aber 84% gelöst. Darunter befinden sich aller Nitratstickstoff, beinahe der ganze Ammoniumstickstoff und rund drei Viertel des organisch gebundenen Elementes. Der Stickstoff des Rückstandes ist zum großen Teil organisch gebunden.

Da der Nitratstickstoff als Nitration im Produkt anwesend ist, bindet er eine entsprechende Menge Aschenbestandteile und vor allem Ammonium. Auf diese Weise ist höchstens ein Fünftel allen Stickstoffs im Endprodukt gebunden.

Die Asche des vorliegenden Torfes beträgt 8,2% und setzt sich zur Hauptsache wie folgt zusammen:

28 %	SiO <sub>2</sub>	} als Gips und Calciumhumate.
7,5 %	SO <sub>3</sub>	
44 %	CaO	
16 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Ein Teil der Asche ist als Sand beigemischt, der beim Aufschwimmen des Torfes schnell sedimentiert. Ein anderer Teil muß als an die Humussäuren gebunden betrachtet werden, vor allem das Calcium und auch das Eisen.

In einem mit Stickstoffdioxid behandelten Torf wird die Hälfte der Asche wasserlöslich<sup>10)</sup>. Durch nebenbei entstehende

<sup>10)</sup> Ruckstuhl, Diss. E. T. H. 1938, S. 49.

Salpetersäure werden die Humate zersetzt und deren Basen als Nitrate löslich. Auch kann die Bindung an Humusteile noch weiterbestehen, wenn diese durch die Oxydation wasserlöslich geworden sind.

Der durch Stickstoffdioxid oxydierte Torf erfährt durch diese Behandlung eine Zunahme seines Stickstoffgehaltes von 3,10% (Tabelle I). Die Analysen ergeben, daß davon 1,50% in Nitratform vorliegen. Von diesen wiederum kommt jener Teil für Nitrate der Asche in Betracht, der wasserlöslich ist. Nach Tabelle II kann also damit gerechnet werden, daß 0,77% N als Calciumnitrat gebunden werden. Das entspricht 43% des Calciumgehaltes.

Während der Behandlung mit Ammoniak sind weitere Mengen Nitratstickstoff reduziert worden, da im ammoniakierten Torf bedeutend weniger davon zu finden ist.

Der Gehalt des unlöslichen Rückstandes entspricht, wahrscheinlich zufällig, dem ursprünglich im Torf vorhandenen Stickstoff. Da dieser zum Teil im Gerüst der Humusstoffe eingebaut ist, darf man annehmen, daß er mit diesen löslich wird.

Der meiste Ammoniumstickstoff wird, gebunden an die organische Substanz, die Huminsäuren, in Wasser löslich. Dies läßt den Schluß zu, daß

1. Die Oxydation mit Stickstoffdioxid ammoniakbindende Gruppen ergibt. Es kommen vor allem Carboxylgruppen in Frage.

2. Diese Bindung die verbesserte Löslichkeit in Wasser bedingt.

Wenn man berücksichtigt, daß im Rohrtorf 8,9% Asche und 10,2% Bitumen enthalten sind, so ist nur noch wenig der eigentlichen Huminsubstanz unlöslich geblieben.

#### *Oxydation und Ammoniakierung von cellulosefreiem Torf und Lignin.*

Die beiden Operationen werden in einer im großen ganzen analogen Apparatur ausgeführt wie die Oxydation des Rohrtorfs. Da mit kleineren Mengen gearbeitet wird, ist die Nutsche nicht das geeignete Gefäß. Dieses besteht vielmehr aus einem Saug-

rohr, dessen abschließender, paraffinierter Kork von einem weiten Glasrohr und einem Thermometer durchbohrt ist. Das Glasrohr reicht bis fast auf den Boden und dient erstens als Zuleitung für das Gasgemisch, zweitens als Führung für den Rührer. Das Stickoxyd-Luft-Gemisch tritt unten in das Pulver ein und verteilt sich durch die langsame Bewegung des Rührers. Das Saugrohr kann durch einen übergestülpten Dreihalskolben mit Dampf geheizt werden, um gleiche Bedingungen zu gewährleisten. Die Gasvorwärtsbewegung geschieht durch Saugen am Ende der Absorptionsgefäße.

In einem Versuch werden 20 g oxydiert und nachher ammoniakiert. Mit Hilfe der Heizung wird die gleiche Temperaturfolge wie beim Rohtorf eingehalten. Ohne Unterstützung käme das Reaktionsgemisch infolge Wärmeabgabe nach außen nicht auf die entsprechende Temperatur.

Der cellulosefreie Torf verhält sich gegen das Stickstoffdioxid genau gleich wie der Rohtorf. Das Lignin zeigt schärfere Abgrenzungen zwischen der ersten Phase der Adsorption und der zweiten der Oxydation. Es ist anzunehmen, daß in der kälteren Phase eine Nitrierung vorwiegt, wie *Freudenberg*<sup>11)</sup> zeigt, und die Oxydation erst in der heißeren Phase folgt.

In der gleichen Weise, mit den entsprechenden Abänderungen, wird das oxydierte Produkt mit verdünntem Ammoniakgas behandelt. Die Reaktion verläuft völlig gleich wie beim Rohtorf.

In den erhaltenen Proben wird gleichfalls der Gehalt an Gesamt-, Nitrat-, Ammonium- und organisch gebundenem Stickstoff und derjenige des adsorbierten Ammoniaks bestimmt. Die Zahlen sind Durchschnittsresultate von zwei Versuchen. Es werden folgende Ausbeuten erhalten:

Oxydation:	cellulosefreier Torf	5,5 % Zunahme
	Lignin mit 7 % Wasser	1,1 % „
Ammoniakierung:	cellulosefreier Torf	9,5 % Zunahme
	Lignin	6,7 % „

Die Zunahme ist auf wasserfreie Produkte bezogen.

<sup>11)</sup> *Freudenberg* und *Dürr*, B. 63, 2713 (1930).

Tabelle IV.

Stickstoffverteilung in oxydiertem und ammoniakiertem cellulosefreiem Torf.

