

Universitätsbibliothek Frankfurt/M.

Sammlung deutscher botanischer Zeitschriften 1753-1914

Mitteilungen der K. Bayr. Moorkulturanstalt

**Königlich Bayerische Moorkulturanstalt <München>
Stuttgart, 1907-1913**

1909

Vua  lbrary

Mitteilungen

der

K. Bayr. Moorkulturanstalt.

—

Heft 3.

INHALT:

- I. Über die Beziehungen zwischen Vegetation, chemischer Zusammensetzung und Düngerbedürfnis der Moore, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Moore Süd-Bayerns. Von Dr. Eugen Gully, Assessor der K. Moorkulturanstalt S. 1—38.
- II. Düngungsversuch zu Kiefern auf Hochmoor. Von Dr. C. Freiherr v. Tubeuf, Professor an der Universität München S. 39—51.
- III. Untersuchungen über die Humussäuren. I. Geschichte der Humussäuren. Von Dr. A. Baumann, Direktor der K. Moorkulturanstalt S. 52—123.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)



2814

3

STUTTGART 1909.

Verlagsbuchhandlung Eugen Ulmer.

Verlag für Landwirtschaft und Naturwissenschaften.

Mitteilungen der K. Bayr. Moorkulturanstalt.



Heft 3.

INHALT:

- I. Über die Beziehungen zwischen Vegetation, chemischer Zusammensetzung und Düngerbedürfnis der Moore, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Moore Süd-Bayerns. Von Dr. Eugen Gully, Assessor der K. Moorkulturanstalt S. 1—38.
- II. Düngungsversuch zu Kiefern auf Hochmoor. Von Dr. C. Freiherr v. Tubeuf, Professor an der Universität München S. 39—51.
- III. Untersuchungen über die Humussäuren. I. Geschichte der Humussäuren. Von Dr. A. Baumann, Direktor der K. Moorkulturanstalt S. 52—123.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)



STUTTGART 1909.
Verlagsbuchhandlung Eugen Ulmer.
Verlag für Landwirtschaft und Naturwissenschaften.

K. Hofbuchdruckerei Ungeheuer & Ulmer in Ludwigsburg.

Über die Beziehungen zwischen Vegetation, chemischer Zusammensetzung und Düngerbedürfnis der Moore,

zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Moore Süd-Bayerns.

Von Dr. Eugen Gully,
Assessor der K. Moorkulturanstalt.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Nährstoffgehalt südbayerischer Moore	3
I. Hochmoore	3
II. Wiesenmoore	8
III. Waldmoore	14
IV. abgetorfte Moore	17
a) mit Hochmoorcharakter	17
b) mit Wiesenmoorcharakter	20
B. Das Düngerbedürfnis südbayerischer Moore	21
1. Hochmoore	21
2. Wiesenmoore	23
3. Waldmoore	24
4. abgetorfte Moore	25
C. Schlußbetrachtungen	26
1. über den Nährstoffgehalt der Hochmoore	26
2. über den Nährstoffgehalt der Wiesenmoore	29
3. über den Nährstoffgehalt der Moore mit Waldvegetation	29
4. über den Nährstoffgehalt der abgetorften Moore	30
5. über die Mittelzahlen im Nährstoffgehalt der Hauptmoorformen	30
6. über das Düngerbedürfnis der Moore	31

Verzeichnis der untersuchten Moore.

Allmannshauser-Filze	17
Ampermoos	10
Chiemseemoor	3
{ Hochmoorpartien	8
{ Wiesenmoorpartien	11
Dachauer Moor	19
{ abgetorfte Partien mit Hochmoorcharakter	19
{ abgetorfte Partien mit Wiesenmoorcharakter	20
{ Partien mit Waldvegetation	15
Degermoos	19
Donaumoos	12
{ Hochmoorpartien	6
{ Wiesenmoorpartien	8
Erdinger Moor	16
Glonner Waldmoor	16
Grafinger Hochmoor	5

	Seite
Isarmoos	13
Kirchseeoner Moor	6
Kolbermoor	17
Lienzinger-Filze	4
Penzberger-Weidfilze } Hochmoorpartien	5
} Wiesenmoorpartien	9
Riederfilz bei Wasserburg a. Inn	14
Schwabener Moor } Hochmoorpartien	7
} Wiesenmoorpartien	11
Seeshaupter Moor	18
Starnberg-Leutstettener-Moor } Hochmoorpartien	7
} Wiesenmoorpartien	9
Tegernseer Hochmoor	5
Weilheimer Moor	20

In der vorliegenden Arbeit wird eine kurze Übersicht über die durchschnittliche chemische Zusammensetzung einiger bayerischer Moore gegeben unter Berücksichtigung ihrer Bildung und ihres botanischen Bestandes. Dabei wird auf die Beziehungen aufmerksam gemacht, die zwischen der botanischen Beschaffenheit und der chemischen Zusammensetzung der Moore bestehen und gleichzeitig wird untersucht, ob es möglich ist aus der chemischen Analyse einen Schluß auf ihr Düngerbedürfnis zu ziehen.

Die botanischen Aufnahmen der Moore stammen vorwiegend von dem Botaniker der Moorkulturanstalt, Herrn Dr. H. Paul.

Die Durchschnittswerte wurden erhalten durch Untersuchung einer größeren Zahl von Bodenproben der häufigsten Moortypen und durch Berechnung der Mittelzahl aus den Analysen.¹⁾ Die erhaltenen Zahlen können also wohl ein annäherndes Bild von dem durchschnittlichen Gehalt der wichtigsten Moorformen geben.

Außer dem mittleren Nährstoffgehalt der verschiedenen Moore sind in der am Schluß beigegebenen Tabelle noch die Verhältniszahlen der einzelnen Nährstoffe zum Kalk und der Gehalt der Roh- und Reinsäure an Phosphorsäure, Kalk und Kali übersichtlich zusammengestellt. —

Bekanntlich unterscheidet man zwei Hauptgruppen der Moore

- I. Die kalkarmen Moore, die aus anspruchslosen Pflanzen (Heidekraut, Torfmoos) sich bilden — die Hochmoore — und
- II. die kalkreichen Moore, die aus den Resten anspruchsvollerer Pflanzen (Sauergräser, Schilf, Binsen, Astmoose etc.) hervorgehen — die Niedermoor- oder Flachmoore (auch Wiesenmoore genannt).

¹⁾ Nur bei einigen Mooren standen nur wenige Proben zur Verfügung.

Außerdem finden sich mannigfache Zwischenbildungen, die man als Übergangs- oder Zwischenmoore zu bezeichnen pflegt, weil sich ihre Vegetation aus Pflanzen des Hochmoores und Wiesenmoores zusammensetzt.

Welche Unterschiede im Nährstoffgehalt bei den Hochmooren einerseits und bei den Flachmooren andererseits in bayerischen Mooren vorkommen, werden die folgenden Ausführungen zeigen.

Von allgemeinerem Interesse ist die Frage, ob die Hochmoorbildung durch den Mangel eines bestimmten Nährstoffes hervorgerufen wird. Man nimmt gewöhnlich Kalkarmut als Ursache der Hochmoorbildung an und hat darauf auch die obige Definition unter Zugrundelegung norddeutscher Verhältnisse aufgebaut. Ferner ist die Ansicht verbreitet, daß mit dem Mangel an Kalk auch Armut des Bodens an Stickstoff und Kali Hand in Hand geht. Die nachfolgenden Zahlen, die sich auf sehr zahlreiche Untersuchungen gründen, dürften diese Anschauungen nicht unerheblich modifizieren.

A. Nährstoffgehalt südbayerischer Moore.

I. Hochmoore.

1. Südliches forstfiskalisches Chiemseemoor,

Forstabteilung Kühwampen.

Die Bodenproben des südlichen Chiemseemoores bei Bernau sind fast alle dem dortigen Versuchsfeld der K. Moorkulturanstalt (Forstort: Kühwampen) entnommen. Das südliche Chiemseemoor ist der Vegetation nach ein typisches Hochmoor, bei welchem *Sphagneto-Calluneto-Rhynchosporium*, *Sphagneto-Rhynchosporium* und *Sphagneto-Calluneto-Eriophorum* am verbreitetsten sind. Latschen begegnet man selten auf dem untersuchten Teil „Kühwampen“; dagegen sind sie sehr häufig und teils in dichtem Bestand in den etwas seichtgründigeren östlich anstoßenden Partien der Chiemseemoore. Das Moor ist bis zu 7 m tief, sein Untergrund besteht aus sandigem Ton, der an einzelnen Stellen etwas kohlensaurer Kalk enthält.

Dieses Moor führt in der Trockensubstanz im Mittel 4,21 % Rohasche (unverbrennliche Stoffe exkl. Kohlensäure), 0,151 % Phosphorsäure (P_2O_5), 0,151 % Kalk (CaO), 2,08 % Stickstoff (N) und 0,036 % Kali (K_2O). Da 1 cbm Moor in seiner natürlichen Lage 145 kg wasserfreien Boden enthält, so kommen — pro ha auf 20 cm Tiefe berechnet — 438 kg Phosphorsäure, 438 kg Kalk, 6032 kg Stickstoff und 104 kg Kali. Der prozentische Nährstoffgehalt des Moores ist, mit Ausnahme des Stickstoffgehaltes, gering; sein absoluter Nährstoffgehalt (Nährstoffgehalt pro ha auf 20 cm Tiefe) ist für ein Hochmoor normal.

Bei dem Chiemseehochmoor entfallen auf 100 Teile Kalk 100 Teile Phosphorsäure, 1377 Teile Stickstoff und 23,8 Teile Kali. Der Phosphorsäuregehalt des Moores ist ebensohoch wie sein Kalkgehalt, hingegen beträgt der Stickstoffgehalt mehr als das 13,7fache des Kalkgehaltes. Die Rohasche führt 0,855 % Kali und je 3,58 % Kalk und Phosphorsäure und der Nährstoffgehalt der Reinasche erhöht sich auf 2,97 % Kali und je 12,48 % Kalk und Phosphorsäure. Die Reinasche (lösliche Mineralstoffe) des südlichen Chiemseemoors ist demnach sehr phosphorsäure- und kalireich.

2. Lienzingerfilze.

Die Lienzingerfilze liegt ca. $\frac{1}{2}$ Stunde vom nordwestlichen Ufer des Chiemsees entfernt und zieht sich in einer Länge von $3\frac{1}{2}$ Kilometer der Straße entlang, welche von Breitbrunn über Lienzing nach Seebruck führt. Nur die mittlere und nördliche Lienzingerfilze sind ausgeprägte Hochmoore und werden von *Sphagnum-Calluneto-Rhynchosporietum*, *Sphagnum-Rhynchosporietum* und *Sphagnum-Eriophoretum-Vaccinietum* gebildet. Latschen kommen auch auf diesem Hochmoor selten vor, dagegen haben sich an trockeneren Partien kleine Birken angesiedelt. Der Vegetation nach hat die Lienzingerfilze viel Ähnlichkeit mit dem südlichen Chiemseemoor. Das häufige Vorkommen von Vaccinien und Birken bei der Lienzingerfilze weist aber auf einen etwas größeren Nährstoffgehalt dieses Moores hin. Sein mineralischer Untergrund besteht aus Kies oder schwach kalkhaltigem, tonigem Sand.

Die Trockensubstanz des Lienzingerfilzhochmoors enthält im Mittel 0,200 % Phosphorsäure, 0,271 % Kalk, 1,89 % Stickstoff und 0,048 % Kali. Der prozentische Nährstoffgehalt dieses Moores ist, mit Ausnahme des Stickstoffgehaltes, merklich größer als der des Chiemseemoors. Dies kommt noch deutlicher im absoluten Nährstoffgehalt beider Moore zum Ausdruck, denn pro ha auf 20 cm Tiefe treffen bei der Lienzingerfilze 640 kg Phosphorsäure, 867 kg Kalk, 6048 kg Stickstoff und 154 kg Kali, also um 202 kg Phosphorsäure, 429 kg Kalk, 16 kg Stickstoff und 50 kg Kali mehr als beim Chiemseemoor.

