Studien über Humussäuren;

von

Ph. Malkomesius¹⁾ und R. Albert.

[Aus dem chemischen und dem bodenkundlichen Laboratorium der
Kgl. Forstakademie zu Eberswalde.]

Unter den natürlich vorkommenden Humusstoffen sind die Humin- oder Humussäuren diejenigen, welche infolge ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften am besten charakterisiert und am leichtesten zu isolieren sind. Die Erforschung ihrer chemischen Natur bietet daher die meiste Aussicht auf Erfolg.

Unsere Bestrebungen, nach dieser Richtung hin Anhaltspunkte zu gewinnen, zielten zunächst darauf hin, ein möglichst einheitliches und in größeren Mengen leicht zu beschaffendes Ausgangsmaterial zu finden. Die Gewinnung beträchtlicher Mengen von Humussäuren aus Torf- oder Moorboden ist äußerst lästig und zeitraubend; die käuflichen Präparate, z. B. von Merck-Darmstadt oder Krantz-Bonn sind sehr teuer. (100 g kosten 10 bis 12 M.) Herr Professor Ramann war so freundlich, uns auf ein natürlich vorkommendes Material aufmerksam zu machen, welches im Handel unter dem Namen „Casseler Braun“ bekannt ist und als Malerfarbe ausgedehnte Anwendung findet. Dieses in der Tertiärformation bei Cassel gewonnene Produkt ist zum Preise von 0,50 M. pro kg überall erhältlich und stellt ein braunes Pulver dar, welches zu ca. 90% aus alkalilöslicher Humussubstanz besteht. Die Verunreinigungen sind ähnlich wie bei den Präparaten von Merck und Krantz wachs- und harzartige Stoffe, sowie anorganische Verbindungen verschiedener Art. Zur Entfernung der ersteren wird das bei 95°–100° getrocknete Rohprodukt längere Zeit mit Benzol und Alkohol im Soxhletapparat extrahiert. Größere Schwierigkeiten bereitet die völlige Beseitigung der unverbrennlichen Beimengungen, welche 5–10% betragen können. Die

¹⁾ Der Anteil des Ersteren von uns an dieser Arbeit ist in dem chemischen Laboratorium des Hrn. Geheimrat Remelé ausgeführt worden.

bisher zur Reinigung übliche Methode der mehrmaligen Lösung in Alkali oder Ammoniak und Wiederfällung mit Mineralsäuren ermöglichte es uns nicht, den Aschengehalt unter 2—3% herabzudrücken. Bessere Erfolge hatten wir dagegen mit der Anwendung von Lithiumkarbonat als Reinigungsmittel. Zu diesem Zweck wurde das vom Harz befreite Rohmaterial in Wasser suspendiert und nach und nach unter kräftigem Durchschütteln und mäßigem Erwärmen mit Lithiumkarbonat in Pulverform versetzt. Unter Kohlensäureentwicklung geht die Humussäure in Form ihres Lithiumsalzes in Lösung. Die Anwendung von kohlensaurem Lithium hat vor Natriumkarbonat den Vorteil, daß ersteres in Wasser nahezu unlöslich ist, sich aber trotzdem mit Humussäure leicht umsetzt. Infolge dieser leichten Umsetzungsfähigkeit dürfte Lithiumkarbonat voraussichtlich bei der Anwendung der von Tacke¹⁾ empfohlenen quantitativen Bestimmung der Humussäuren auch dem kohlensauren Kalk vorzuziehen sein. Nachdem alle Humussäure auf diese Weise in Lösung gebracht ist, wird abfiltriert und aus dem Filtrate die freie Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Um das Absitzen des sehr voluminösen Niederschlages zu beschleunigen, kocht man zweckmäßig kurz auf. Die überschüssige Mineralsäure wird durch mehrmaliges Dekantieren entfernt, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß frisch aufgegebenes Wasser sich nun, infolge Löslichwerdens der Humussäure, braun färbt; hierauf wird derselbe Prozeß noch einmal wiederholt. Die Resultate dieser Reinigungsmethode sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Herkunft der Präparate	Gehalt an harz- und wachsartigen Substanzen	Ursprünglicher Aschengehalt	Aschengehalt nach der Reinigung:	
			mit Na_2CO_3	mit Li_2CO_3
Merck	2,25 %	17,92 %	2—3 %	1,41
Krantz	2—2,5 %	12,15 %	?	1,20
Casseler Braun	4 %	5,62 %	2—2,5 %	0,87