Stickstoffform	in der Ausgangs- substanz	% Stickstoff	
		Oxydation	aufgenommen durch Ammoniakierung
Gesamt-N <sub>2</sub> . . . . .	0,86	4,32	12,83
Nitrat-N <sub>2</sub> . . . . .	—	0,97	0,19
Ammonium-N <sub>2</sub> . . . . .	—	0,71	7,83
organisch gebunden .	0,86	2,64	4,81
adsorbiertes Ammoniak	—	—	3,41

Tabelle V.

Stickstoffverteilung in oxydiertem und ammoniakiertem Lignin.

Stickstoffform	in der Ausgangs- substanz	% Stickstoff	
		Oxydation	aufgenommen durch Ammoniakierung
Gesamt-N <sub>2</sub> . . . . .	0,1	3,12	11,59
Nitrat-N <sub>2</sub> . . . . .	—	0,52	0,46
Ammonium-N <sub>2</sub> . . . . .	—	0,73	6,50
organisch gebunden .	—	1,87	4,63
adsorbiertes Ammoniak	—	—	2,58

c) Die Verteilung des Stickstoffs auf die Torfbestandteile.

In der Voraussetzung, daß sich die Torfbestandteile bei der Behandlung des Ganzen gleich verhalten wie einzeln, werden die Stickstoffarten aufgeteilt in drei aus der Zusammensetzung des Torfes gegebene Teile. Die organische Substanz des Torfes kann im wesentlichen aufgeteilt werden in

unveränderte Pflanzensubstanz { Cellulosen und  
veränderte Pflanzensubstanz = Lignin  
= inkohlte Masse.

Die zwei Stoffgruppen inkohlter Anteil und Cellulose machen bei diesem Torf den größten Teil der organischen Substanz aus.

Der Ligningehalt ist so klein, daß er nur nebenbei berücksichtigt zu werden braucht. Die Asche ist eine sekundäre Beimischung und muß nicht extra aufgeführt werden.

Mit Hilfe folgender Differenzbildungen:

Rohtorf — cellulosefreier Torf = Cellulose

Cellulosefreier Torf — Lignin = inkohlte Substanzen

werden die drei Stoffgruppen erhalten. Um ihre Stickstoffgehalte vergleichen zu können, müssen diese nach den in den beschriebenen Versuchen erhaltenen prozentualen Ausbeuten umgerechnet werden. Die eingesetzten Zahlen sind Mittelwerte der Ausbeuten und Stickstoffgehalte aus den Oxydations- und Ammoniakierungsversuchen. Es werden so drei Reihen Werte für Stickstoff erhalten, die gestatten, die Verteilung seiner Bindungsformen auf die unveränderte Holzsubstanz und den inkohlten Anteil zu bewerten.

Die ersten Kolonnen jedes Bestandteils der folgenden zwei Tabellen bezeichnen den absoluten Anteil am Stickstoff des gesamten Torfes, die zweiten die Verhältniszahlen, beide in Prozenten angegeben. Die zwei untersten Zahlenreihen geben den prozentualen Anteil am gesamten Reaktionsprodukt des Rohtorfes.

Tabelle VI.

Verteilung des gebundenen Stickstoffs auf die Torfbestandteile des oxydierten Torfes.

Stickstoffform	Rohtorf % N	Holzsubstanz				Inkohlte Substanz	
		Cellulose		Lignin		% N	% Anteil
		% N	% Anteil	% N	% Anteil	% N	% Anteil
Gesamt-N <sub>2</sub> . . . . .	4,6	2,04	44,4	0,03	0,6	2,53	55
organisch gebunden .	2,4	0,83	34,6	0,02	0,8	1,55	64,6
anorganisch gebunden	2,2	1,20	54,5	0,01	0,4	0,98	44,6
Ammonium . . . . .	0,70	0,28	*40	0,01	1,4	0,41	*58,6
Nitrat . . . . .	1,50	0,92	*61,3	0,01	0,6	0,57	*38
Anteil in % (H <sub>2</sub> O 4,3%)	100	36,4		1,05		58,3	

Auf die mit \* bezeichneten Werte beziehen sich die anschließend wiedergegebenen wesentlicheren Folgerungen.



Tabelle VII.

Verteilung des gebundenen Stickstoffs auf die Torfbestandteile des ammoniakierten Torfes.

Stickstoffform	Rohtorf % N	Holzsubstanz				Inkohlte Substanz	
		Cellulose		Lignin		% N	% Anteil
		% N	% Anteil	% N	% Anteil		
Gesamt-N <sub>2</sub> . . . . .	10,3	2,34	22,7	0,13	1,3	7,83	76
organisch gebunden .	3,85	0,88	22,6	0,06	1,56	2,92	75,9
anorganisch gebunden	6,45	1,48	23,0	0,07	1,08	4,90	76
Ammonium . . . . .	5,60	0,75	*13,4	0,08	1,4	4,77	*85,2
Nitrat . . . . .	0,85	0,73	*85,8	0,01	1,2	0,12	*14,1
Anteil in % . . . . .	100	38		1,08		61	

Auf die mit \* bezeichneten Werte beziehen sich die anschließend wiedergegebenen wesentlicheren Folgerungen.

Cellulose und inkohlte Substanz des oxydierten Torfes werden, mit kleinen Unterschieden, ihrem prozentualen Anteil entsprechend, mit Stickstoff beladen. Unterschiede sind nur bei den Werten für Ammoniumstickstoff und Nitratstickstoff zu bemerken, wo die Cellulose mehr Nitrat zeigt, während das Inkohlte umgekehrt mehr als Ammonium gebundenen aufweist. Es dürfte sich einerseits um die Reaktionsfähigkeit der Cellulose mit Salpetersäure handeln, andererseits um die Fähigkeit der Huminstoffe, unter diesen Bedingungen Nitrate zu reduzieren.

Hier sowohl wie beim ammoniakierten Torf ist die Möglichkeit zu erwägen, daß sich die verschiedenen Stoffe gegenseitig einhüllen, wie dies für das Holz mit Cellulose und Lignin in Betracht gezogen wird. Dadurch können die Reaktionen des einen oder andern Partners gehemmt sein und sich nicht im Verhältnis der jeweiligen Mengen abspielen.