Auf 100 Teile Kalk kommen 73,8 Teile Phosphorsäure, 697 Teile Stickstoff und 17,7 Teile Kali. Die Lienzingerfilze enthält mehr Kalk als Phosphorsäure und ungefähr 7 mal soviel Stickstoff als Kalk. Ihre Roh- und Reinasche weisen nahezu gleiche Nährstoffmengen auf wie die des Chiemseemoors; nur der Kalkgehalt der Aschen der Lienzingerfilze ist erheblich größer als jener der Aschen des Chiemseemoors.

3. Hochmoor bei Wiesee am Tegernsee.

Dieses Hochmoor liegt am Westufer des Tegernsees, gehört in die Steuergemeinde Wiesee und führt die Bezeichnung „In den Filzen.“ Die Vegetation besteht vorzugsweise aus *Sphagnen*, *Eriophorum vaginatum* und Latschen. *Andromeda*, *Drosera* und *Vaccinien* treten nur ab und zu auf. Die Moorunterlage wird von Kies oder tonigem Sand gebildet.

An Nährstoffen enthält das Moor 0,183% Phosphorsäure, 0,352% Kalk und 2,37% Stickstoff. In 1 cbm Moor sind 180 kg wasserfreier Boden; an absoluten Nährstoffen sind sonach vorhanden 659 kg Phosphorsäure, 1267 kg Kalk und 8532 kg Stickstoff. Dieses Hochmoor führt wesentlich mehr Kalk und Stickstoff als die beiden vorangehend besprochenen Moore. Auf 100 Teile Kalk treffen nur mehr 673 Teile Stickstoff. In der Reinasche ist weniger Phosphorsäure aber mehr Kalk vorhanden als bei den vorher besprochenen Mooren.

4. Hochmoor bei Grafing.

Dieses Moor liegt in der Ortsflur Fürmoosen und trägt die Bezeichnung „Filzen.“ Seine Flora wird gebildet durch *Sphagnen*, *Vaccinien*, *Eriophorum vaginatum*, *Andromeda*, *Calluna* und vereinzelt Latschen. Der Mooruntergrund besteht aus Kies oder Sand.

Das Moor enthält prozentisch weniger Phosphorsäure (— 0,004%) und Stickstoff (— 0,740%) als das Chiemseemoor, dagegen ist sein Kalkgehalt größer (+ 0,074%). Infolge des hohen Trockensubstanzgehaltes des Grafinger Hochmoores (217 kg pro 1 cbm) ist aber sein absoluter Nährstoffgehalt — mit Ausnahme des Stickstoffs — doch bedeutend größer als der des Chiemseemoores (+ 200 kg Phosphorsäure, + 538 kg Kalk und — 216 kg Stickstoff). Auf 100 Teile Kalk treffen ca. 600 Teile Stickstoff, also um die Hälfte weniger Stickstoff als beim Chiemseemoor.

5. Weidfilze bei Penzberg.

Die Weidfilze liegt in der Steuergemeinde Sankt Johannisrain und gehört zu den Loissachmooren. Der Mooruntergrund ist kalkhaltiger Ton. Die untersten Schichten dieses Moores werden wahrscheinlich von Wiesenmoor gebildet, auf welchem später ein Hochmoor aufgewachsen ist. Die jetzige Vegetation des Hochmoores besteht vorzugsweise aus *Sphagnen*, *Eriophorum vaginatum*, *Vaccinien* und Latschen: weniger häufig sind *Rhynchospora alba* und *Calluna vulgaris*.

Dem schlechten Zersetzungsgrad des Bodens entspricht der geringe Phosphorsäure- (0,106%) und Stickstoffgehalt (1,38%) und

der sumpfigen Bodenbeschaffenheit der geringe Trockensubstanzgehalt (78 kg pro 1 cbm). Dagegen steigt der Kalkgehalt auf 0,4%. Das Verhältnis von Kalk und Stickstoff geht noch mehr zurück; denn auf 100 Teile Kalk treffen nur mehr 322 Teile Stickstoff. In der Reinasche fällt der Phosphorsäuregehalt auf 6,84%, während der Kalkgehalt auf 27,6% ansteigt.

6. Kirchseeoner Moor.

Das Kirchseeoner Moor ist östlich der Station Kirchseeon gelegen und von dieser in 5 Minuten erreichbar. Der westliche und mittlere Teil des Moores gehören dem Hochmoor, sein östlicher Teil dem Übergangs- oder Wiesenmoor an. Das Moor ruht auf Kies oder schwach kalkhaltigem Ton. Die am häufigsten vertretenen Hochmoorpartien werden gebildet durch Sphagnen, *Rhynchospora alba*, *Vaccinium oxycoccos* und *Eriophorum vaginatum*; Latschen und *Calluna vulgaris* treten selten auf.

Auch bei dem Kirchseeoner Moor sind die Hochmoorpartien sehr sumpfig und schlecht zersetzt. Dies kommt im absoluten Nährstoffgehalt des Moores am deutlichsten zum Ausdruck, denn an Phosphorsäure finden sich 114 kg, an Kalk 647 kg, an Stickstoff 1568 kg und an Kali nur 50 kg vor. Das Moor ist also sehr nährstoffarm.

Beim Kirchseeoner Hochmoor entfallen auf 100 Teile Kalk nur 242 Teile Stickstoff. Seine Reinasche hat denselben Phosphorsäuregehalt wie die der Weidfilze, hingegen enthält sie bedeutend mehr Kalk.

7. Hochmoorpartien im Erdinger Moor.

Die untersuchten Hochmoorpartien des Erdinger Moores liegen in der Steuergemeinde Aschheim. Die 50–80 cm mächtige Moorschicht trennt eine 10–20 cm starke Schicht von kalkhaltigem, sandigem Ton von der Kiesunterlage. Die obere 20–30 cm dicke Torflage ist braun und schlecht zersetzt (Hochmoor), die untere schwarz und gut zersetzt (Wiesenmoor). Das Hochmoor ist mit viel *Vaccinium uliginosum* bestanden; ziemlich reichlich vertreten sind *Luzula*, *Potentilla silvestris*, *Molinia*, *Calluna* und *Cladonia*, während Sphagnen nur spärlich auftreten.

Das Moor ist erst im Begriff sich zu typischem Hochmoor auszubilden. Sein Phosphorsäure- (0,115%) und Stickstoffgehalt (1,60%) ist gering und sein Kalkgehalt (0,652%) noch relativ hoch. Das absolute Nährstoffkapital (271 kg Phosphorsäure, 1439 kg Kalk, 3776 kg Stickstoff und 100 kg Kali) des Erdinger Hochmoores weicht nicht erheblich von dem des Kirchseeoner Moores und dem der Weid-

filze bei Penzberg ab. Dieses in Bildung begriffene, aus Wiesenmoor entstehende Hochmoor ist sonach nicht viel nährstoffreicher als schlecht zersetzte, sumpfige ältere Hochmoore. In dem Verhältnis von Kalk zu Stickstoff stimmt es mit dem vorigen Hochmoor überein. Sein Gehalt an Phosphorsäure und Kali in der Reinasche ist erheblich kleiner.

8. Hochmoorpartien im Starnberg-Leutstettener Moor.

Das Starnberg-Leutstettener Moor begleitet die Würm von ihrem Austritt aus dem Starnberger See auf eine Länge von 4 km. Die Moorunterlage bildet Kies, dem meist eine schwache Schicht von sandigem Lehm oder kalkhaltigem Ton aufgelagert ist; darüber befindet sich eine stellenweise bis zu 10 m mächtige Lage von stark kalkhaltigem Seeschlamm, auf welchem eine 1—2 m mächtige Torfschicht ruht.

Das Starnberg-Leutstettener Moor hat sich in einer früheren Ausbuchtung des Starnberger Sees gebildet und gehört zu den Verlandungsmooren. Es ist ein ziemlich nährstoffarmes Wiesenmoor, das sich jetzt in Hochmoor umwandelt. Seine ausgesprochensten Hochmoorpartien zeigen folgenden Pflanzenbestand: viel *Sphagnum medium* und *Calluna vulgaris*; weniger häufig sind *Polytrichum strictum*, *Drosera rotundifolia*, *Molinia*, *Vaccinium oxycoccos* und *Sphagnum parvifolium*.

Die angeführte Hochmoorpartie des Starnberg-Leutstettener Moores hat nahezu die gleichen absoluten Phosphorsäure- (237 kg) und Stickstoffmengen (3760 kg) wie das Erdinger Hochmoor. Der absolute Kalkgehalt (1842 kg) des ersteren Moores ist größer, der absolute Kaligehalt (64 kg) hingegen kleiner. Von allen untersuchten Hochmoorformen weist das Starnberg-Leutstettener Moor die niedrigste Verhältniszahl von Kalk zu Stickstoff auf. Auf 100 Teile Kalk kommen nur ca. 200 Teile Stickstoff. Seine Reinasche führt von sämtlichen Hochmoorreinaschen am meisten Kalk nämlich 41,1 %.

9. Hochmoorpartien im Schwabener Moor.

Das am Westufer der Sempt bei Staudach und Schwaben gelegene 1—1½ m tiefe Schwabener Moor gehört vorwiegend dem Wiesen- und Übergangsmoor an. Reines Wiesenmoor zieht sich längs der Sempt hin, während in einiger Entfernung von der Sempt Partien mit Hochmoorcharakter auftreten.

Die Hochmoorpartien zeigen nachstehenden Pflanzenbestand: viel *Sphagnum acutifolium* und *Molinia coerulea*, weniger häufig *Calluna vulgaris*, *Eriophorum vaginatum* und *Polytrichum strictum*.

Das Schwabener Moor zählt zu denjenigen Mooren, die in Quellwasser entstanden sind. Auch sind die Hochmoorpartien ziemlich gut zersetzt, weshalb der Gehalt des Schwabener Hochmoores an Pflanzennährstoffen (914 kg Phosphorsäure, 3462 kg Kalk, 11280 kg Stickstoff und 225 kg Kali) wesentlich größer ist als der unter Nr. 7 und 8 besprochenen Hochmoore.

10. Hochmoorpartien im Dachauer Moor.

Wie die Moore der Münchener Schotterfläche überhaupt, so verdankt auch das große Dachauer Moor seine Entstehung hauptsächlich dem kalkhaltigen Grundwasser.

Trotzdem sind hier nicht nur verschiedene Arten von Grünlandsmooren, sondern auch die verschiedensten Übergangsformen von Wiesen- bis zum typischen Hochmoor vorhanden. Besonders der in der Steuergemeinde Graßling bei Gröbenzell gelegene Teil zeigt vielfach Hochmoorcharakter meist in Form eines *Calluneto-Eriophoretums*. Viel *Calluna vulgaris* und *Eriophorum vaginatum*, außerdem *Polytrichum strictum*, *Cladonia silvatica* und *Sphagnum cuspidatum* bilden hier die Vegetationsdecke.

Der Phosphorsäuregehalt (740 kg) des gut zersetzten *Calluneto-Eriophoretum* ist mäßig hoch, sein Kaligehalt (111 kg) gering; dagegen können der Kalk- (4209 kg) und der Stickstoffgehalt (11563 kg) des Dachauer Hochmoores als hoch bezeichnet werden; sie erreichen fast die gleiche Höhe wie im Schwabener Hochmoor.