Die Gewinnung von völlig aschefreiem Material ließ sich somit, trotz zahlreich angestellter Versuche auch mit Lithiumkarbonat nicht erreichen. Die derart gereinigten Präparate

¹⁾ Chemiker Zeitung 1897, S. 174.

wurden zunächst der Elementaranalyse unterworfen und ergaben folgende Zusammensetzung:

	Merck	Krantz	Casseler Braun
C	59,97	63,85	60,03
H	4,49	4,15	4,40
N	2,29	2,05	1,09

Die für Kohlenstoff und Wasserstoff im Casseler Braun und dem Merckschen Präparate gefundenen Zahlen stimmen gut mit der früher von Detmer¹⁾ ermittelten Zusammensetzung einer Humussäure aus Torf, welche zuvor einem äußerst komplizierten und langwierigen Reinigungsprozeß unterworfen worden war. Detmer fand als Durchschnittswerte von vier gut untereinander übereinstimmenden Analysen für C = 59,74%, für H = 4,48%; hingegen ergab der Stickstoffgehalt nur 0,18%, während über den Aschengehalt leider die Angaben fehlen.

Alle weiteren Versuche wurden nun mit der aus Casseler Braun nach oben beschriebener Methode gewonnenen Humussäure ausgeführt. Zunächst handelte es sich darum, zu irgend einem faßbaren Spaltungs- oder Substitutionsprodukt zu gelangen. Zahlreiche dahinzielende Versuche scheiterten an der chemischen Indifferenz der Säure, bis wir in der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure einen Weg fanden, der mit Aussicht auf Erfolg eingeschlagen werden kann. Indes hat Mulder¹⁾ schon im Jahre 1840 diese Reaktion, wenn auch in etwas anderer Weise, ausgeführt. Er kochte Humuskörper einige Zeit lang mit verdünnter Salpetersäure; dabei beobachtete er das Auftreten einer roten Substanz, die er Huminsalpetersäure nannte. Nach seinen Untersuchungen kommt diesem Körper die Formel $C_{48}H_{32}N_2O_{24}$ zu. Diese Reaktion hat Mulder noch insofern geändert, als er seine Humuskörper mit starker Salpetersäure „mengte“. Die auf diese Weise dargestellte „rote Substanz“ soll zwei Atome Stickstoff mehr enthalten, als die Huminsalpetersäure. Er schreibt indes darüber: „Ich habe ihn

¹⁾ Land. Vers. Stat. XIV, S. 260.

²⁾ Mulder, Dies. Journ. 21, 203 u. ff.

(den roten Körper mit dem größeren Stickstoffgehalt) nicht weiter untersucht, weil es sehr schwierig ist, die Huminsubstanzen durch Salpetersäure vollständig zu verändern. Es ist daher wohl möglich, daß der analysierte Körper nicht eine eigne Substanz ist, sondern ein Gemenge. Er zersetzt sich bei 100° und wird schwarz, wobei er einen starken Geruch nach verbranntem Zucker ausgibt.“

Wir haben nunmehr folgendes Verfahren eingeschlagen:

5 g gereinigtes Casseler Braun wurden in Portionen von ca. $\frac{1}{2}$ g in 20 ccm konzentrierter Salpetersäure (1,52) eingetragen. Sobald das Reaktionsgemisch sich erwärmte, wurde mit Wasser gekühlt, so daß während des Eintragens die Temperatur 30° nicht überschritt. Rasches Eintragen ist zu vermeiden, weil dann die Reaktion so stürmisch verlaufen kann, daß die Substanz unter Feuererscheinung verbrennt. Nach beendetem Einbringen wurde die dunkelblutrote Lösung über Nacht stehen gelassen und alsdann unter Umrühren in die zehnfache Menge Wasser gegossen; der ausfallende rotbraune Körper setzt sich sehr bald zu Boden, nach dem Filtrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton nimmt er eine dunkelbraune Farbe an.