Die zwei gleichen absoluten Werte für Nitrat- und Ammoniumstickstoff der ammoniakierten Cellulose lassen darauf schließen, daß dieser Stickstoff als Ammoniumnitrat vorhanden ist. Demnach ist kein organisch gebundenes Ammoniumsalz entstanden. Der andersartig gebundene Stickstoff, der übrigens gegenüber dem Gehalt vor der Ammoniakierung nicht ver-

mehrt ist, ist ursprünglich, wie früher erwähnt, in Form von Eiweiß vorhanden.

Betrachtet man den ammoniakierten inkohlten Teil des Torfes, so ist der weitaus überwiegende Teil des anorganischen Stickstoffs nun als organisches Ammoniumsalz gebunden. Die organischen Komponenten sind die schon vorher vorhandenen und die neugebildeten Huminsäuren und ihre Carboxyl- und Phenolgruppen. Es steht daher fest, daß die Behandlung mit Stickstoffdioxyd nicht nur nitrierend, sondern auch stark oxydierend wirkt.

Der neue organische Stickstoff dürfte als Nitro- und Nitrosogruppen entstanden sein, wie dies von *Fuchs* für die Huminsäuren vermutet wird.

Es ist wahrscheinlich, daß neben der Humatbildung auch eine Verkleinerung der Humusteilchen für die fast vollständige Wasserlöslichkeit des inkohlten Teils verantwortlich ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß vor allem die inkohlte Substanz eines Torfes von einem Stickstoffdioxyd-Luft-Gemisch oxydiert wird; es entstehen dabei saure Gruppen. Die Cellulose wird vorwiegend nitriert.

### 3. Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd

Zur Untersuchung der Veränderungen an den Humusstoffen sind solche Oxydationsmittel besser geeignet, die nicht durch Bildung von Rückständen oder Nebenprodukten stören. Dazu gehört vor allem Wasserstoffsuperoxyd.

Orientierende Versuche ergaben, daß Wasserstoffsuperoxyd verhältnismäßig heftig wirkt. Besonders wenn in der Wärme gearbeitet wird, oxydiert sich der Torf unter starkem Abbau.

#### *Vorversuche:*

1. 10 g lufttrockener entsprechend 8,7 g wasserfreiem Torf werden mit 25 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und 75 ccm Wasser 20 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Zur schnelleren Benetzung kann der Torf mit etwas Alkohol angefeuchtet werden. Die braun gewordene Lösung wird sofort heiß abfiltriert. Der Rückstand ist braun und wiegt getrocknet 4,16 g;

es sind daher 4,54 g in Lösung gegangen oder zu Kohlendioxyd oxydiert worden. Die Lösung wird mit Säure hellgelb, mit Lauge dunkelrotbraun, was auf wasserlösliche Humussäuren hinweist. Der Rückstand wird in Lauge beinahe ganz mit brauner Farbe gelöst und hinterläßt nur noch wenig weißliches Pulver.

2. Wird bei einer Konzentration von 6% Wasserstoffsperoxyd eine Stunde länger gekocht, so gehen 4,77 g in Lösung. Der Rückstand färbt Lauge nicht mehr sehr stark. Die Lösung gibt an Äther nichts ab.

3. 10 g lufttrockener Torf werden mit 100 ccm Wasser und anfänglich 25 ccm Wasserstoffsperoxyd unter Rückfluß drei Stunden lang gekocht. Während des Kochens werden jede halbe Stunde 10 ccm  $H_2O_2$  neu zugesetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird abfiltriert und der Rückstand, der jetzt hellgelb-graue Farbe hat, getrocknet. Er beträgt noch 2,45 g, also sind 6,25 g zu löslichen Substanzen und Gas oxydiert worden.

4. 10 g Torf, zwei Tage mit einer 10%igen Wasserstoffsperoxydlösung bei  $25^{\circ}$  stehen gelassen, läßt 2,27 g in Lösung gehen; aus der dunklen Lösung kann ein Teil der Substanz mit Alkohol ausgefällt werden. Diese Löslichkeitsverhältnisse weisen neben wasserlöslichen Fulvosäuren auf kolloid gelöste Huminsäure hin.

5. Wird vergleichsweise Scholler-Lignin in saurem Medium oxydiert, so ist unter ähnlichen Bedingungen die Wirkung nur mäßig. Behandelt man hingegen eine Aufschlemmung solchen Lignins in ammoniakalischem Wasser mit Wasserstoffsperoxyd, so löst sich ein guter Teil; das Gelöste fällt bei Zugabe von Salzsäure wieder aus und verhält sich daher wie eine richtige Huminsäure.

Der Abbau ist also sehr kräftig. Dabei ist in den Versuchen mit Torf zu berücksichtigen, daß die erreichte Wasserlöslichkeit bereits der oxydierten Substanz eigen ist, wie sie entsteht, und nicht erst ihren Ammonium- oder Alkalisalzen, wie bei den echten Huminsäuren. Beabsichtigt ist aber nur eine Oxydation zu sauren Gruppen, womöglich nur mit geringem Abbau des Kohlenstoffgerüsts und daher ohne Fähigkeit zur Lösung in Wasser.

Dagegen soll ein möglichst großer Anteil ausschließlich in Alkalien lösbar werden.

Für die folgenden Untersuchungen werden mildere Bedingungen gewählt. Die Oxydation geschieht bei Zimmertemperatur von 20° C. Für die Reihe der Versuche wird die Konzentration des Oxydationsmittels variiert; die Einwirkungsdauer bleibt dabei konstant.

Es interessiert, wie sich die Zahl der für die Acidität verantwortlichen carboxylischen und phenolischen Hydroxylgruppen mit fortschreitender Oxydation ändert. Die Elementarzusammensetzung, besonders der Sauerstoffgehalt, geben neben den Veränderungen der Wasser- und Alkalilöslichkeit weitere Angaben über das Verhalten des Torfs.

a) Der Verlauf der Reaktion zwischen Torf und Wasserstoffsuperoxyd.

Vom rohen Torf werden jeweils 10 g mit 10 ccm Wasser versetzt und damit zu einem Teig angerieben. Der lufttrockene Torf benetzt sich nur schwer. Dieser Teig wird soweit möglich fest in einen Erlenmeyerkolben gebracht und der Rest mit 30 ccm Wasser hineingespült. Dazu werden nun von fünf zu fünf ccm steigende Mengen 30prozentiges, reines, neutrales Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben. Nachher wird soweit Wasser nachgefüllt, daß sich in jedem Kolben genau 100 ccm Flüssigkeit befinden, wodurch die Wasserstoffsuperoxyd-Konzentration festgelegt ist. Die Gefäße werden nun unter häufigem Schütteln 64 Stunden in Zimmerwärme stehen gelassen.