II. Wiesenmoore.

1. Erdinger Moor bei Aschheim.

Das Wiesenmoor umgibt die oben beschriebenen Erdinger Hochmoorpartien und hat nachstehenden Pflanzenbestand: ziemlich viel *Molinia* und *Calluna*, weniger häufig *Potentilla silvestris*, *Succisa*, *Arnica*, *Galium verum* und *Galium mollugo*, *Pimpinella*, *Valeriana officinalis*, *Nardus stricta*, *Lotus corniculatus*, *Sanguisorba officinalis* und *Anthrananthum odoratum*.

Die stark verbreitete *Calluna* verrät, daß dieses Moor kein reines Wiesenmoor ist, sondern schon schwachen Hochmoorcharakter angenommen hat. Mit Ausnahme des Kaligehaltes beträgt sein Nährstoffgehalt (915 kg Phosphorsäure, 3935 kg Kalk, 10774 kg Stickstoff und 187 kg Kali) ca. das 3fache desjenigen des Erdinger Hochmoores (271 kg Phosphorsäure, 1439 kg Kalk, 3776 kg Stickstoff und 100 kg Kali). Trotzdem ist der Kalkgehalt des Erdinger Wiesenmoores recht mäßig und kommt dem des Dachauer Hochmoores (4209 kg), bei welchem bereits vereinzelt Sphagnum auftreten, fast

gleich. Auch ändert sich die Verhältniszahl von Stickstoff, Phosphorsäure und Kali zu Kalk gegenüber den daneben gelegenen Erddinger Hochmoorpartien nur wenig, was beweist, daß wir es mit einem Wiesenmoor zu tun haben, das Neigung hat in Hochmoor überzugehen. Sehr bemerkenswert ist, daß diese Hochmoorbildung trotz des sehr kalkreichen Untergrundes schon beginnt, obwohl die Moorschicht erst eine Mächtigkeit von 50—80 cm erreicht hat.

2. Wiesenmoorpartien in der Weidfilze bei Penzberg.

Die Wiesenmoorpartien der schon näher bezeichneten Weidfilze tragen fast ausschließlich *Molinia caerulea*, *Scirpus caespitosus* und *Primula farinosa*. Das häufige Auftreten von *Scirpus caespitosus* deutet auch hier auf einen schwachen Hochmoorcharakter des Wiesenmoores hin. Wenn auch der Nährstoffgehalt des Weidfilz-Wiesenmoores (468 kg Phosphorsäure, 7232 kg Kalk, 7014 kg Stickstoff und 69 kg Kali) wesentlich höher ist als im daneben liegenden Hochmoor (165 kg Phosphorsäure, 669 kg Kalk und 2160 kg Stickstoff), so hat es doch keinen beträchtlich höheren Phosphorsäure- und Stickstoffgehalt als das Chiemsee-Hochmoor.

Bei dem Weidfilz-Hochmoor kommen auf 100 Teile Kalk 322 Teile Stickstoff und 24,9 Teile Phosphorsäure, bei dem Weidfilz-Wiesenmoor 97 Teile Stickstoff, 6,5 Teile Phosphorsäure und 0,95 Teile Kali.¹⁾ Die Reinasche des Weidfilz-Hochmoores führt 6,84% Phosphorsäure und 27,6% Kalk, die des Weidfilz-Wiesenmoores nur 3,22% Phosphorsäure und 0,485% Kali aber 51,26% Kalk. Diese Zahlen lassen alle das stärkere Vorwalten des Wiesenmoorcharakters erkennen.

3. Starnberg-Leutstettener Moor.

Die untersuchten Wiesenmoorpartien weisen folgende Flora auf: *Molinia*, *Eriophorum alpinum*, *Tofieldia*, *Bartschia alpina*, *Briza*, *Aira caespitosa*, *Hypnum stellatum*, *Ajuga reptans*, *Linum catharticum*, *Galium uliginosum*, *Tormentilla*, *Gentiana acaulis* und *Gentiana verna*, *Sesleria caerulea*, *Thymus* und vereinzelt *Scirpus caespitosus*. Die Moorflora besteht vorwiegend aus Wiesenmoorpflanzen und nur einzelne wie *Scirpus caespitosus* und *Eriophorum alpinum* gehören der Übergangsflora an.

Trotz des geringen Trockensubstanzgehaltes des Starnberg-Leutstettener Wiesenmoores erhebt sich sein Nährstoffgehalt beträchtlich über den der vorangehend besprochenen zwei Wiesenmoore.

¹⁾ Der Kaligehalt wurde im Hochmoor nicht bestimmt.

Zwar ist er nicht hoch (854 kg Phosphorsäure, 9638 kg Kalk, 10464 kg Stickstoff und 120 kg Kali) pro ha auf 20 cm Tiefe, aber er macht doch bei Kali das doppelte, bei Phosphorsäure und Stickstoff mehr als das dreifache und bei Kalk über das fünffache desjenigen des Starnberg-Leutstettener Hochmoores (237 kg Phosphorsäure, 1842 kg Kalk, 3760 kg Stickstoff und 64 kg Kali) aus und es geht hieraus deutlich hervor, daß mit Zunahme des Hochmoorcharakters eine allgemeine Nährstoffabnahme des Moores Hand in Hand geht. Dasselbe zeigt sich bei den Verhältniszahlen. Auf 100 Teile Kalk entfallen 108,5 Teile Stickstoff, 8,85 Teile Phosphorsäure und 1,24 Teile Kali gegenüber 204 Teile Stickstoff, 14,0 Teile Phosphorsäure und 3,47 Teile Kali bei der Hochmoorform des Moores und ferner im Nährstoffgehalt der Reinasche (2,95% Phosphorsäure, 33,29% Kalk und 0,412% Kali gegenüber 5,75% Phosphorsäure, 41,1% Kalk und 1,43% Kali bei der Hochmoorform).

4. Ampermoos.

Das ca. 700 ha große Ampermoos begleitet die Amper von ihrem Austritt aus dem Ammersee an bis zur Ortschaft Grafrath beziehungsweise Wildenroth zu beiden Seiten. Es hat sich unter den gleichen Verhältnissen gebildet wie das Starnberg-Leutstettener Moor und damit viele Ähnlichkeit. Der Untergrund besteht aus Kies, dem eine schwache Schicht von sandigem Lehm oder kalkhaltigem Ton aufgelagert ist; auf der darauffolgenden 50—80 cm mächtigen Lage von Seeschlamm ruht die eigentliche Moorschicht, die stets mit sandigem Lehm vermischt ist, weil sie wiederholten Überschwemmungen ausgesetzt war.

Molinia und Schilf bedecken hauptsächlich das zur Streunutzung dienende Moor. Außer diesen Pflanzen kommen noch vor: *Schönus ferrugineus*, *Salix repens*, *Briza*, *Potentilla silvestris*, *Cirsium palustre*, *Succisa*, *Menyanthes trifoliata*, *Plantago media*, *Sanguisorba*, *Mentha arvensis*, *Serratula* und *Juncus lamprocarpus*. Hochmoorpflanzen werden im untersuchten Moorgebiet nicht gefunden, ebensowenig eigentliche Übergangsmoospflanzen.

Obwohl das Ampermoos viel Rohasche (31,23%) aufweist, ist der Kalkgehalt (3,14%) der Trockensubstanz nur mittelmäßig, dagegen der Kali- (0,171%), Phosphorsäure- (0,301%) und Stickstoffgehalt (2,45%) hoch. Der geringe Gehalt an Trockensubstanz (162 kg pro ha) hat jedoch nur mittleren absoluten Nährstoffgehalt (Kali ausgenommen) zur Folge (975 kg Phosphorsäure, 10 173 kg Kalk, 7938 kg Stickstoff und 554 kg Kali). Das Verhältnis von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff zu Kalk und der kleine Gehalt

der Aschen an Nährstoffen deuten auf ein ziemlich reines Wiesenmoor hin.

5. Schwabener Moor.

Die Wiesenmoorproben des Schwabener Moores stammen von den früheren Versuchsflächen der K. Moorkulturanstalt (Plan Nr. 579 der Steuergemeinde Schwaben bei München). An den Probestellen wurde nachstehende Flora vermerkt: viel *Molinia*, *Carex Davalliana* und *panicea*, *Sesleria coerulea*; weniger häufig *Carex pallescens*, *Cirsium palustre*, *Aira caespitosa*, *Dicranum Bonjeani*, *Galium boreale*, *Gentiana acaulis*, *Arundo*, *Potentilla tormentilla*, *Primula farinosa*, *Schoenus ferrugineus* und *Scirpus caespitosus*. Die letzte Pflanze gehört nicht mehr zur Wiesenmoorflora, wir haben es also auch hier mit keinem typischen Wiesenmoor zu tun.

Wenn trotzdem der Gehalt des Schwabener Wiesenmoores an absoluten Pflanzennährstoffen (1310 kg Phosphorsäure, 14601 kg Kalk, 13 385 kg Stickstoff und 491 kg Kali) größer ist als im Amper- oder Starnberg-Leutstettener Moor, so ist dies der verschiedenen Entstehungsart dieser Moore zuzuschreiben (s. oben bei Hochmoor). Das Schwabener Wiesenmoor enthält nicht viel mehr Phosphorsäure und Stickstoff als das Schwabener Hochmoor. Aber an Kali (491 kg gegenüber 225 kg der Hochmoorform) und besonders an Kalk (14601 kg gegenüber 3462 kg der Hochmoorform) übertrifft es das Hochmoor bedeutend.

6. Dachauer Moor.

Bei dem Dachauer Moor seien die Untersuchungen zweier verschiedener Moortypen (*Schoenetum* und *Molinietum*) angeführt um darzutun, wie wechselnd der Nährstoffgehalt zweier in naher botanischer Beziehung stehender Moortypen ein und desselben Moorgebietes sein kann. Beide Wiesenmoortypen liegen — gleich dem Dachauer Hochmoor — in der Steuergemeinde Graßling.

Das *Schoenetum* weist folgenden Pflanzenbestand auf: viel *Schoenus ferrugineus* und *Molinia*; weniger häufig *Briza*, *Primula farinosa*, *Thymus chamaedrys*, *Potentilla silvestris*, *Centaurea jacea*, *Sanguisorba officinalis*, *Tofieldia*, *Galium boreale*, *Brachypodium pinnatum*, *Lasercpitium pruthenicum*, *Buphthalmum*, *Parnassia*, *Lotus corniculatus* und *Arundo phragmites*.

Beim *Molinietum* wurde nachstehende Flora konstatiert: viel *Molinia* mit *Thymus chamaedrys*, dann *Galium boreale* und *mollugo*, *Silene nutans*, *Betonica*, *Scabiosa columbaria*, *Carduus defloratus*, *Buphthalmum*, *Ranunculus montanus*, *Geum rivale*, *Brachypodium pinnatum*, *Calluna*, *Festuca ovina*, *Carex silvatica* und *Briza*.

Beide Moorformen stehen in enger Beziehung zu einander und

dürften sich in derselben Zeitperiode gebildet haben. Auch ihr Nährstoffgehalt erscheint annähernd gleich groß, wenn man die prozentische Zusammensetzung beider Moortypen vergleicht. Auf das Bödenvolum berechnet, findet man aber pro ha auf 20 cm Tiefe im *Schoenetum* 1069 kg Phosphorsäure, 20848 kg Kalk, 4760 kg Stickstoff und 311 kg Kali weniger als im *Molinietum*. Noch auffallender zeigt sich der Nährstoffunterschied beider Wiesenmoortypen bei Gegenüberstellung des absoluten Nährstoffgehaltes des Dachauer Hochmoores. Auf 1 ha und 20 cm Tiefe weist das *Schoenetum* 80 kg Phosphorsäure, 20963 kg Kalk, 454 kg Stickstoff und 72 kg Kali, das *Molinietum* hingegen 1129 kg Phosphorsäure, 41811 kg Kalk, 5214 kg Stickstoff und 383 kg Kali mehr auf als das Dachauer Hochmoor. Dieser große Unterschied wird vorzüglich durch den geringen Wassergehalt verursacht, welchen das *Molinietum* aufweist.

