

# Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

**k. b. Akademie der Wissenschaften**

zu München.

Band IX. Jahrgang 1879.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1879.

In Commission bei G. Franz.

Herr A. Vogel spricht:

„Ueber Absorptionsfähigkeit der Humussubstanzen.“

Unter Absorptionsfähigkeit der Ackererde versteht man, wie bekannt, im Allgemeinen die Eigenschaft des Bodens, gelöste Stoffe sehr verschiedener Art, vorzüglich aber unorganische Substanzen, unter denselben eine grosse Reihe von Pflanzennährstoffen, z. B. die Bestandtheile der Jauche, in sich niederzuschlagen und aufzunehmen, so dass die durchfiltrirte Flüssigkeit bedeutend ärmer an diesen gelösten Stoffen aus der Erde wieder austritt.

Das Absorptionsvermögen des Bodens spielt in der Ernährung der Pflanze eine sehr wichtige Rolle, eine noch wichtigere in der praktischen Entwicklung der Liebig'schen Mineraltheorie. Ohne Berücksichtigung dieses Naturgesetzes hatte die Mineraltheorie, wie man weiss, lange Jahre mit den auffallendsten Misserfolgen in der praktischen Landwirtschaft zu kämpfen, obgleich die theoretische Richtigkeit der einzelnen Sätze schon längst ganz unzweifelhaft dastand.

Eine grosse Versuchsreihe über das Absorptionsvermögen der Ackerkrume ist von dem englischen Chemiker Way ausgeführt worden, ohne jedoch, wenigstens meines Wissens, die Bedeutung dieses Naturgesetzes für die Pflanzenernährung zu berücksichtigen.

Diess war Liebig vorbehalten, er war in Deutschland der Erste, welcher die Wichtigkeit der Way'schen Arbeiten

für die Theorie der Pflanzenernährung im Boden und speziell der Düngung erkannte.

Nachdem nun die ungewöhnliche Bedeutung der Bodenabsorption auch für die praktische Landwirthschaft darge-  
gethan worden, war man von den verschiedensten Seiten eifrig bemüht, dieses Naturgesetz als ein längst bekanntes hinzustellen, ja man ist in Bezug auf die Entdeckung der Absorption der Ackererde noch viel weiter, auf das Alterthum zurückgegangen, nämlich auf Aristoteles. Ich verweise in dieser Hinsicht auf meine akademische Festrede vom Jahre 1869, woselbst ich nach der Aufklärung des Hrn. Collega v. Prantl — eines genauen Kenners des Aristoteles — gezeigt habe, dass die angeführten Stellen sich keineswegs in dem unterlegten Sinne deuten lassen.

Durch zahlreiche Untersuchungen ist Liebig zu dem Schlusse gelangt, dass die Absorptionserscheinungen des Bodens nach zwei Seiten hin Erklärung finden und zwar als chemischer und dann als physikalischer oder mechanischer Vorgang. Way hatte die Bodenabsorption nur als chemischen Vorgang, als chemische Reaktion zwischen Erde und Lösung aufgefasst.

Der Gedanke durfte indess naheliegen, der Annahme einer mechanischen Absorption neben der chemischen Raum zu geben, kennen wir ja doch schon längst eine, wie es schien, hiemit nahe verwandte Thatsache, nämlich die Aufnahme gelöster organischer Pigmente durch poröse Körper, namentlich durch Kohle. Es hat sich in der Folge gezeigt, dass diese beiden Vorgänge nicht identificirbar sind, obgleich man solches mit Liebig für sehr wahrscheinlich halten konnte.

Frisch ausgeglühte Holzkohle, in gröblichem Pulver angewendet, hat bekanntlich die Eigenschaft, aus Flüssigkeiten verschiedene Stoffe aufzunehmen, wodurch sie Farbe, Geruch und Geschmack verlieren. Diese Beobachtung ist, wie angenommen werden darf, zuerst von Lowitz in Petersburg