Die Reaktion setzt bald unter Entwicklung von Gasbläschen ein, wird aber nie heftig. Auch findet keine merkliche Erwärmung statt.

Nach 64 Stunden, in denen, außer einer langsamen Gasentwicklung, äußerlich infolge der dunklen Farbe der Suspension keine Veränderung wahrgenommen werden kann, wird die Lösung auf der Glasnutsche vom Rückstand abfiltriert. Inklusive Waschwasser werden alle Filtrate auf ein einheitliches Volumen aufgefüllt. Der erhaltene oxydierte Torf wird zuerst im Trocken-

schrank bei 80°C und dann im Exsikkator über Schwefelsäure scharf getrocknet.

Die Lösungen zeigen mit steigender Konzentration an Oxydationsmitteln zunehmende braunrote Färbung. Die nur mit Wasser angesetzte Probe ist leicht gelb. Mit Lauge dunkeln alle wesentlich nach, ein spezifisches Merkmal aller Fulvosäuren.

In Tabelle VIII sind die prozentualen Anteile des trockenen Rückstandes und des Gelösten zusammengestellt. Für die letzte Kolonne sei nochmals daran erinnert, daß 10 g Torf 1,30 g Wasser und 0,70 g Asche enthalten, also 8,00 g organische Substanz.

Ein Vergleich zeigt, daß mit zunehmender Konzentration an Wasserstoffsuperoxyd auch die abgebauten, daher wasserlöslichen und gasförmigen Stoffe zunehmen. In allen Filtraten ist noch Wasserstoffsuperoxyd vorhanden.

Tabelle VIII.

Abbau des Torfes bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Konzentration	trockener Rückstand		wasserlösliche und gas- förmige Abbauprodukte	
	%	g	g	% , berechnet auf den Gehalt an organischer Substanz
0	8,7	100	0	0
3,3	8,47	97,3	0,23	2,9
6	8,31	95,5	0,39	4,9
8,18	8,17	93,9	0,53	6,7
10	8,01	92,0	0,69	8,7
11,53	7,72	88,8	0,98	12,3
12,87	7,56	86,9	1,14	14,2
16,7	7,10	81,6	1,60	20
20	6,75	77,6	1,95	24,4
23,1	6,60	75,8	2,10	26,2

Im festen oxydierten Torf sind jetzt nur noch die an wasserunlösliche Körper gebundenen sauren Gruppen vorhanden. Wieviele von ihnen zu Huminsäuren oder Huminen gehören, zeigt die Bestimmung der Acidität und der Alkalilöslichkeit.

Die Bestimmung der Totalacidität wird ausgeführt, wie sie im Abschnitt IIIa beschrieben ist.

Die Totalacidität, die die Summe der Carboxyl- und Phenolgruppen darstellt, nimmt bei der Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd anfänglich schnell zu. Sie zeigt aber bald ein Maximum bei 11% Konzentration des Oxydationsmittels, um nachher wieder langsam zu sinken. Die Totalacidität nähert sich mit ihrem höchsten Wert derjenigen einer reinen, natürlichen Huminsäure, die je nach Herkunft 8 bis 8,8 ccm n-KOH/g bindet.

Wenn man berücksichtigt, daß ein kleinerer Teil des oxydierten Torfes mit Ammoniak noch nicht löslich (wie später beschrieben), also durchschnittlich weniger sauer ist, so kann gesagt werden, daß der Hauptteil der Humine auf die Stufe einer Huminsäure aufoxydiert wurde.

b) Totalacidität des mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierten Torfes.

Tabelle IX.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Konzentration %	Bindung von ccm n-KOH/g bezogen auf organische Substanz	ccm n-KOH gebunden durch die festen Oxydations- produkte aus 10 g Torf
0	5,93	47,4
3,3	6,82	53,0
6	6,79	51,6
8,18	7,03	52,5
10	7,22	52,8
11,53	7,18	49,0
12,87	7,18	48,7
16,7	6,59	42,4
20	7,14	43,7
23,1	7,10	41,8

Vergleicht man untereinander die ccm Kalilauge, die die gesamte Ausbeute an festen Stoffen aus 10 g Rohrtorf zu binden vermag, so ist nach einer leichten Zunahme eine stärkere Abnahme zu bemerken. Durch eine stärkere Oxydation als der niedersten Versuchskonzentration entspricht, würden also keine Säuregruppen gewonnen, da der Abbau zu wasserlöslichen Humussäuren (vor allem Fulvosäuren) schneller vor sich geht als die Gruppenbildung am zurückbleibenden Produkt. Der Zuwachs ist schon mit niederen Konzentrationen des Oxydationsmittels erreichbar.

c) Phenol- und Carboxylacidität der oxydierten Torfe.

Es wird untersucht, wie sich die Zunahme der Totalacidität auf die Carboxyl- und Phenolacidität verteilt. Die Untersuchungsmethoden sind im Abschnitt IIIa und IIIb beschrieben.

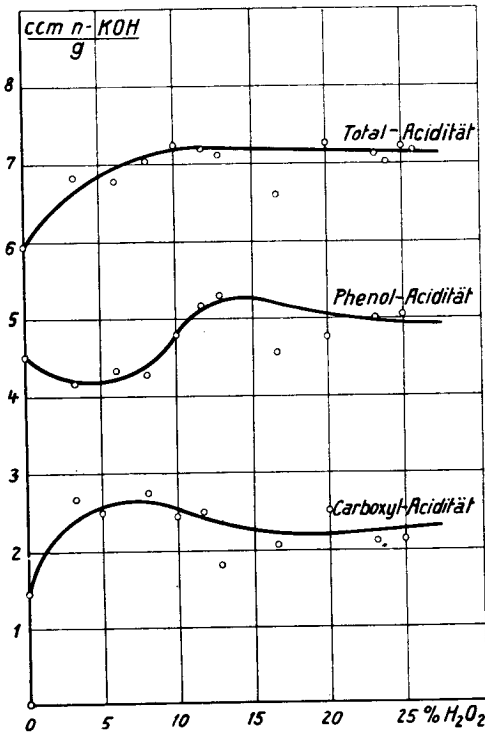


Fig. 2. Grad der Oxydation

Tabelle X und der Kurvenverlauf in Figur 2 zeigen, daß im vorliegenden Rohtorf die Zahl der Phenolgruppen diejenige der Carboxylgruppen um das dreifache übertrifft, während bei den behandelten Proben dieses Verhältnis auf etwa 1:2 oder wenig darunter sinkt. Wesentliche Änderungen dieser Beziehung sind also nicht eingetreten; nur die absolute Anzahl der Gruppen ist gestiegen.