7. Donaumoos.

Das 17000 ha große Donaumoos ist vermutlich aus einem — durch die Donau geschaffenen — seichten Wasserbecken entstanden. Es steht bereits über ein Jahrhundert in Kultur, sodaß von der ursprünglichen Moorflora nur noch wenig zu erkennen ist. Aus den botanischen Aufzeichnungen geht mit Sicherheit hervor, daß das Donaumoos ein Wiesenmoor ist, das eine weit bessere Bodenbeschaffenheit hat als die Moore der Münchener Schotterfläche (Dachauer-, Erdinger Moor).

Im Donaumoos wuchsen nach übereinstimmenden Aussagen von Schrank¹⁾ und Sendtner²⁾ keine *Sphagnum*, wohl aber werden von Schrank *Eriophorum vaginatum*, *Scirpus caespitosus* und *Carex limosa* angeführt. Diese Pflanzen deuten darauf hin, daß auch nährstoffarmer Boden vorhanden ist. Die K. Moorkulturanstalt hat 697 Bodenproben des östlichen Donaumooses auf den Phosphorsäuregehalt untersucht und gefunden, daß in der Trockensubstanz dieses Moores 0,06—0,49 % Phosphorsäure enthalten sind. Pro Hektar finden sich im Wurzelbereich auf 20 cm Tiefe 264—6600 kg Phosphorsäure. Die phosphorsäurearmen Partien sind mehr im Innern des Moores gelegen, wo der Torf eine größere Mächtigkeit (6—7 m) erreicht, die phosphorsäurereichen Flächen an den Rändern des Moores und an torfärmeren Stellen. Die phosphorsäurearmen und die phosphorsäurereichen Partien nehmen den kleineren Teil des Moores ein. Am verbreitetsten sind diejenigen Moorflächen, die in der Trockensubstanz

¹⁾ Franz von Paula Schrank, Naturhistorische und ökonomische Briefe über das Donaumoos, 1795, S. 32—37.

²⁾ Sendtner, Vegetationsverhältnisse Südbayerns, Seite 698.

ca. 0,30 % und pro ha auf 20 cm Tiefe ca. 2100 kg Phosphorsäure aufweisen.

Das Donaumoos-Versuchsfeld der K. Moorkulturanstalt in Karlshuld zeigt obigen mittleren Phosphorsäuregehalt.

Nach zahlreichen Untersuchungen enthält das Versuchsfeld Karlshuld im Mittel 0,36 % Phosphorsäure, 5,25 % Kalk, 3,09 % Stickstoff und 0,078 % Kali; der prozentische Nährstoffgehalt ist also sehr hoch. An Trockensubstanz enthält der Boden 321 kg pro 1 cbm und der absolute Nährstoffgehalt erreicht die Höhe von 2311 kg Phosphorsäure, 33705 kg Kalk, 19838 kg Stickstoff und 501 kg Kali pro ha und 20 cm Tiefe.

Das Donaumoos weist den höchsten Nährstoffgehalt unter den bis jetzt besprochenen Wiesenmooren auf und wird demnach mit Recht zu den nährstoffreichsten bayerischen Mooren gerechnet. Bis jetzt wurde von seinem Kaligehalt angenommen, er wäre nicht viel höher wie in bayerischen Hochmooren. Auf Grund einer größeren Zahl von Kalibestimmungen kann aber an dieser Anschauung nicht mehr festgehalten werden, geht doch sein absoluter Kaligehalt nie unter 277 kg, wohl aber häufig über 750 kg pro ha.

Bei dem Donaumoos entfallen auf 100 Teile Kalk, 58,7 Teile Stickstoff, 6,86 Teile Phosphorsäure und 1,48 Teile Kali und die Reinasche führt 3,66 % Phosphorsäure, 53,4 % Kalk und 0,793 % Kali. Hieraus ist wieder ersichtlich, daß bei typischen Wiesenmooren die Verhältniszahl von Kalk zu den anderen Nährstoffen sich niedrig berechnet und daß trotz des Nährstoffreichtums der Wiesenmoore der Nährstoffgehalt der Asche, abgesehen vom Kalk, geringer ist als in den Hochmooren.

8. Isarm o o s.

Der nordwestliche Teil der Niederung des Isartales, zwischen Landshut und Landau wird durch das Isarm o o s ausgefüllt, das sich auf eine Länge von 34 Kilometer links der Bahn Landshut-Plattling hinzieht. Die Bodenbeschaffenheit wechselt sehr: von 86 untersuchten Bodenproben des östlichen Isarmooses entfallen 33 auf Moorboden, 38 auf anmoorigen Boden und 15 auf Mineralboden.

Die jungfräulichen mehr nassen Teile des östlichen Isarmooses sind meistens mit hohem Schilf bestanden und dienen dem Torfstich. Die trockeneren Moorpartien tragen hauptsächlich *Molinia* und werden landwirtschaftlich genutzt. Von solchen fast ausschließlich mit Blaugras und Blutwurz bewachsenen Flächen (*Molineten*) stammt die untersuchte Bodenprobe, die in der Tabelle aufgeführt ist.

Das *Molinetum* des Isarmooses ist sehr nährstoffreich (2499 kg

Phosphorsäure, 41 222 kg Kalk, 18 726 kg Stickstoff und 535 kg Kali) und bedarf wahrscheinlich außer Kali keiner weiteren Nährstoffzufuhr, bietet daher ein dankbares Kulturobjekt. Die Verhältniszahl von Kalk zu den anderen Nährstoffen stimmt annähernd mit den Donaumoosproben vom Versuchsfeld Karlshuld überein, hingegen bleibt der Nährstoffgehalt der Aschen von dem Isarmooß-*Molinietum* wegen ihres hohen Gehaltes an Mineralbestandteilen erheblich unter dem der Donaumoosaschen.

III. Moore mit Waldvegetation.

Die Moorwälder Bayerns dürften auf nährstoffreicheren Wiesenmooren aufgewachsen sein. Meines Erachtens gibt es keinen natürlichen Wald auf echtem Hochmoor, vielmehr entsteht aus den Moorwäldern infolge Versumpfung und Verarmung an Pflanzennährstoffen Hochmoor. Bei den Moorwäldern können drei Wachstumsstadien unterschieden werden. Während des ersten Entwicklungsstadiums bildet sich Wald auf Wiesenmoor, im zweiten Wachstumsstadium kommt der Moorwald zu seiner kräftigsten Entwicklung und mit Eintreten des dritten Wachstumsstadiums geht der Moorwald infolge Bildung von Hochmoor seiner Vernichtung entgegen.

1. Moorpartien mit Waldvegetation in der Riederfilze bei Wasserburg am Inn.

Riederfilz heißt der östliche Teil des großen Moores am Rettenbach in den Gemeinden Pfaffing und Rettenbach. Die Bezeichnung Filze weist auf ein Hochmoor hin. Doch zeigt nur ein kleiner fast waldloser Teil der Riederfilze wirklichen Hochmoorcharakter. Die Torfschicht ist 4—7 m mächtig: sie lagert auf kalkhaltigem Ton oder kalkhaltig sandigem Ton und gehört nach der chemischen Zusammensetzung dem Niederungsmoor an. Hohe Kiefern und Birken bilden mit einigen dürrtigen Fichten das Oberholz. Das Unterholz ist vertreten durch: *Betula humilis* (Strauchbirke), *Frangula alnus*, *Rubus idaeus*, *Populus tremula*-Gebüsch, *Salix*-Arten und vereinzelt *Pinus montana* (Latschen). An Gräsern und Kräutern sind vorhanden: reichlich *Melampyrum pratense* und *Anthoxanthum odoratum*, spärlich *Galium mollugo*, *Rumex acetosa*, *Peucedanum palustre*, *Aspidium spinulosum*, *Valeriana officinalis*, *Agrostis vulgaris* und *Epilobium angustifolium*. Die Bodendecke bilden *Hylocomium Schreberi* und *splendens*, *Hypnum crista castrensis*, *Dicranum scoparium* und *Cladonia furcata*.

Von den Moorwaldpartien der Riederfilze wurden 16 Bodenproben untersucht. Das Analysenresultat der einzelnen Proben weicht nur unerheblich von der berechneten Mittelzahl ab. Im Mittel führt

das Waldmoor in der Trockensubstanz 10,77 % Rohasche, 0,325 % Phosphorsäure, 1,81 % Kalk, 3,57 % Stickstoff und 0,033 % Kali. Trotz des mäßigen Trockensubstanzgehaltes (177 kg pro 1 cbm) des Bodens sind in demselben pro ha auf 20 cm Tiefe vorhanden: 1150 kg Phosphorsäure, 6407 kg Kalk, 12 638 kg Stickstoff und 117 kg Kali. Der absolute Nährstoffgehalt des Moores ist nicht hoch, aber seine Trockensubstanz enthält viel Phosphorsäure und Stickstoff. Auf 100 Teile Kalk entfallen 197 Teile Stickstoff, 17,9 Teile Phosphorsäure, während bei den typischen Hochmooren auf 100 Teile Kalk 635 Teile Stickstoff und 62 Teile Phosphorsäure und bei den reinen Wiesenmooren auf 100 Teile Kalk ca. 68 Teile Stickstoff und 6,7 Teile Phosphorsäure kommen. Nach der prozentischen Zusammensetzung der Trockensubstanz könnte die Riedertilze ebensogut ein typisches Wiesenmoor sein, nach seiner Verhältniszahl von Kalk zu den anderen Nährstoffen steht es in der Mitte zwischen Hoch- und Niedermoor.

Betrachten wir noch den Nährstoffgehalt der Aschen dieses Moorwaldes, so ergibt sich, daß der Phosphorsäuregehalt größer ist wie in Wiesenmoor-, aber kleiner wie in Hochmooraschen. Der Kalkgehalt stimmt mit den Wiesenmooraschen überein.

2. Moorpartien mit Waldvegetation im Dachauer Moor.

Aus den Waldpartien des Dachauer Moores wurden 2 Proben entnommen nicht weit entfernt von dem bereits erwähnten Moorgebiet.

Die eine Probe stammt aus einem Wald ohne Sphagnen, wo Kiefern mit hoher *Molinia*, *Frangula alnus*, *Brachypodium pinnatum*, *Arundo*, *Agrostis canina* und *Laserpitium pruthenicum* den Hauptbestand bilden, während in der Nähe auch *Potentilla silvestris*, *Eupatorium* und *Rubus caesius* spärlich vertreten sind.

Die zweite Probe stammt aus einem sphagnenhaltigen Wald, der sein bestes Wachstumsstadium überschritten hat. Seine Rohhumusschicht ermöglicht vorerst ein spärliches und kümmerliches Fortkommen von Hochmoorpflanzen, wie z. B. des verderblichen *Sphagnum acutifolium*, sobald aber diese eine größere Verbreitung gewonnen haben, veranlassen sie einen Stillstand im Wachstum des Waldes, und führen den Untergang des Waldes langsam aber sicher herbei. Die Vegetation dieses Moorwaldes besteht aus Kiefern, Birken, *Calluna*, *Sphagnum acutifolium*, *Polytrichum strictum*, *Molinia*, *Hylocomium Schreberi* und *Aspidium spinulosum*.

Der sphagnenfreie Moorwald führt in der Trockensubstanz

2,64 % Kalk, 2,61 % Stickstoff, 0,227 % Phosphorsäure und 0,052 % Kali. Pro ha auf 20 cm Tiefe enthält er 15 152 kg Kalk, 15 010 kg Stickstoff, 1543 kg Phosphorsäure und 298 kg Kali.