veröffentlicht worden. Man fand in der Folge, dass die thierische Kohle in dieser Beziehung der vegetabilischen Kohle vorzuziehen sey und glaubte demnach, dass der Stickstoff hier thätig mitwirke. Besonders brauchbar zum Entfärben der Flüssigkeiten zeigte sich diejenige Kohle, welche bei Bereitung des Blutlaugensalzes durch Glühen animalischer Substanzen mit Kali gewonnen wird. Durch eine Reihe späterer Versuche ist dargethan worden, dass der Stickstoffgehalt der Kohle an der Entfärbungsfähigkeit keinen Antheil habe, sondern dass die fremden theils erdigen Stoffe, welche in der animalischen Substanz enthalten oder denselben beigemischt sind, der zu bildenden Kohle mehr Porosität ertheilen und sie dadurch geeigneter machen, organische Materien aufzunehmen, was mit der mehr compacten, zum Theil verglasten thierischen Kohle in dem Grade nicht stattfinden kann. Von der Knochenkohle dürfte in dieser Beziehung eigentlich ganz abgesehen werden, da diese streng genommen gar nicht mehr als Kohle bezeichnet werden kann. Sie enthält mitunter 80 bis 90 pCt. Asche, wenn sie nicht mit Salzsäure ausgekocht worden.

Wenn man eine durch Kali neutralisirte Indigolösung, ein Fernambuk- oder Blauholzdecoct mit thierischer Kohle aufkocht, so werden diese gefärbten Lösungen gänzlich entfärbt. Dabei aber tritt nicht eine Zerstörung der Farbstoffe ein, sondern dieselben haben nur eine in Wasser unlösliche Verbindung mit Kohle eingegangen. Behandelt man nämlich die Kohle mit Kalilauge, so werden die Pigmente aus der Kohle abgeschieden und kommen durch die Einwirkung des Kali's allerdings in etwas verändertem Zustande wieder zum Vorschein.

Eine sehr poröse und zugleich fast aschenfreie Kohle wird am einfachsten erhalten, wenn man eine russende Petroleumlampe gegen eine mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale schlagen lässt und den gesammelten Russ in verschlossenen Tiegel längere Zeit zur Rothgluth erhitzt.

Die bisherigen Versuche, mit diesem Kohlenpräparate — zur Entfärbung gelöster organischer Pigmente in hohem Grade geeignet — haben gezeigt, dass dasselbe, da hier jede chemische Wirkung vollkommen ausgeschlossen, zur Fixirung von Alkalien, alkalischen Erden und Salzen durchaus nicht befähigt sei.

Es schien mir von Interesse, diese Versuche auf die künstliche Humussubstanz, wie man solche bekanntlich durch Behandeln von Zucker mit Salzsäure erhält, auszudehnen. Im Laboratorium der landwirthschaftlichen Abtheilung der kgl. technischen Hochschule in München ist von Herrn Dr. Wein — seit Jahren Leiter der Versuchsstation dieser Anstalt — eine grössere Menge dieser Humussubstanz nach dem genannten Verfahren dargestellt worden. Aus 100 Pfd. reinsten weissen Colonialzuckers erhielt man 22 Pfd. Humus. Das Präparat stellt ein schwarzbraunes äusserst lockeres Pulver dar, der Aschengehalt beträgt kaum  $\frac{1}{10}$  pCt. Schüttelt man mit dieser Humussubstanz nur ganz kurze Zeit eine ungeachtet starker Verdünnung doch tiefgefärbte Fuchsinlösung, ohne zu kochen, so erhält man ein vollkommen wasserhelles Filtrat. Nachdem die entfärbte Flüssigkeit abgelaufen, wird das Filtrum, auf welchem sich die Humussubstanz nebst dem absorbirten Farbstoff befindet, mit starkem Alkohol in der Kälte übergossen. Die vom Filtrum abgelafene Flüssigkeit zeigt sich fast ebenso tief gefärbt als die ursprüngliche Fuchsinlösung.

Dieser Versuch dient zum augenscheinlichen Beweise, dass hier nur mechanische, keineswegs aber chemische Wirkung eintritt, indem durch einfach mechanische Lösung mit Alkohol die ursprüngliche Farbe wieder gewonnen werden kann, ohne dass man die Anwendung erwärmter Kalilauge nöthig hätte, welche doch immerhin eine chemische Aktion in sich schliesst, wodurch selbstverständlich die Färbung des Pigmentes bedeutend verändert erscheint. Als Vor-

lesungsversuch, um die Absorptionsfähigkeit der Kohle für Pigmente anschaulich zu machen, empfiehlt sich dieses einfache Experiment vor anderen.