Tabelle X.

Phenol- und Carboxylaciditäten eines mit Wasserstoffsperoxyd oxydierten Torfes.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Konzentration %	Carboxylacidität ccm n-KOH/g	Phenolacidität ccm n-KOH/g
0	1,45	4,48
3,33	2,66	4,16
6	2,47	4,32
8,18	2,75	4,26
10	2,43	4,78
11,53	1,85	5,33
12,87	1,80	5,30
16,7	2,05	4,54
20	2,50	4,74
23,1	2,09	4,99
25	2,13	5,06

Alle Werte sind auf organische Substanz bezogen.

Die Zahl der Carboxylgruppen nimmt sofort um etwa das Doppelte gegenüber dem Rohrtorf zu und hat damit schon ihr Maximum erreicht. Sie sinkt bald wieder langsam ab. Die Phenolgruppen wachsen erst bei mittleren Konzentrationen an. Zwischen 20 und 25% Wasserstoffsperoxyd ändern sich weder Zahl noch Art der Gruppen, wenn auch der Abbau der Moleküle weiter geht.

Da die Werte ziemlich streuen, zeigen die Kurven keine klare Regelmäßigkeit. Die vielen, wenig verschiedenen Stoffe, aus denen der Torf besteht, verhindern sie. Es kann vorkommen, daß eine Stoffklasse, die eben noch unlöslich war, bei wenig veränderten Bedingungen nun wasserlöslich wird, sei es durch einige neue Gruppen oder kleineres Teilchengewicht. Gleichzeitig entziehen sich auch die vielen anderen dazu gehörenden Gruppen dem nachher analysierten Rückstand. Auch können Carboxylgruppen durch Abspaltung als Kohlendioxyd verloren gehen.

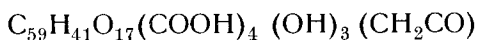
Den Anteil der sauren Gruppen am Gesamtgewicht des Torfes zeigt die folgende Zusammenstellung:

	Wasserstoffsperoxyd-Konzentration		
	0 %	3,33%	10 %
Anteil des Sauerstoffs der sauren Gruppen am Sauerstoff des Torfes . . . . .	35 %	44,6%	43,4%
Anteil der sauren Gruppen am Gesamtgewicht, bezogen auf organ. Substanz	14,1%	19,0%	19,1%



Der in Carboxyl- und Phenolgruppen gebundene Sauerstoff umfaßt im Rohtorf 35% des Gesamtgehaltes. Dieser Anteil steigt beim oxydierten Torf auf beinahe 45%. Der auf die sauren Gruppen entfallende Teil am Gesamtgewicht nimmt im gleichen Maßstabe zu.

Werden diese Werte mit denen verglichen, die *Fuchs*<sup>12)</sup> für eine von ihm untersuchte Huminsäure erhalten hat, so zeigt sich wieder, daß das maximal oxydierte Produkt eine gleiche Zusammensetzung wie Huminsäuren aufweist. Die für eine Säure der ungefähren Formel



berechneten Zahlen betragen für den Sauerstoffanteil 41,4% und für den Gruppenanteil 21,1%.

Es besteht nun die Möglichkeit, im Hinblick auf eine Verwendung als Dünger huminsäure Salze herzustellen, wofür als Kationen vor allem Ammoniak und Kalium in Frage kämen. Für die Bindung von Ammoniak würde das Überleiten in etwas feuchtem Zustande genügen. Der entstehende oxydierte, ammoniakierte Torf hätte dann einen Gehalt von 10% Ammoniak beziehungsweise 8,3% Stickstoff. Dieser Wert ist berechnet aus der Totalacidität und betrifft nur den von sauren Gruppen gebundenen Ammoniak, bezogen auf aschenhaltige Substanz. Dazu käme noch der bereits darin enthaltene Stickstoff, sowie der in unbekannter, nicht abspaltbarer Form eintretende.

- d) Die Elementarzusammensetzung oxydierter Torfe. Änderung im Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Asche.

Tabelle XI.

Element	% Wasserstoffsperoxyd			
	0	3,33	10	11,53
% C	51,74	51,05	50,79	51,07
Abnahme	—	0,69	0,95	0,67
% H	5,46	5,19	5,21	5,32
Abnahme	—	0,27	0,25	0,14
% O + N	33,84	35,07	35,64	35,54
Zunahme	—	1,23	1,80	1,70
% Asche	8,96	8,69	8,36	8,07
Abnahme	—	0,27	0,60	0,89

<sup>12)</sup> W. *Fuchs*, Die Chemie der Kohle, Berlin 1931.

Die Elementaranalysen wurden von einigen anhand der Kurven ausgesuchten Proben der oxydierten Torfe gemacht.

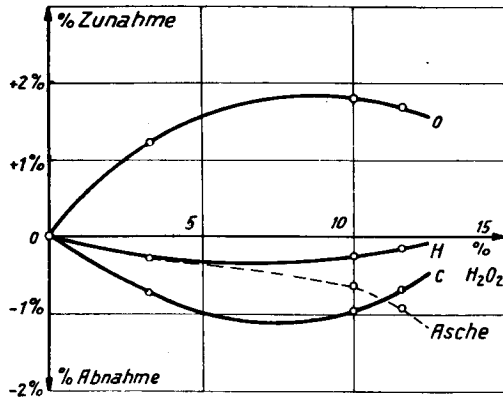


Fig. 3. Zu- resp. Abnahme von C, O, H und Asche

Die oxydierende Behandlung bewirkt eine Abnahme der prozentualen Werte von Kohlenstoff und Wasserstoff und eine Zunahme derjenigen von Sauerstoff. Der Aschengehalt sinkt. Die eintretenden Minima und Maxima fallen ungefähr mit dem höchsten Punkt der Totalacidität zusammen. Die Zunahme des Sauerstoffs stellt sich als Vermehrung saurer Gruppen dar.

e) Die Löslichkeit oxydierter Torfe in wässrigem Ammoniak.