Der sphagnenhaltige Moorwald hat in der Trockensubstanz 1,30 % Kalk, 2,80 % Stickstoff, 0,260 % Phosphorsäure und 0,038 % Kali. Seine absoluten Nährstoffmengen sind 5590 kg Kalk, 12 040 kg Stickstoff, 1118 kg Phosphorsäure und 163 kg Kali. Es enthält also pro ha auf 20 cm Tiefe der sphagnenhaltige Moorwald 9562 kg Kalk, 2970 kg Stickstoff, 425 kg Phosphorsäure und 135 kg Kali weniger als der sphagnenlose. Die Nährstoffverminderung des sphagnenhaltigen Moorwaldes beträgt sonach bei Kalk 63,1 %, bei Kali 45,3 %, bei Phosphorsäure 27,5 % und bei Stickstoff 19,8 %. Der leicht auswaschbare Kalk verschwindet am schnellsten und der schwerlösliche an organische Substanz gebundene Stickstoff am langsamsten. Die Verarmung des Moorwaldes an Nährstoffen und in erster Linie an Kalk gestattet das Auftreten des weniger kalkfeindlichen *Sphagnum acutifolium* und diese Sphagnumart ermöglicht das Hinzukommen weiterer Hochmoorpflanzen und leitet damit die Hochmoorbildung ein.

3. Moorpartien mit Waldvegetation bei Glonn.

Der Moorwald bei Glonn gehört in die Steuergemeinde Baiern und liegt am linken Ufer der Glonn. Die Torfschicht ist bis zu 5 m mächtig und lagert auf stark kalkhaltigem, sandigem Ton. Die Moorpartien mit Waldvegetation sind mit großen Föhren und Birken bestanden, unter welchen größere und kleinere Latschen, Rausch-, Moos-, Heidel- und Preiselbeeren, sowie *Drosera rotundifolia*, *Calluna vulgaris* und *Sphagnum* üppig wuchern. Bei diesem Moorwald hat sich die Hochmoorflora mehr entfaltet als beim sphagnenhaltigen Dachauer Moorwald, sein absoluter Nährstoffgehalt steht auch hinter diesem zurück.

Der Gehalt der Trockensubstanz ist mit 2,24 % Kalk, 3,06 % Stickstoff, 0,284 % Phosphorsäure und 0,035 % Kali der eines Wiesenmoores. Die ausgesprochene Ansicht, daß Moorwälder auf nährstoffreichen Wiesenmooren aufwachsen, erhält hierdurch eine neue Bestätigung, desgleichen wird in seinem geringen absoluten Nährstoffgehalt wieder der Beweis erbracht, daß die Verarmung des Moorwaldes an Nährstoffen die Bildung von Hochmoor verursacht. Denn es kommt mit einem Gehalt von 5690 kg Kalk, 7772 kg Stickstoff, 721 kg Phosphorsäure und 89 kg Kali pro ha dem Hochmoor weit näher als dem Wiesenmoor.

IV. Abgetorfte Moore.

Die abgetorften Moore enthalten meistens noch eine größere oder kleinere Torfschicht, die entweder wegen zu hohen Grundwasser-

standes nicht mehr abgebaut werden kann, oder bereits so stark mit mineralischen Bestandteilen des Untergrundes vermischt ist, daß sie sich zur Brenntorfgewinnung nicht mehr eignet. Die Untersuchung der nachstehenden abgetorften Moore, die als Unterlage für die Kulturarbeiten erforderlich war, bietet auch theoretisch mannigfaches Interesse, da sie über die Entstehung der Moore Aufschlüsse gibt.

a) Abgetorfte Moore mit Hochmoorcharakter.

1. Allmannshauser Filz.

Die Untersuchung der abgetorften Allmannshauser Filze, die östlich vom Starnberger See gelegen ist, beschränkte sich auf die 10 ha große Fläche Plan Nr. 1187 der Steuergemeinde Höhenrain. Das abgetorfte Moor hat noch eine Torfschicht von $1\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ m, die auf Kies oder schwach kalkhaltigem, sandigem Ton ruht. Bei der Abtorfung wurde auf die nachfolgende landwirtschaftliche Benützung keine Rücksicht genommen, sodaß die Planierungskosten den größten Teil der aufzuwendenden Kulturkosten ausmachen. Die regellos ausgestochene Fläche trägt einzelne Birkensträucher, dann *Molinia*, *Calluna*, *Drosera* und *Sphagnum*, wird sonach von Hochmoorpflanzen besiedelt.

Der mittlere Aschengehalt des abgetorften Moores ist mit 3,08 % der Trockensubstanz gering. Desgleichen enthält die Trockensubstanz nur 0,091 % Phosphorsäure, 0,300 % Kalk, 1,20 % Stickstoff und 0,0187 % Kali; der absolute Nährstoffgehalt des Moores erreicht demnach nur die Höhe von 326 kg Phosphorsäure, 1074 kg Kalk, 4296 kg Stickstoff und 67 kg Kali. Die abgetorfte Allmannshauser Filze ist ärmer an Kali, Phosphorsäure und Stickstoff als das Chiemsee-Hochmoor und auch sein Kalkgehalt ist im Vergleich zu anderen bayrischen Hochmooren gering. Die Reinasche der abgetorften Allmannshauser Filze enthält bedeutend weniger Phosphorsäure und Kali, aber etwas mehr Kalk als die Reinasche der typischen Hochmoore.

2. Kolbermoor.

Das Kolbermoor gehört dem großen Moorgebiet an, das sich am Westufer des Inns, nur durch die Mangfall und deren Alluvionen unterbrochen, von Großkarolinenfeld bis an das bayerische Hochgebirge bei Brannenburg hinzieht. Die nördlichen Partien bei Kolbermoor und Großkarolinenfeld sind größtenteils ausgestochen und werden zur landwirtschaftlichen Nutzung herangezogen. Typisch für die meisten abgetorften Flächen des Kolbermoores ist der abgetorfte Hochmoorkomplex, genannt „Salinenfilze“. Die Salinenfilze ist Eigen-

tum des K. Hauptsalzamtes Rosenheim und liegt zum größten Teil in der Steuergemeinde Westerndorf. Die sehr schlecht planierten Flächen, in Sa. 178 ha, werden zur Zeit von der K. Moorkulturanstalt in Kultur genommen. Von der zuerst kultivierten, ca. 30 ha großen Fläche (Plan Nr. 479, 481^{1/2}, 483) wurden 24 Bodenproben untersucht.¹⁾

Hier ist die noch vorhandene, auf schwach kalkhaltigem Ton aufgewachsene Torfschicht 1^{1/4}—2^{3/4} m tief. Die abgetorften Flächen tragen an manchen Stellen keine Vegetation, an anderen hingegen führen Moose, Weidenröschen, Blaugras, Heide, Sphagnen oder Brombeerstauden ein üppiges Dasein.

Der mittlere Rohaschengehalt der abgetorften Salinenfilze beträgt 8,80 % der Trockensubstanz. In 100 Teilen wasserfreiem Boden sind im Mittel enthalten: 0,129 % Phosphorsäure, 0,319 % Kalk, 1,45 % Stickstoff und 0,059 % Kali. In 1 cbm Boden sind im Mittel 197 kg Trockensubstanz und die Trockensubstanz weist pro ha auf 20 cm Tiefe 508 kg Phosphorsäure, 1257 kg Kalk, 5713 kg Stickstoff und 232 kg Kali auf. Das Kolbermoor führt auf 1 ha und 20 cm Tiefe mehr als die doppelte Menge Kali und ca. die dreifache Menge Kalk als das Chiemsee-Hochmoor, aber nur unbedeutend mehr Phosphorsäure und Stickstoff.

Die Rohasche der abgetorften Salinenfilze enthält 1,46 % Phosphorsäure, 3,62 % Kalk und 0,67 % Kali; der Nährstoffgehalt der Reinasche steigt auf 6,32 % Phosphorsäure, 15,6 % Kalk und 2,89 % Kali, das ist im Vergleich zum Chiemseemoor ungefähr die gleiche Menge Kali, etwas mehr Kalk und die Hälfte der Phosphorsäure.

3. Abgetorfte Hochmoor bei Seeshaupt am Starnberger See.

Dieses Moor liegt etwa 1^{1/2} km südwestlich der Ortschaft Seeshaupt und gehört zur Steuergemeinde Iffeldorf. Die noch vorhandene 1—2 m mächtige Torfschicht lagert auf schwach kalkhaltigem, tonigem Sand und ist teils vegetationslos, teils mit *Eriophorum vaginatum*, *Calluna*, Flechten und *Aulacomnium* bestanden.

Die Trockensubstanz des Bodens weist 3,53 % Rohasche, 0,110 % Phosphorsäure, 0,398 % Kalk und 1,52 % Stickstoff auf, hat sonach fast die gleiche chemische Zusammensetzung wie die der abgetorften Salinenfilze. Beide Moore haben auch annähernd denselben Gehalt an wasserfreiem Boden, weshalb ihr absoluter Nährstoffgehalt nur wenig von einander abweicht. Die abgetorfte Salinenfilze ist phos-

¹⁾ Näheres siehe Bericht über die Arbeiten der K. Moorkulturanstalt im Jahre 1904, Seite 139.

phosphorsäurereicher als das abgetorfte Moor bei Seeshaupt, hingegen enthält sie weniger Kalk und Stickstoff.

4. Degermoos.

Das Degermoos liegt unweit Hergatz im Algäu, teils in Bayern, teils in Württemberg und hat einen Flächeninhalt von ca. 250 ha. Von einem 60 ha großen abgetorften Teil dieses Moores wurden 18 Bodenproben untersucht; das Ergebnis der Untersuchung wurde schon früher¹⁾ veröffentlicht, weshalb die chemische Zusammensetzung und die Eigentümlichkeiten des Moores hier nur kurz erwähnt werden.

Die noch vorhandene 1—2 m mächtige Torfschicht ruht auf stark kalkhaltigem Ton; sie ist hauptsächlich mit Birken- und Weiden- gebüsch, Brombeeren, Haide, Sphagnen und *Molinia* bewachsen. Die Bodenproben des abgetorften Degermooses haben im Mittel 7,80 % Asche, 0,160 % Phosphorsäure, 0,710 % Kalk, 2,00 % Stickstoff und 0,054 % Kali. Wegen des mäßigen Trockensubstanzgehaltes des Bodens (161 kg pro 1 cbm) erreicht der absolute Nährstoffgehalt desselben nur die Höhe von 515 kg Phosphorsäure, 2286 kg Kalk, 6410 kg Stickstoff und 174 kg Kali. Das abgetorfte Degermoos ist etwas reicher an Kalk und Stickstoff als das abgetorfte Kolbermoor, enthält ebensoviel Phosphorsäure, aber nur den dritten Teil an Kali.

Sehr wahrscheinlich bestehen die untersten Schichten des Degermooses aus Wiesenmoor. Durch die Abtorfung wurden zwar keine Wiesenmoor-, wohl aber Übergangsmoorschichten angeschnitten, was aus dem höheren Kalk- und Stickstoffgehalt des abgetorften Moores zu schließen ist.

5. Abgetorfte Moorpartien mit Hochmoorcharakter im Dachauer Moor.

Der abgetorfte Teil des Dachauer Moores liegt, wie alle von ihm besprochenen Moorarten, in der Steuergemeinde Graßling. Die ausgestochene Fläche ist ein *Molinieto-Callunetum* mit Weiden, *Comarum palustre*, *Potentilla silvestris*, *Sphagnum contortum*, *Lysimachia*, *Eriophorum vaginatum*, *Hypnum* und Birkenbüschen.