Das so gewonnene Reaktionsprodukt zeigt noch ausgesprochenen Säurecharakter, löst sich in Alkali und Ammoniak mit tiefrotbrauner Farbe, setzt sich mit Lithiumkarbonat leicht um und wird aus diesen Lösungen durch Schwermetall- und Erdalkalisalzlösungen ausgefällt. Am charakteristischsten unterscheidet es sich vom Ausgangsmaterial dadurch, daß es in Lösungsmitteln, wie Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und besonders Aceton, leicht löslich ist. Bisher gelang es jedoch nicht, den Körper aus diesen Lösungsmitteln kristallisiert zu erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde er zunächst mit Alkohol extrahiert und durch Verdampfen des Alkohols zurückgewonnen; in derselben Weise wurde nochmals mit Aceton verfahren. Im getrockneten Zustande hat der Körper ein dunkelbraunes, fast schwarzes Aussehen, fein gepulvert ein rostfarbenes. Bezüglich der Ausbeute ist anzugeben, daß sie vor der Reinigung mit Alkohol und Aceton zwischen 2,3 g und 2,8 g, nach derselben zwischen 1,3 g und 1,5 g schwankte. Es werden somit an Rohprodnkt

nur ca. 50⁰/₀, an Reinprodukt nur ca. 25⁰/₀ des Ausgangsmaterials in Form des roten Körpers erhalten. Dieser Umstand scheint uns den experimentellen Beweis für die so häufig geäußerte Annahme zu erbringen, daß die Humussäuren Gemenge verschiedener Säuren darstellen. Da die Ausbeute und namentlich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes stets die gleiche ist, so wird offenbar nur eine ganz bestimmte Verbindungsform des Humussäurekomplexes bei der Bildung des roten Körpers beteiligt sein. Das Entweichen von gasförmigen Zersetzungsprodukten wurde bei der oben beschriebenen Einwirkung von Salpetersäure nicht beobachtet, es besteht somit die Möglichkeit, aus dem salpetersauren, wäßrigen Filtrate des roten Körpers weitere Reaktionsprodukte zu isolieren.

Bei der Analyse des mit Alkohol und Aceton gereinigten rotbraunen Körpers fiel uns zunächst der Umstand auf, daß dieses Produkt noch aschehaltig ist und zwar beträgt der Aschengehalt konstant 0,82⁰/₀. Man könnte hieraus den Schluß ziehen, daß diese Aschenbestandteile zur Konstitution der Verbindung gehören. Trotzdem spricht die festgestellte Zusammensetzung der Asche mehr für eine Verunreinigung, obwohl andererseits eine solche durch die Art der Gewinnung und Reinigung des Körpers kaum erklärbar ist. Die Asche enthält, neben einem in Königswasser unlöslichen Teil, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na und S. Es liegt daher nahe, Absorptionsverbindungen anzunehmen, wie solche nach der Hypothese von van Bemmelen¹⁾ in den Humuskörpern vorliegen sollen. Wenn auch heute kaum bezweifelt werden kann, daß die meisten der natürlich vorkommenden Humussubstanzen kolloidaler Natur sind, so kann man sich doch andererseits schwer vorstellen, daß eine Verbindung, die durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf einen Humuskörper erhalten worden ist, noch kolloidale Eigenschaften haben soll. L. Vanino und F. Hartl²⁾ haben nun vor kurzem darauf hingewiesen, daß man durch Schütteln mit BaSO₄ leicht erkennen kann, ob die Färbung einer Flüssigkeit von einer gelösten oder suspendierten Substanz herrührt. Wir haben die Reaktion auf unseren rot-

¹⁾ Landw. Vers. Stat. XXXV, S. 77—136.

²⁾ L. Vanino und F. Hartl, Ber. 37, 3620,

braunen Körper sowohl in alkoholischer, als auch Acetonlösung angewandt, jedoch mit dem Erfolge, daß selbst nach lang anhaltendem Schütteln eine Entfärbung der Flüssigkeit nicht eintrat. Der aus dem Filtrat von BaSO_4 zurückgewonnene Körper erwies sich noch aschehaltig. Falls diese Reaktion tatsächlich zur Abscheidung kolloidaler Substanzen allgemein anwendbar ist, so kann sie ein wertvolles Hilfsmittel darbieten, um Gemenge von kolloidalen und nichtkolloidalen Substanzen, wie sie hier möglicherweise vorliegen, zu trennen. Versuche nach dieser Richtung hin sollen noch ausgeführt werden.