Von ausgesuchten Proben des oxydierten Torfes wird die Löslichkeit in 2prozentiger wässriger Lösung von Ammoniak bestimmt.

0,5 g der Probe werden in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 25 cm der Lösung versetzt, gut gemischt und mit einem Kork bedeckt vier Stunden in einen Wärmeschrank von 70° C gestellt. Nachher werden die Kölbchen weitere 60 Stunden unter zeitweisem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Die Trennung der festen von den flüssigen Anteilen geschieht, weil Filtrieren aussichtslos ist, in einer kleinen Zentrifuge mit

4000 Umdrehungen pro Minute. Die klare Lösung kann vom Rückstand bequem abgossen werden. Der kuchenartige Rückstand wird nochmals mit frischer Ammoniaklösung versetzt, aufgerührt und vier Stunden stehen gelassen. Die nur noch schwach braune Lösung wird auf gleiche Weise abgetrennt.

Die vereinigten schwarzen Auszüge werden auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Dabei verflüchtigt sich das überschüssige Ammoniak. Die Konzentration kann wegen Schaumentwicklung nicht im siedenden Zustand geschehen. Deshalb wird das Wasser nur verdunstet und durch Überleiten von Luft über die Oberfläche dieser Vorgang beschleunigt. Nach Fertigtrocknung im Vakuum wird gewogen.

Die trockenen Extrakte stellen die Ammoniumsalze der Humussäuren dar. Auch der Rückstand, die sog. Restkohle, hat Ammoniak gebunden. Bei Zugabe von Säure fallen nicht mehr alle gelösten Humusstoffe aus. Da vorher in Säure nichts von der oxydierten Substanz löslich war, müssen sich während der Ammoniakbehandlung weitere Reaktionen abgespielt haben. Es kommt der weiter vorn erwähnte Einfluß von Hydroxylionen in Frage.

Die Messung als freie Säuren ist daher ungenau. Für den Vergleich der Löslichkeiten werden die Ammoniumhumate verwendet.

Tabelle XII.

In wässrigem Ammoniak lösliche Bestandteile von oxydierten Torfen.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentration %	Gelöstes Ammoniumhumat in % des oxydierten Torfes
0	26,4
3,33	52,2
8,18	59,9
10	55,0
11,53	62,7
12,87	54,9
16,7	53,1
20	56,5

Mit Berücksichtigung des Aschengehaltes von 8% und des Ammoniakgehaltes der Humate ist der oxydierte Torf zu höchstens 63% in wässrigem Ammoniak löslich.

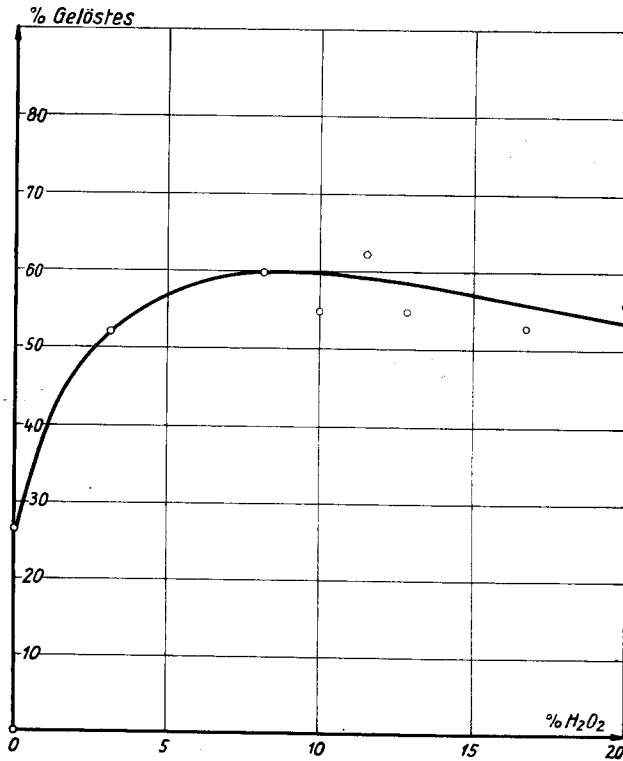


Fig. 4. Löslichkeit des oxydierten Torfes in Ammoniak

Die Kurven für die Totalacidität und die Löslichkeit des oxydierten Torfes in Ammoniak verlaufen völlig gleich. Sie zeigen ihr Maximum an derselben Stelle. Die Löslichkeit eines Alkali- oder Ammoniumsalzes von Humusstoffen im engeren Sinn ist direkt abhängig von deren Acidität, dem Gehalt an sauren Gruppen. Für das einzelne Teilchen ist zur Lösung als Ammoniumhumat ein bestimmter Schwellenwert dieser Acidität nötig.

f) Untersuchung der bei der Oxydation von Torf gelösten Anteile.

Oxydative Einwirkungen auf Humusstoffe machen immer einen kleineren oder größeren Anteil davon direkt wasserlöslich. Diese Stoffe, natürlich erst recht saueren Charakters, werden Fulvosäuren, auch Humalsäuren genannt<sup>12)</sup>. Sie haben braunrote Farbe, die mit Lauge in dunklere Nuancen umschlägt. Das weist noch auf die Verwandtschaft mit Huminsäuren hin.

Die gesamte Acidität im Wasserstoffsperoxyd enthaltenden Filtrat vom oxydierten Torf wurde bestimmt durch Zugabe von Natronlauge und Rücktitration auf einen Indikator von pH ca. 9. Da Phenolphthalein infolge brauner Farbe der Lösung nicht brauchbar ist, wurde Thymolphthalein verwendet, dessen Umschlag farblos-blau besser gesehen werden kann.

Tabelle XIII.

Titration der bei der Oxydation von Torf entstandenen wasserlöslichen Bestandteile.

% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ccm n-KOH pro Gelöstes aus 10 g Torf	ccm n-KOH/g gelöste Säuren
0	0,19	—
3,33	2,8	12,2
6	4,8	12,3
8,18	7,85	14,8
10	10,89	15,8
11,53	13,9	14,2
12,87	13,8	12,1
16,7	16,6	10,4
20	23,2	11,95
23,1	29,7	14,15

Parallel zur Zunahme der durch die Oxydation löslich gewordenen Mengen steigt auch ihr Verbrauch an Lauge, so daß die spezifische Acidität der Säuren gleich bleibt. Der Laugeverbrauch für 1 g der löslichen Säuren zeigt denn auch nur geringe Abweichungen. Die Stoffe weisen eine ziemlich hohe Acidität auf und können nicht mehr viel saurer werden. Zum Vergleich des Verbrauches von n-Kalilauge pro g Substanz seien drei Werte von definierten Säuren angegeben:

Oxalsäure:	22,2 ccm n-KOH/g
Essigsäure:	16,6 ccm n-KOH/g
Ameisensäure:	21,7 ccm n-KOH/g

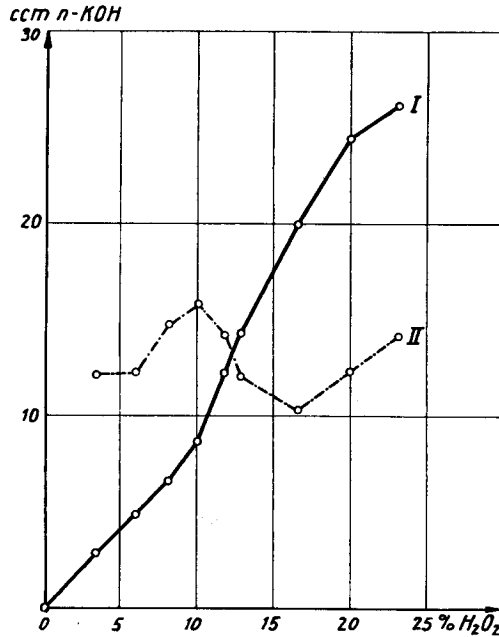


Fig. 5. Acidität der wasserlöslichen Säuren  
 Kurve I: Alkaliverbrauch der wasserlöslichen Säuren aus 10 g Torf  
 Kurve II: Alkaliverbrauch von 1 g wasserlöslicher Säuren

*Isolierung einzelner Stoffe.*

Zur genauen Ermittlung des während der Oxydation abgespaltenen Kohlendioxyds wird ein Versuchsgefäß mit einem Kaliapparat zur Absorption des Kohlendioxyds mit Kalilauge und einer Einrichtung zum Durchspülen der Apparatur mit Stickstoff verbunden. Die Konzentration des Wasserstoffsuroxyds beträgt 11,53%, desgleichen im folgenden Ansatz. Die Messung ergibt aus 10 g Rohrtorf, entsprechend 7,92 g organischer Substanz, eine Kohlendioxydentwicklung von 0,290 g = 3,7%

In einem weiteren Ansatz werden 100 g Torf mit der erwähnten günstigsten Mischung von Wasserstoffsuroxyd und Wasser,

im ganzen 750 ccm, aufgeschlämmt und entsprechend reagieren gelassen. Die rotbraune Oxydationslösung wird vom Rückstand abgesaugt. Sie enthält noch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd und kann daher nicht ohne weiteres und ohne Zerstörung der gelösten Säuren erhitzt oder konzentriert werden.

Zur Aufarbeitung wird in einen aliquoten Teil Schwefeldioxyd eingeleitet und gekühlt. Das Oxydationsmittel wird reduziert. Wenn die Prüfung darauf negativ ausfällt, wird das Einleiten beendet. Die vorher dunkle Lösung ist heller geworden. Sie kann mittels Durchleiten von Luft bei leichter Wärme von 50 bis 60° vom restlichen Schwefeldioxyd befreit werden. Dann wird mit Soda leicht alkalisch gemacht, um die Lösung ohne Verlust von flüchtigen Säuren eindampfen zu können. Das Konzentrat wird angesäuert und mit Äther ausgezogen.

Die nach Trocknung vom Äther befreite Substanz ist eine braune, stechend riechende Flüssigkeit. Sie beträgt 1,35 g. Die Destillation in einem kleinen Kölbchen zeigt, daß ein einziges Destillat übergeht, dessen Siedepunkt bei 99 bis 101° C liegt. Es gibt alle Reaktionen der Ameisensäure.

Zurück bleiben etwas braune Schmiere und am Kolbenhals einige Kriställchen. Diese schmelzen bei 170 bis 172° und werden nicht mehr weiter untersucht. Der Rückstand beträgt noch 0,17 g.

Aus einem weiteren Teil der mit Schwefeldioxyd behandelten Lösung werden die sich darin befindlichen niederen freien Säuren mit Wasserdampf herausdestilliert. Die Gruppenprüfung mit Bariumchlorid und Silbernitrat weist nur auf Essigsäure und Ameisensäure hin. Das Destillat zeigt bei der Titration einen Verbrauch von 11,1 ccm n-NaOH auf 10 g Rohtorf berechnet. In dieser Lösung kann die Ameisensäure direkt bestimmt werden. Das Formiat wird mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung nach *Lieben*<sup>13)</sup> titriert. Die Analyse ergibt 0,33 g Ameisensäure.

Zur Prüfung auf Essigsäure wird ein Teil der titrierten Formiatlösung eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit Kalium-

---

<sup>13)</sup> *Treadwell*, Lehrbuch, Bd. II, 535.

bichromat und Schwefelsäure in der Wärme behandelt und dadurch die Ameisensäure zerstört. Der Rest wird mit Wasser destilliert, wodurch anwesende Essigsäure übergeht. Das Destillat enthält, mit der Lanthanreaktion geprüft, nur Spuren Essigsäure.

Der größte Teil der durch die Oxydation gelösten Substanzen bleibt in den Rückständen der Wasserdampfdestillation. Sie sind, unverändert, kaum isolierbar. Sie können weder destilliert, ausgeäthert, kristallisiert noch in andern Lösungsmitteln gelöst werden. Beim Eindampfen der Flüssigkeit wird ein salzartiger Rückstand erhalten. Auf 8,7 g Trockentorf gibt es davon 1,21 g.