Die Trockensubstanz des abgetorften Dachauer Moores mit Hochmoorcharakter hat nachstehende chemische Zusammensetzung: Asche, 6,24 %, Phosphorsäure 0,132 %, Kalk 1,50 %, Stickstoff 2,63 % und Kali 0,022 %. Pro ha auf 20 cm Tiefe sind in demselben vorhanden: 406 kg Phosphorsäure, 4620 kg Kalk, 8112 kg Stickstoff und 67 kg Kali. Der Kaligehalt des abgetorften Moores ist sehr gering, der

¹⁾ Bericht über die Arbeiten der K. Moorkulturanstalt im Jahre 1904, Seite 142.

Kalk- und Stickstoffgehalt hingegen ziemlich hoch. In der Reinasche ist erheblich weniger Kali und Phosphorsäure vorhanden als bei den bisher besprochenen abgetorften Mooren; damit findet eine Annäherung an die Wiesenmoore statt, die auch aus dem Verhältnis vom Kalk zu den übrigen Nährstoffen hervorgeht.

b) Abgetorfte Moore mit Wiesenmoorcharakter.

1. Abgetorfte Moor bei Weilheim.

Hier kommen in Betracht die zum Weilheimer Postbräuanwesen gehörigen Torfgründe Plan Nr. 3552—3557^{1/2} der Steuergemeinde Weilheim. Die 8 ha große ausgestochene Fläche hat immer noch eine 1^{1/2}—2^{1/2} m mächtige Torfschicht, die auf stark kalkhaltigem, sandigem Ton ruht. Die Flora der ausgestochenen Flächen setzt sich zusammen aus *Polytrichum gracile*, *Aulacomnium palustre*, *Geum rivale*, *Climacium dendroides*, *Calluna* und *Sphagnum contortum* treten nur spärlich auf.

Die Trockensubstanz ist mit 0,205 % Phosphorsäure, 3,22 % Kalk und 2,92 % Stickstoff für ein abgetorfte Moor reichlich mit Nährstoffen versehen. Desgleichen erhebt sich der Aschengehalt der Trockensubstanz mit 12,67 % weit über dem abgetorfte Hochmoore und obgleich in 1 cbm Moor nur 160 kg Trockensubstanz sich befinden, kommen doch pro ha auf 20 cm Tiefe 656 kg Phosphorsäure, 10304 kg Kalk und 9344 kg Stickstoff. Der Phosphorsäuregehalt der Asche ist geringer, der Kalkgehalt größer als bei den abgetorfte Hochmooren und auch die kleinere Verhältniszahl von Kalk zu den übrigen Nährstoffen zeigt an, daß dies Moor dem Wiesenmoor angehört.

2. Abgetorfte Moorpartien mit Wiesenmoorcharakter im Dachauer Moor.

Die Probe von dem ausgestochenen Wiesenmoorcharakter tragenden Teil des Dachauer Moores ist unweit von der Bodenprobestelle genommen, die Hochmoorcharakter trägt. Beide abgetorfte Flächen weisen eine ca. 1^{1/4} m mächtige Torflage auf, die auf stark kalkhaltigem Kies lagert. Die Hochmoorbildung muß deshalb auf der einen Fläche früher begonnen haben, als auf der anderen. Auf der Fläche mit Wiesenmoorcharakter wurde nachstehende Flora notiert: *Carex stricta*, *Molinia*, *Arundo*, *Salix cinerea*, *Peucedanum palustre*, *Cirsium palustre*, *Ulmaria*, *Sanguisorba officinalis*, *Lysimachia vulgaris*, *Aira caespitosa*, *Juncus lamprocarpus*, *Valeriana officinalis* und *Galium boreale*.

Diese Vegetation läßt einen größeren Nährstoffgehalt des Bodens erwarten, der nach der chemischen Analyse auch vorhanden ist; denn

in der Trockensubstanz der Probe wurden gefunden 21,34 % Asche, 0,215 % Phosphorsäure, 4,52 % Kalk, 3,00 % Stickstoff und 0,063 % Kali und der absolute Nährstoffgehalt steigt auf 1144 kg Phosphorsäure, 24040 kg Kalk, 15960 kg Stickstoff und 335 kg Kali. Im Gehalt der Aschen an Pflanzennährstoffen sowie in den Verhältniszahlen des Kalkes zu den übrigen Nährstoffen besteht nahezu völlige Übereinstimmung mit nicht abgetorften Wiesenmooren.

B. Über das Düngerbedürfnis südbayerischer Moore.

Der Nährstoffgehalt eines Moores wird hauptsächlich durch den Untergrund oder das Wasser, in welchem das Moor aufwächst, beeinflusst. Je nach dem Gehalt des Nährsubstrates an Pflanzennährstoffen wird eine mehr oder minder anspruchsvolle Flora sich entwickeln und ein an Nährstoffen mehr oder minder reiches Moor sich bilden. Da schon zwei Moore mit annähernd gleicher Vegetation im Nährstoffgehalt von einander abweichen, so wird bei verschiedener Vegetation die Abweichung noch größer sein. Es ist daher ohne weiteres klar, daß es unmöglich ist für Hochmoore oder Wiesenmoore eine Düngung anzugeben, die für sämtliche Variationen dieser Moorformen anwendbar wäre. Selbst der Düngerbedarf von Mooren mit gleichem prozentischen oder absoluten Nährstoffgehalt ist verschieden, haben wir doch bei der Besprechung der Moorpartien mit Waldvegetation der Riederfilze gesehen, daß dieses Moor im ersten Kulturjahr keiner Phosphorsäure- und Stickstoffdüngung bedarf, während sich das Schwabener Moor für die Zufuhr genannter Nährstoffe sehr dankbar erwies, obwohl es mehr Nährstoffe in der oberen Schicht enthält. In der Riederfilze muß daher Phosphorsäure und Stickstoff in einer für die Pflanzen leicht aufnehmbaren Form sich befinden. Die Löslichkeit der Pflanzennährstoffe eines Moores scheint vom Zersetzungszustand des Bodens abhängig zu sein, so daß von zwei Mooren mit gleichem Nährstoffgehalt dasjenige Moor mehr pflanzenlösliche Nährstoffe enthalten wird, das den besten Zersetzungsgrad aufweist. Der am besten zersetzte Moorboden würde der schwächsten Düngung bedürfen. Bei der Frage des Düngerbedürfnisses des Moorbodens wäre demnach Rücksicht zu nehmen 1. auf den prozentischen Nährstoffgehalt des Bodens, 2. auf seinen absoluten Gehalt an Nährstoffen und 3. auf seinen Zersetzungsgrad, bzw. Löslichkeitsgrad der Nährstoffe. Erst bei genügender Beachtung dieser drei Faktoren in Verbindung mit Düngungsversuchen ist ein brauchbares Bild von dem annähernden Düngerbedürfnis eines Moores zu gewinnen.

1. Hochmoore.

Das größte Düngerbedürfnis haben die Hochmoore. Sie sind

auch diejenigen Moore, welche den niedrigsten Nährstoffgehalt und in der Regel den schlechtesten Zersetzungsgrad aufweisen. Ist das Hochmoor nicht oder nur ungenügend entwässert, so sackt es sich nach erfolgter Entwässerung. Die Größe der Sackung hängt von der Stärke der Entwässerung und von dem Zersetzungsgrad des Moores ab. Besonders bei Hochmoor ist es angezeigt den wahrscheinlichen Grad der Sackung zu berücksichtigen, wird doch dadurch der absolute Nährstoffgehalt des Moores erheblich beeinflusst.

Das trockenere nur mäßig zersetzte Chiemsee-Hochmoor bei Bernau ist bei einem absoluten mittleren Nährstoffgehalt von 438 kg Phosphorsäure, 438 kg Kalk, 6032 kg Stickstoff und 104 kg Kali im 1. Kulturjahr, bei Anbau von Kartoffel zu düngen pro ha mit 250 kg Phosphorsäure, 250 kg Kali und 75 kg Stickstoff. Gibt man 250—300 kg Phosphorsäure als 20%iges belg. Kreidephosphat, so ist eine Kalkgabe zu Kartoffel nicht erforderlich, sie wirkt eher schädlich. Der nötige Kalk ist im Phosphat enthalten. Die Phosphorsäure wird stets in Form eines Rohphosphates (Kreide-, Algier-, „Agrikultur“-Phosphat) gegeben, das im ersten Kulturjahr stets besser wirkt und auch billiger ist als Thomasmehl. Als Kalidünger wird zu Kartoffeln nur mehr 40%iges Kalisalz oder schwefelsaure Kalimagnesia benutzt. Die Kalitdüngung ist verwerflich, da sie die Ernten und den Stärkegehalt der Kartoffel erniedrigt. Kalimagnesia kommt wegen des höheren Preises nur da in Betracht, wo es sich um die Erlangung recht stärkereicher Kartoffeln (besonders bei Frühkartoffeln) handelt. Als geeignetstes Stickstoffdüngemittel hat sich der Chilisalpeter bewährt. Die Wirkung des schwefelsauren Ammon und des Kalkstickstoffs steht hinter der des Chilisalpeters zurück.

Im 1. Kulturjahr sind sämtliche Düngemittel erst im Frühjahr auf das Hochmoor zu bringen, weil bei Herbstdüngung durch die vielen Niederschläge der größte Teil der Nährstoffe ausgewaschen wird. Phosphorsäure und Kali werden kurz vor dem Legen (Ende April) ausgestreut, der Stickstoff erst 3—4 Wochen nach dem Legen der Kartoffel. Im 2. Kulturjahr sind alle drei Nährstoffe (gemischt) kurz nach dem Auflaufen der Kartoffel zu geben. Die Düngung im 2. Kulturjahr ermäßigt sich beim Chiemsee-Hochmoor pro ha auf 150 kg Phosphorsäure, 200 kg Kali und 60 kg Stickstoff. Im 3. Kulturjahr wird Winterroggen angebaut oder eine Dauerwiese angelegt. Bei Roggenbau ist gegen Ende April mit 60 kg Phosphorsäure, 90 kg Kali und 45 kg Stickstoff pro ha zu düngen. Kalimagnesia kommt bei Getreidebau nicht zur Anwendung, sondern ausschließlich 40%iges Kalisalz. Die Schaffung von Dauerwiesen auf Hochmoor erfolgt vielfach bereits im 3. Kulturjahr. Kurz vor der

Aussaat (Mitte Mai) der Samenmischung erhalten die anzulegenden Wiesenflächen eine Düngung pro ha von 60—70 kg Phosphorsäure und 100—150 kg Kali und mehrere Wochen nach der Wiesenansaat gibt man vorteilhaft noch 20—30 kg Stickstoff (Chilialpeter) pro ha als Kopfdüngung. In den folgenden Kulturjahren sind die Hochmoorwiesen mit 60 kg Phosphorsäure, 100 kg Kali und 15 kg Stickstoff pro ha zeitig im Frühjahr (Mitte April) zu düngen.

Auf schlechter zersetzten noch nährstoffärmeren Hochmooren, als es das Chiemsee-Hochmoor ist, sind bis jetzt keine Düngungsversuche ausgeführt worden.

2. Wiesenmoore.

Die Wiesenmoore zeigen viel größere Schwankungen im Nährstoffgehalt als die Hochmoore. Zu den Wiesenmooren mit mäßigem Nährstoffgehalt zählen die Moore der Münchener Schotterfläche (Dachauer-, Erdinger- und Schwabener Moore) und zu denen mit reichlichem Nährstoffgehalt das Isarmoos und das Donaumoos. Im Schwabener Moor und in ausgedehnterem Maße im Donaumoos wurden Düngungsversuche ausgeführt, welche über das Düngerbedürfnis dieser Moore Aufschluß geben.