Das Verhalten der Humussubstanz auf kaustische Alkalien und Ammoniak dürfte insofern wohl als ein chemischer, nicht mechanischer Vorgang betrachtet werden, als den Alkalien gegenüber diese Substanzen als Säuren wirken und mit denselben chemische Verbindungen eingehen. Dagegen haben meine zahlreichen Versuche, diese Humussubstanz zur Absorption von Neutralsalzen, Säuren u. s. w. zu verwenden, nur negative Resultate ergeben. Das einzige Beispiel einer allerdings nur sehr geringen Absorption ergab verdünnte Schwefelsäure. Dieselbe war auf Natronlauge mit grösster Sorgfalt eingestellt, so dass 10 C.C. Schwefelsäure ganz genau 10 C.C. Natronlauge entsprachen.

100 C.C. dieser verdünnten Schwefelsäure mit Humussubstanz, in einer verschlossenen Flasche geschüttelt, verbrauchten nach einigen Tagen abfiltrirt 98,93 C.C. Natronlauge statt 100 C.C. Ob diese geringe Differenz im Verbräuche der Natronlauge in der That auf einer Absorption der Humussubstanz für Schwefelsäure beruhe oder im Bereiche des Versuchsfehlers liege, muss vorläufig unentschieden bleiben, obgleich bei mehreren mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Versuchen wiederholt sich übereinstimmende Resultate ergaben.

Braun gefärbte Jauche wurde durch Schütteln mit dieser Humussubstanz vollkommen entfärbt, ohne dass jedoch bisher wenigstens auch nur eine einigermassen erhebliche Absorption von Pflanzennährsalzen beobachtet werden konnte, deren Absorption doch vorzugsweise von landwirthschaftlicher Bedeutung wäre.

Nach meinem Dafürhalten liegt hierin ein weiterer Beweis, dass das Entfärben organischer Pigmente durch Kohle und poröse Körper überhaupt keineswegs identisch sei mit

der Absorption unorganischer Nährsalze durch die Ackerkrume. Zugleich dürfte hiedurch die vorwaltend chemische Wirkung der Ackerkrume in der Erscheinung der Absorption gegenüber der mechanischen Wirkungsweise, wie solches schon von verschiedenen Seiten angenommen wird, Bestätigung finden.

Noch einer anderen Wirkung dieser Humussubstanz ist hier zu erwähnen. Löst man nämlich dieselbe in kochender Kalilauge und fällt die Lösung durch verdünnte Säure, so erhält man eine Substanz, welche auch nach vollständigem Auswaschen eine weit grössere Menge Asche hinterlässt als die ursprüngliche. Die hieüber angestellten Versuche ergaben folgende Resultate.

Zu dem ersten Versuche nahm ich 2 g Humus, löste dieselben in hinreichender Menge Kalilösung, indem ich bis zum Kochen erhitze und fällte die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure.

Ich brauche kaum zu erwähnen, dass ich mich chemisch reiner Materialien bediente.

Der Niederschlag wurde auf dem Filtrum gesammelt, vollkommen ausgewaschen, getrocknet und eingeäschert. Es wurde völlig weisse Asche erhalten.

Der Tiegel mit Asche wog	16,375 g
„ „ allein	16,300
Summa der Gesamtasche	0,075 g
Asche des Filters	0,005
reine Asche	0,070 g

2 g Humus enthielten somit nach obiger Behandlung 0,07 g = 3,5 % Aschenbestandtheile.

Zweiter Versuch. 1,5 g Humus wurde in derselben Weise wie bei I in Lösung gebracht, die Fällung jedoch durch Salpetersäure bewirkt. Der Niederschlag völlig aus-

gewaschen, getrocknet und eingeäschert, gab folgendes Resultat.

Der Tiegel mit Asche wog	16,325 g
„ „ allein	„ 16,295
Gesammtasche	0,030 g
Filterasche	0,005
reine Asche	0,025

1,5 g Humus gab also nach dieser Behandlungsweise 0,025 g = 1 $\frac{2}{3}$  % Aschenbestandtheile.

Dritter Versuch. 1 g Humus wurde wie vorhergehend gelöst und die Lösung mit Phosphorsäure gefällt. Der wie oben behandelte Niederschlag ergab nach geschehener Einäscherung:

Der Tiegel mit Asche wog	16,330 g
„ „ allein	„ 16,295
Gesammtasche	0,035
Filterasche	0,005
reine Asche	0,030 g

1 g Humus gab mithin nach diesem Verfahren 0,03 g = 3 % Aschenbestandtheile.