Die Elementaranalyse des rotbraunen Körpers ergab folgende Werte:

	C	H	N	S
I.	55,52	4,51	3,80	0,92
II.	55,49	4,73	3,85	—

Der Stickstoffgehalt wurde sowohl nach Dumas als auch nach Kjeldal-Jodlbaur bestimmt. Die Zunahme des Stickstoffgehaltes weist auf ein Additions- oder Substitutionsprodukt der Salpetersäure hin — Huminsalpetersäure im Sinne Mulders oder Nitrokörper. Da sich selbst durch anhaltendes Kochen mit konzentriertem Alkali keine Salpetersäure abspalten läßt, so ist das Vorhandensein eines Nitrokörpers wahrscheinlicher, ferner spricht seine Beständigkeit für einen Nitrokörper der aromatischen Reihe. Wir wollen ihn daher vorläufig als solchen bezeichnen.

Da der Nitrokörper auch in Phenol löslich ist, führten wir eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode aus. Wir erhielten dabei folgende Werte:

509,4	479,7	502,3.
-------	-------	--------

Obwohl Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung des Nitrokörpers gut übereinstimmende Zahlen lieferten und somit für eine einheitliche Verbindung sprechen, gelang es uns bisher nicht, Salze von konstanter Zusammensetzung zu gewinnen. Von der Aufstellung einer Formel wollen wir deshalb vorläufig Abstand nehmen.

Bei Versuchen, zu Derivaten des Nitrokörpers zu gelangen, lag es am nächsten, Reduktionsmittel anzuwenden, jedoch führten die bisher von uns gewählten Methoden noch nicht zu einem

Erfolge; hingegen gelang die Einführung von Brom verhältnismäßig leicht. Zu diesem Zwecke wurden 2 g im Einschlußrohr mit 3 ccm Eisessig und 3,5 ccm Brom 4 Stunden lang auf 100° erhitzt; gibt man dann die dickflüssige Reaktionsmasse in Wasser, so fällt das Bromderivat sofort aus. Das hellbraun gefärbte Reaktionsprodukt unterscheidet sich von dem Nitrokörper dadurch, daß es in Essigäther leicht löslich ist und infolge dieses Verhaltens vom unveränderten Ausgangsmaterial bequem zu trennen ist. Der nach der Methode von Carius-Küster ermittelte Bromgehalt schwankte zwischen 41 und 43%. Die Untersuchung des Bromkörpers wird weitergeführt.

Da es uns, wie eingangs erwähnt, besonders darauf ankam, Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Humuskörper zu gewinnen, so haben wir die Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure auch auf humose Bodenarten übertragen. Dabei erhielten wir stets Nitrokörper von den oben beschriebenen Eigenschaften, indes mit abweichendem Stickstoffgehalt; so lieferte uns ein Niederungsmoorboden eine Verbindung mit 6,29% N, ein Ortsteinboden (Humus-sandstein) eine solche mit 4,85% N.

Während wir mit vorliegenden Untersuchungen beschäftigt waren, erschien die Abhandlung „Zur Kenntnis der fossilen Kohlen“ von E. Donath und F. Bräunlich¹⁾, in welcher über das Verhalten von Salpetersäure gegen Braun- und Steinkohle eingehend berichtet wird. Wir sahen daraus, daß bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Braunkohle ein Produkt resultiert, welches mit dem von uns aus Humussäure mit konzentrierter Salpetersäure gewonnenen auffallende Ähnlichkeit zeigt. Ohne uns vorläufig auf theoretische Erörterungen über genetische Beziehungen zwischen Humuskörpern und Braunkohle einzulassen, sind wir der Ansicht, daß ein eingehenderes Studium des Verlaufes einer Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Humuskörper für die Erforschung der chemischen Natur dieser Substanzen wertvolle Anhaltspunkte liefern wird. Diese Untersuchungen sollen daher fortgesetzt werden.

¹⁾ Chemiker-Zeitung, 1904, Nr. 16, S. 180.