Das Schwabener Moor, dessen Trockensubstanz im Mittel einen Gehalt von 27,91 % Asche, 0,280 % Phosphorsäure, 3,12 % Kalk, 2,86 % Stickstoff und 0,105 % Kali aufweist und das pro ha auf 20 cm Tiefe 1310 kg Phosphorsäure, 14601 kg Kalk, 13385 kg Stickstoff und 491 kg Kali führt, benötigt im ersten Kulturjahr bei Kartoffelanbau pro ha einer Nährstoffzufuhr von 150 kg Phosphorsäure, 200 kg Kali und 30 kg Stickstoff. Im 2. Kulturjahr und teilweise schon im 1. Kulturjahr können im Wiesenmoor Dauerwiesen angelegt werden. Die im 1. Kulturjahr angelegten Wiesen verlangen pro ha 150 kg Phosphorsäure, 200 kg Kali, die im 2. Kulturjahre angelegten Wiesen nur 100 kg Phosphorsäure und 150 kg Kali. Kalk und Stickstoffzufuhr ist überflüssig. Für Wiesen im 3. Kulturjahre genügen 60 kg Phosphorsäure und 100 kg Kali pro ha. Die Zufuhr von Ätzkalk, kohlen-saurem Kalk oder Gips ohne Beigabe anderer Nährstoffe wirkte schädlich.¹⁾ Die verschiedenen Phosphorsäuredüngemittel wirkten bei Frühjahrsdüngung entsprechend dem Löslichkeitsgrade der Phosphorsäure. Die Superphosphate mit ihrer wasserlöslichen Phosphorsäure brachten die höchsten und die Rohphosphate mit ihrer schwerlöslichen Phosphorsäure die niedrigsten Ernten. Die freie Säure des Schwabener Moores vermag bei Früh-

¹⁾ Bericht über die Arbeiten der K. Moorkulturanstalt im Jahre 1905, Seite 16.

jahrsdüngung die schwerlösliche Phosphorsäure von Rohphosphaten (Kreide-, Agrikulturphosphat, Lahnphosphorit) nicht aufzulösen. Das Kali kann entweder im Frühjahr in Form von 40%igem Kalisalz oder im Herbst in Form von Kainit zugeführt werden.

Ausgedehnte Gebiete des Donaumooses weisen in der Trockensubstanz im Mittel 0,36% Phosphorsäure, 5,25% Kalk, 3,09% Stickstoff und 0,078% Kali auf. Sie enthalten pro ha auf 20 cm Tiefe 2311 kg Phosphorsäure, 33705 kg Kalk, 19838 kg Stickstoff und 501 kg Kali. Die als Viehweiden genutzten Flächen werden vielfach in der Weise intensiver bewirtschaftet, daß in den Weidenumbruch Hafer eingebaut wird. Der Zersetzungsgrad des Bodens ist meistens mäßig, weshalb die Düngung des Hafer (1. Kulturjahr) 75 kg Phosphorsäure und 150 kg Kali pro ha ausmachen soll. Nach Hafer werden Kartoffel (2. Kulturjahr) gebaut und sind diese mit 75 kg Phosphorsäure und 120 kg Kali pro ha zu düngen. Im 3. Kulturjahr werden die Felder mit Sommerroggen bestellt, dem 50 kg Phosphorsäure und 80 kg Kali pro ha zugeführt werden. Nach dem Anbau von Sommerroggen folgt die Anlage von Wiesen, diese erhalten fortan eine Düngung von 40 kg Phosphorsäure und 80 kg Kali pro ha.

Das Donaumoos gehört zu den niederschlagsarmen Gebieten, ein Auswaschen der Nährstoffe während der Wintermonate ist nicht zu befürchten und darum werden die Phosphorsäure- und Kalidüngemittel im Herbst auf die Felder gebracht. Die Kartoffeln erhalten das Kali in Form von 40%igem Kalisalz, das Getreide und die Wiesen in Form von Kainit. Als Phosphorsäuredüngemittel wird am besten Thomasmehl verwendet. Die Rohphosphate wirken viel zu langsam.

Die phosphorreichen Bodenstriche im Donaumoos bedürfen voraussichtlich einer etwas geringeren, die phosphorärmeren einer etwas höheren Phosphorsäuregabe. Stickstoffdüngung scheint überall entbehrlich zusein.

3. Moore mit Waldvegetation.

Der absolute Phosphorsäuregehalt in der Riedertifze ist um 160 kg kleiner als der des Schwabener Moores und sogar um 1161 kg kleiner wie im Donaumoos. Trotzdem erwies sich in der Riedertifze¹⁾ im 1. Kulturjahr eine Phosphorsäuredüngung als wirkungslos. Ähnlich verhält es sich mit ihrem Stickstoffbedürfnis, obwohl ihr absoluter Stickstoffgehalt um 747 kg hinter dem des Schwabener Moores zurück-

¹⁾ Bericht über die Arbeiten der K. Moorkulturanstalt im Jahre 1904, Seite 11.

bleibt, geben Kartoffel im 1. Kulturjahr doch ohne Stickstoff die höchsten Ernten.

Sowohl Phosphorsäure als Stickstoff sind in dem gut zersetzten Moor in leichter aufnehmbarer Form vorhanden. Dagegen ist auch hier eine Kalidüngung von 200 kg pro ha geboten.

Der Nährstoffgehalt des Moorwaldes bei Glonn bleibt weit hinter dem des Riedertilz Moorwaldes zurück. Dieser Moorwald hat bereits typischen Hochmoorcharakter angenommen. Nichtsdestoweniger wurde beobachtet, daß dieses Waldmoor im 1. Kulturjahr gute Erträge an Sommerrogen abwarf, obwohl es nur eine schwache Stalldüngung erhielt. Die vorhandenen Nährstoffe Phosphorsäure und Stickstoff müssen sonach auch in diesem Waldmoor für die Pflanzen aufnehmbar sein.

Daß die Moorpartien mit Waldvegetation der Phosphorsäurezufuhr auf die Dauer entbehren können, ist kaum anzunehmen. Wahrscheinlich werden sie bereits nach einigen Jahren außer stande sein, die zu einer Vollernte erforderlichen Phosphorsäuremengen zu stellen. Vom 2. oder 3. Kulturjahr (Wiesen) ab wird eine Düngung jährlich mit 30 kg Phosphorsäure pro ha für diese Moore ausreichen.

4. Abgetorfte Moore.

Das abgetorfte Kolbermoor hat einen absoluten Nährstoffgehalt (508 kg Phosphorsäure, 1257 kg Kalk, 5713 kg Stickstoff und 232 kg Kali), welcher dem des nicht abgetorften Chiemsee-Moores ziemlich nahe kommt. Nur der Kali- (+ 128 kg) und Kalkgehalt (+ 819 kg) ist bei ersterem Moore wesentlich größer als bei letzterem. Es wäre nun zu erwarten, daß der Phosphorsäure- und Stickstoffbedarf beider Moore annähernd gleich sind. Dies trifft jedoch nicht zu, denn bei der abgetorften Kolbermoortilze waren bei Kartoffelbau zur Erzielung einer Vollernte im 1. Kulturjahr 150 kg Phosphorsäure, 200 kg Kali und 60 kg Stickstoff und im 2. Kulturjahr 100 kg Phosphorsäure, 150 kg Kali und 45 kg Stickstoff pro ha nötig, also erheblich weniger als bei dem nicht abgetorften Chiemsee-Moor. Ferner waren bei einer älteren Wiese des abgetorften Kolbermoores, die mehrere Jahre keine Düngung mehr bekommen hatte, zur Erreichung des Höchstbetrages im 1. und 2. Kulturjahr 100 kg Phosphorsäure und 100 kg Kali pro ha im 3. Kulturjahr nur mehr 50 kg Phosphorsäure und 80 kg Kali pro ha erforderlich. Durch die Stickstoffzufuhr konnte bei dieser älteren Kulturwiese keine Ertragsvermehrung bewirkt werden und ebensowenig durch die Kalkzufuhr. Nach neueren Erfahrungen, die bei der Kultur der abgetorften Salinenfilze gemacht wurden, ist es vorteilhaft bei der

Anlage von Wiesen (2. Kulturjahr) eine einmalige Stickstoffdüngung (20 kg) zu geben. Pro ha waren bei den im 2. Kulturjahr stehenden Wiesen 80 kg Phosphorsäure und 120 kg Kali erforderlich, während die im 3. Kulturjahr stehenden Wiesen nur mehr einer Düngung von pro ha 60 kg Phosphorsäure und 100 kg Kali bedürfen.

Das „Degermoos“ hat ungefähr das gleiche Nährstoffbedürfnis in seinen abgetorften Teilen wie das Kolbermoor. Mithin besitzen die abgetorften Hochmoore die Nährstoffe in einer für die Pflanzen leichter aufnehmbaren Form als die nicht abgetorften Hochmoore und wahrscheinlich wird dies auch bei den abgetorften Wiesenmooren gegenüber den nicht abgetorften der Fall sein.

C. Schlussbetrachtungen.

Die Endergebnisse der vorliegenden Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen.

I.

Sowohl die prozentische chemische Zusammensetzung verschiedener Hochmoore als ihr absoluter Nährstoffgehalt ist großen Schwankungen unterworfen.

Am meisten unterscheiden sich die verschiedenen Hochmoorformen im Kalkgehalt; viel geringer sind die Unterschiede im Gehalt an Phosphorsäure, Kali und Stickstoff.

Den höchsten Kalkgehalt weisen diejenigen Hochmoore auf, welche sich eben aus Wiesenmooren gebildet haben und deren Vegetation an das einstige Wiesenmoor erinnert. (S. Tabelle Nr. 6—10). Hier treten die Torfmoose, Sphagnen, nur spärlich auf, und nur solche kommen vor, die mehr Kalk vertragen, wie *Sphagnum acutifolium* und *Sphagnum cuspidatum*.

Den geringsten Kalkgehalt besitzen die Moore mit typischer Hochmoorvegetation, wo die kalkempfindlichen *Sphagna* (*medium*, *rubellum*) eine große Verbreitung erlangt haben. Die Kalkarmut dieser Moore gibt sich bei Berechnung des Kalkgehaltes auf die oberste Moorschicht auf 1 ha und 20 cm Tiefe besonders deutlich zu erkennen. Relativ am kalkreichsten sind hier noch die mit Latschen bestandenen Hochmoore, die demnach auf ganz kalkarmen Hochmooren nicht mehr gedeihen können, wie man denn auch ganz und halb abgestorbene Latschenflecke an den tiefsten Stellen der Chiemsee-Moore antrifft.

Übrigens finden sich in den kalkärmsten Mooren nicht zugleich die übrigen Nährstoffe in geringster Menge. So enthält das Chiemseemoor prozentisch am wenigsten Kalk (0,15%) aber ebensoviel

Phosphorsäure, Kali und Stickstoff wie das kalkreiche Leutstettner Hochmoor mit fast 1 % Kalk.

Fast alle Hochmoorpflanzen können sich bereits auf einer Unterlage entwickeln, die 3 % Stickstoff und 1,2 % Kalk enthält. Nur typische Hochmoorsphagnen kommen hier nicht vor. Es scheint, daß die kalkempfindlichen Sphagnen noch die besten botanischen Anhaltspunkte für die Kalkarmut eines Moores geben. Hierüber sind weitere Untersuchungen im Gang. Chemisch läßt sich ein Moor noch am besten charakterisieren, durch das Verhältnis, in dem der Kalk zu den übrigen Nährstoffen steht. In den typischen Hochmooren 1—5, bei denen der Kalkgehalt nur bis ca. 0,5 % steigt treffen im Mittel auf 100 Teile Kalk 635 Teile Stickstoff, 62 Teile Phosphorsäure und 14,7 Teile Kali; in solchen Hochmoorpartien dagegen, die innerhalb noch bestehender Niederungsmoore sich finden und 0,5—1 % Kalk enthalten, treffen im Mittel auf 100 Teile Kalk nur 260 Teile Stickstoff, 18,7 Teile Phosphorsäure und 5 Teile Kali. Somit besteht kein Zweifel, daß im allgemeinen Wiesenmoore die kalkreichsten und typische Hochmoore die kalkärmsten Moorbildungen sind, und daß aus kalkreichen Wiesenmooren immer kalkärmere Moorformen hervorgehen, unter denen das typische Hochmoor mit den kalkempfindlichen Sphagnen das Schlußglied der Reihe bildet.