Auf diese Weise wird von der Oxydation folgendes Bild erhalten:

Trockener Torf	8,70 g
oxydierter Torf, fest	6,94 g
Abbauprodukte	1,76 g

Diese wasserlöslichen und gasförmigen Abbaustoffe bestehen aus:

Kohlendioxyd	0,29 g	
Ameisensäure	0,33 g	
Nicht flüchtigen Substanzen	1,21 g	1,83 g

Es können aus diesen Resultaten keine ins Einzelne gehenden Aufschlüsse erhalten werden. Es sind in der Oxydationslösung einerseits wenig abgebaute, ziemlich hochmolekulare Fulvosäuren, anderseits maximal oxydierte Anteile wie Ameisensäure und Kohlendioxyd vorhanden. Mittelgroße Moleküle scheinen nur vorübergehend aufzutreten.

Die Natur der erhaltenen Oxydationsprodukte scheint hauptsächlich vom Oxydationspotential der angewendeten Oxydationsmittel abzuhängen. Wie *Bailey*<sup>14)</sup> auch bei Lignin feststellte, ergeben Wasserstoffsperoxyd, wie auch Kaliumpermanganat und Chromtrioxyd entweder praktisch unverändertes Ausgangsmaterial oder dann Produkte einer vollständigen

<sup>14)</sup> *A. J. Bailey*, Paper Trade J. 111, 27, 86 (1940).



gen Oxydation wie Kohlendioxyd und Oxalsäure. Wird ein niederes Oxydationspotential, wie zum Beispiel Nitrobenzol, in Anwendung gebracht, so werden Vanillin und Phenole erhalten.

Gleichartig verhalten sich die Huminsäuren. Hier sind die letzte noch verhältnismäßig stabile Stufe die Fulvosäuren, im Unterschied zu den Huminsäuren also lediglich wasserlösliche Produkte. Zwischenglieder bis zum vollständigen Abbau können ebenfalls nicht isoliert werden. Bei mäßiger Oxydation mit Nitrobenzol werden ebenfalls Vanillin und vor allem verwandte Stoffe erhalten, jedoch in geringerer Menge<sup>15)</sup>.

---

<sup>15)</sup> H. Stach, Brennstoffchemie 22, 170 (1941).

## V. Zusammenfassung

1. An Hand der Literatur wird eine Übersicht über die Eigenschaften und die vorzugsweise gemäßigte Oxydation von Humusstoffen gegeben.

2. Die Methoden zur Bestimmung der Aciditäten von Humusstoffen werden erwähnt und die ausgeführten Analysen genauer beschrieben.

3. Der Torf wird analytisch charakterisiert.

4. Aus dem rohen Torf wird die Cellulose durch Verzuckerung entfernt und sein Gehalt an Lignin und Bitumen bestimmt.

5. Rohtorf, cellulosefreier Torf und Lignin werden mit Stickstoffdioxid behandelt. Das entstehende Produkt bindet gasförmiges Ammoniak. Die erhaltenen Präparate werden auf ihre Löslichkeit in Wasser oder wässrigem Ammoniak, die erhaltenen Lösungen und Rückstände auf ihren Gehalt an verschiedenartig gebundenem Stickstoff untersucht und diese miteinander verglichen.

Der größte Teil des durch die Oxydation mit Stickstoffdioxid in den Torf eingetretenen Stickstoffs ist oxydisch gebunden.

Im nachher ammoniakierten Torf sind 84% des Totalstickstoffs wasserlöslich. Darunter befinden sich fast aller Ammonium- und Nitratstickstoff und rund zwei Drittel des organisch gebundenen. Knapp ein Fünftel des Totalstickstoffs im Extrakt ist als Ammoniumnitrat vorhanden.

Stickstoffdioxid oxydiert vor allem die inkohlte Substanz. Es entstehen saure Gruppen, die nach der Ammoniakierung 85% des vorwiegend als Ammoniumion gebundenen Stickstoffs binden und die dadurch die Wasserlöslichkeit bedingen.

Eine Entfernung der Cellulose auf beschriebene Art bietet keine Vorteile.

6. Der rohe Torf wurde mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Ein Teil wird zu wasserlöslichen Substanzen abgebaut, der zu-

rückbleibende, feste Teil weist vermehrte saure Eigenschaften auf. Eine kleine Menge geht als Kohlendioxyd weg.

Menge der wasserlöslichen Substanzen, Total-, Carboxyl- und Phenolacidität des Rückstandes sind bei gleicher Temperatur Funktionen der Oxydationsmittelkonzentration. Das Maximum der Aciditäten wird schon bei niederen Konzentrationen erreicht, der Abbau geht hingegen gleichmäßig weiter.

Die Löslichkeit in wässriger Ammoniaklösung geht ungefähr parallel zur Totalacidität und dem aus der Elementarzusammensetzung ermittelten Sauerstoffgehalt. Sie steigt von 26 auf 63%, so daß, nach Abzug der Asche, des Bitumens und anderer unlöslicher Torfbestandteile, fast alle Humusstoffe im engeren Sinne als Huminsäuren löslich geworden sind.

Die Phenolacidität beträgt das zwei- bis dreifache der Carboxylacidität; letztere wird durch die Oxydation schneller gesteigert. Die Totalacidität der organischen Substanz nähert sich derjenigen einer reinen Huminsäure.

Wasserlöslich gewordene Stoffe haben stark sauren Charakter. Sie bestehen zum größten Teil aus höhermolekularen Fulvosäuren. Von niederen Säuren wurde Ameisensäure isoliert.

7. Die Wirkung von verschiedenen Oxydationsmitteln mit unterschiedlichem Potential wird erörtert.

## **Lebenslauf**

Ich wurde am 31. August 1917 in Wattwil geboren und besuchte dort Primar- und Sekundarschule. Dann trat ich in die Kantonsschule St. Gallen über, wo ich im Herbst 1936 die Maturitätsprüfung Typus C bestand. Im Folgenden schrieb ich mich während 7 Semestern an der Abteilung für Chemie der E. T. H. ein und erwarb dort im Mai 1940 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Im Herbst 1940 begann ich als Fachhörer die vorliegende Arbeit am Technisch-Chemischen Laboratorium bei Herrn Prof. Dr. A. Guyer.