Daraus lässt sich mit Gewissheit schliessen, dass Humussäuren unter dieser Behandlung Kali aus seinen salzigen Verbindungen zu absorbiren vermögen und dass die Absorptionsverhältnisse je nach Beschaffenheit der Kaliverbindung verschieden sind.

Ausserdem bestätigt sich hiedurch die schon früher ausgesprochene Ansicht, dass Humussäuren unter Umständen den Salzbasen gegenüber als verhältnissmässig energische Säuren aufzutreten im Stande sind. Thenard <sup>1)</sup> hat gezeigt, dass die Verbindungen der Humussäuren mit Ammoniak äusserst beständiger Natur sind, sie verlieren erst

---

1) Sitzung der Pariser Akademie 27. Juni 1870 im Correspondenzberichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin, 3. Jahrgang, Nr. 14. S. 801.

bei sehr erhöhter Temperatur ihren Stickstoffgehalt. Hiemit im Zusammenhange steht die von mir hervorgehobene Beobachtung, dass die Verbindungen der Humussäure mit Kali durch Säuren nicht vollständig zersetzt werden, d. h. dass auch bei Behandlung mit einem grossen Ueberschuss von Säure, in der Kälte wenigstens, immerhin noch unzerlegtes humussaures Kali zurückbleibt, was bei der geringen Acidität der Humussubstanzen, Mineralsäuren gegenüber, immerhin auffallend erscheinen muss. Humussaures Ammoniak löst sich nach Thenard (a. a. O.) leicht in Alkalien und die Säure kann aus den Salzen wieder „unverändert“ abgeschieden werden. Ob auch in diesem Falle nicht ein Theil des humus-sauren Salzes der Zersetzung widersteht und als humus-saures Ammoniak zurückbleibe, — dies beabsichtige ich durch eine spätere Versuchsreihe festzustellen. Da die Verbindungen zwischen Humussäuren und Ammoniak auch bei einer höheren Temperatur nach Thenard (a. a. O.) noch beständig sind, so ist die Annahme keineswegs ohne Wahrscheinlichkeit.

Ich theile vollkommen mit Thenard die Ansicht, dass die humus-sauren Alkalien eine wichtige Rolle in der Vegetation spielen und zwar hinsichtlich der Aufnahme von Kieselsäure. Pflanzen, welche auf einem kieselsäurereichen aber humusarmen Boden gewachsen, enthalten weniger Kieselsäure in ihrer Asche, als die Pflanzen eines an Kieselsäure armen, aber humusreichen Bodens, wie ich dies schon bei früherer Gelegenheit gezeigt habe.<sup>2)</sup>

---

2) A. Vogel, die Aufnahme der Kieselerde durch Vegetabilien. Von der kön. Akademie d. W. in Berlin gekrönte Preisschrift. 2. vermehrte Auflage 1868.

A. Vogel, einige Versuche über das Keimen der Samen etc. Sitzung der mathem.-physikal. Classe der kön. bayr. Akademie d. W. in München vom 5. November 1870. Sitzungsberichte S. 289.

Die humösen Bestandtheile der Ackererde vermitteln die Aufnahme der Kieselsäure, ohne Gegenwart von Humussubstanzen im Boden ist die Aufnahme der Kieselsäure den Pflanzenwurzeln im hohen Grade erschwert. Findet sich in irgend einer Pflanzenasche Kieselsäure in reichlicher Menge, so ist die betreffende Pflanze bestimmt auf einem an organischen Bestandtheilen reichen Boden entstanden. Mit dem Gehalte des Bodens an humösen Substanzen steht der Kieselsäuregehalt der Pflanzenasche in unläugbarem Zusammenhange, ja derselbe ist weit mehr von dem Humusgehalte des Bodens abhängig, als von dem Kieselsäuregehalte, welcher ja in fast allen Bodenarten in grossen und ergiebigen Mengen verbreitet vorkömmt. Da die Verbindungen der Humussäuren mit Ammoniak um so mehr Kieselsäure aufnehmen, als sie Ammoniak enthalten, der reinen Humussäure dagegen die Eigenschaft der Kieselsäureaufnahme fast völlig abgeht, so darf der Gedanke nahe liegen, dass die stabilen, d. h. durch Mineralsäuren, wie ich gezeigt habe, nicht vollkommen zersetzbaren Verbindungen der Humussäure mit den Alkalien, welche sich auch im Boden bilden, nicht minder einen wesentlichen Beitrag zur Kieselsäureaufnahme durch die Pflanze bilden.

---