Die Verarmung des Bodens an Kalk kann aber nicht die Ursache der Hochmoorbildung sein. Denn Hochmoorpflanzen erscheinen bereits auf einem Boden, der 3 % Stickstoff und 1 % Kalk und darüber enthält, der also noch der üppigsten Wiesenmoorflora reichlich Nahrung an Stickstoff und Kalk liefern könnte. Besonders lehrreich sind die Erscheinungen im Erdinger Moor, das eine sehr kalkreiche Unterlage, sehr kalkreiches Grundwasser besitzt und wo trotzdem das Wiesenmoor sich schon in Hochmoor umwandelt, nachdem es erst eine 50—80 cm mächtige Torfschicht gebildet hat. Kalkarmut ist hier sicher nicht die Ursache der Hochmoorbildung, viel eher der Mangel an Kali, das bereits im Erdinger und Dachauer Wiesenmoor auf einen sehr geringen Betrag herabgesunken und ebenso im Untergrund nur sehr spärlich vorhanden ist. Der Kalkgehalt spielt überhaupt die Rolle nicht, die man ihm bei der Moorbildung zugeschrieben hat. Denn wie es zahlreiche Hochmoorbildungen auf einem Boden mit 1 % Kalk gibt, so gibt es andererseits ebenso zahlreiche Niederungsmoore, die den Kalkgehalt der typischen Hochmoore besitzen. Solche Wiesenmoore kommen in Bayern auch in den Chiemseemooren (mit nur 0,33 % Kalk) ferner im Kirchseoner Moor, in den Oberpfälzer Mooren und a. a. O. vor. In Norddeutschland hat man sie namentlich im Regierungsbezirk Münster kennen

gelernt und Lüdecke fand sie am Oberlauf der Weide bei Breslau.¹⁾

Kalkarmut und auch Stickstoffarmut hat also mit der Hochmoorbildung nichts zu tun. Man muß sich von der Vorstellung völlig frei machen, daß kalkarme Moore Hochmoore sein müßten, oder stickstoffreiche Moore Niedermoores. Für die Bestimmung des Moorecharakters können nur die botanischen Merkmale verwertet werden. Freilich muß man sich bei der botanischen Charakterisierung bewußt bleiben, daß sie sehr wenig Aufklärung über den Nährstoffgehalt des Bodens gibt und über das Düngerbedürfnis auch nicht annähernd entscheiden kann.

Die Hochmoorbildung scheint mit pflanzenbiologischen Verhältnissen, chemisch mit dem Gehalt an sog. Humussäuren und mit der Verarmung des Bodens an Kali zusammenzuhängen. Die Moorkulturanstalt wird demnächst auf diese Verhältnisse zurückkommen.

Die Hochmoorrohasche enthält 1,93—3,65 % Phosphorsäure und die Hochmoorreinasche 4,40—12,40 % dieses Nährstoffes; die Reinasche ist sonach sehr phosphorsäurereich.

An Kali enthält die Rohasche 0,357—1,414 % und die Reinasche 0,853—3,22 %. Die Aschen der Hochmoore führen also viel weniger Kali als Phosphorsäure.

Am reichsten sind die Hochmooraschen an Kalk. Von diesem Stoff weist die Rohasche 3,57—19,23 % und die Reinasche 12,48 bis 41,1 % auf.

Der Kalkgehalt der Hochmooraschen ist um so größer, je mehr die Moore von dem Hochmoorcharakter abweichen, während das Umgekehrte bei deren Kali und Phosphorsäuregehalt der Fall ist.

Sehr interessant ist, daß von norddeutschen Hochmooren das Kehdinger Moor²⁾ eine auffallende Übereinstimmung mit dem stickstoffreichen und kalkarmen Chiemseehochmoor zeigt. Es enthält in der obersten Schicht (im sog. Heidehumus) fast genau die gleichen Mengen Kalk, Stickstoff und Phosphorsäure; nur die Menge der Mineralstoffe in der Asche ist erheblich größer, so daß Phosphorsäure- und Kalkgehalt in der Asche gegenüber dem Chiemseemoor zurücktreten. Die Übereinstimmung ist vielleicht auf eine ähnliche Beschaffenheit des Untergrundes zurückzuführen, der im Kehdinger Moor wie im Chiemseemoor verhältnismäßig reich an Nährstoffen ist. Einen viel geringeren Stickstoffgehalt zeigen nach den Untersuchungen der Moorversuchsstation Bremen die auf Sand gelagerten

¹⁾ Vergl. Lüdecke, Kulturtechniker 1903, S. 112.

²⁾ Virchow, Landw. Jahrb. 1883. XII. S. 128.

jungfräulichen Heide-Hochmoore in Norddeutschland ¹⁾ (im Mittel 1,3 ‰) und noch weniger Stickstoff (0,8 ‰) ist in dem *Eriophoret-Sphagnetum* des Augstunaler Moores enthalten, das Immendorf analysiert hat. ²⁾

Das Verhältnis von Kalk zu Stickstoff berechnet sich aber in allen norddeutschen Hochmooren im Mittel ebensohoch wie in den süddeutschen kalkarmen Hochmooren.

II.

Gleich den Hochmooren zeigen auch die Wiesenmoore die stärksten Schwankungen in ihrem Kalkgehalt und zwar sind sie hier noch größer als bei den Hochmooren. Auf 1 ha und 20 cm Tiefe findet sich in den typischen Hochmooren (Nr. 1—6) zwischen 438 und 1267 kg Kalk, in den aus Wiesenmooren eben entstandenen Hochmooren (Nr. 7—10) zwischen 1439 und 4209 kg, in den Wiesenmooren mit *Calluna* zwischen 3935 und 9638 kg Kalk, während der Kalkgehalt in den reinen Wiesenmooren (Nr. 4—9) bis zu 46 020 kg ansteigt.

Das Hochmoor, welches am meisten dem Wiesenmoor zuneigt, hat fast denselben Kalkgehalt wie das Wiesenmoor, das bereits einzelne Hochmoorpflanzen aufweist. Auch die übrigen Nährstoffe sind in Niedermooresen fast stets in größerer Menge vorrätig als im Hochmoor. Die Verhältniszahl von Kalk zu den anderen Nährstoffen ist bedeutend kleiner als bei den Hochmooren: Roh- und Reinasche enthalten erheblich weniger Phosphorsäure und Kali aber viel mehr Kalk als bei Hochmooren.

III.

Die Waldmoore gehören zu den Übergangsmooren; sie stehen in ihrem Nährstoffgehalt im allgemeinen zwischen Hoch- und Niedermoor.

In der prozentischen Zusammensetzung der Trockensubstanz gleichen sie den Wiesenmooren; in der prozentischen Zusammensetzung der Reinasche stimmen sie mit den kalkreicheren Hochmooren überein. Berechnet man das Verhältnis des Kalkes zu den übrigen Nährstoffen, so nehmen sie fast genau die Mitte zwischen den beiden Hauptmoorformen ein.

Mit dem Auftreten der Sphagnum im Moorwald geht der Nährstoffgehalt sehr zurück. Dabei nimmt der Kalk am meisten ab, der Stickstoff am wenigsten. Phosphorsäure und Stickstoff müssen bei den Moorwäldern in einer für die Pflanzen leicht aufnehmbaren Form

¹⁾ Landw. Jahrb. 1891. XX. S. 405.

²⁾ Weber, Über Vegetation und Entstehung des Hochmoores von Augstunale, Berlin 1902. S. 87.

enthalten sein, weil diese Moore im 1. Kulturjahr keiner (Riedertilz-Moorwald) oder nur einer schwachen (Moorwald bei Glonn) Phosphorsäure- und Stickstoffdüngung bedürfen.

IV.

Das abgetorfte Moor ist ärmer an Phosphorsäure, Stickstoff und Kali als das ursprüngliche jungfräuliche Moor, vorausgesetzt, daß die angeschnittene Moorschicht des abgetorften Moores derselben Moorform angehört, wie das nicht abgetorfte Moor. Dabei enthalten diejenigen abgetorften Moore am wenigsten Nährstoffe, welche im nicht abgetorften Zustand den ausgeprägtesten Hochmoorcharakter aufweisen. Falls durch die Abtorfung nicht schon Wiesenmoorlagen angeschnitten werden, siedelt sich auf der ausgestochenen Fläche abermals eine Hochmoorvegetation an, die den jeweiligen Charakter des Moores mit ziemlicher Sicherheit erkennen läßt.

An Kalk ist das abgetorfte Hochmoor wesentlich reicher als das ursprüngliche Hochmoor. Die Verhältniszahl des Kalkes zu den anderen Nährstoffen wird daher beträchtlich kleiner. Z. B. treffen bei der Allmannshauser Filze auf 100 Teile Kalk nur 400 Teile Stickstoff und 30 Teile Phosphorsäure. Der Phosphorsäuregehalt der Aschen ist bei abgetorften Hochmooren viel geringer als bei den ursprünglichen Hochmooren, wogegen beim Kalkgehalt das Umgekehrte zu konstatieren ist. Das Gesagte gilt auch für abgetorfte Wiesenmoore, wobei natürlich die betreffenden Werte mit den entsprechenden Zahlen der jungfräulichen Wiesenmoore zu vergleichen sind.

V.

In nachstehenden Tabellen sind die wichtigsten Mittelzahlen zusammengestellt, welche die Unterschiede der Hauptmoorformen am besten darstellen.

I. Mittlerer Nährstoffgehalt verschiedener Moore pro ha auf 20 cm Tiefe in kg.

	Typisches Hochmoor	Übergangsmoor mit vorwiegendem Hochmoorcharakter	Waldmoor	Wiesenmoor
Kali	130	111	159	343
Kalk	889	2208	8040	19364
Phosphorsäure	490	413	1101	1288
Stickstoff	5647	5751	12100	13113

II. Mittleres Verhältnis von Kalk zu den übrigen Nährstoffen.

	Auf 100 Teile Kalk treffen im			
	Typischen Hochmoor	Übergangsmoor mit vorwiegendem Hochmoorcharakter	Waldmoor	Wiesenmoor
Kali	14,7	5,01	1,98	1,77
Phosphorsäure	62,1	18,7	13,7	6,65
Stickstoff	635,0	260,0	150,0	67,7

III. Die Reinasche enthält im Mittel in Prozenten im

	Typischen Hochmoor	Übergangsmoor mit vorwiegendem Hochmoorcharakter	Waldmoor	Wiesenmoor
Kali	2,80	1,58	0,726	0,791
Kalk	19,00	31,58	36,78	44,68
Phosphorsäure	10,47	5,90	5,03	2,97

VI.

Das Düngerbedürfnis eines Moores hängt in erster Linie von seinem Nährstoffgehalt ab. Nährstoffarme Moore (Hochmoore) haben stets ein großes Düngerbedürfnis, nährstoffreiche Moore (Wiesenmoore) in der Regel ein geringeres. Doch spielt hierbei die Aufnehmbarkeit (Löslichkeit) der Pflanzennährstoffe eine wichtige Rolle, wie der Vergleich der Riedertilze mit dem Schwabener Moor gezeigt hat (s. S. 23 und 24).

Nicht geringere Bedeutung scheint dem Zersetzungsgrad des Bodens zuzukommen. Leider mangelt es noch an brauchbaren Methoden, diese wichtigen Bodenverhältnisse festzustellen. Das Düngerbedürfnis eines Moores kann deshalb mit Sicherheit nur durch den Düngungsversuch ermittelt werden.

Dennoch bleibt die chemische Untersuchung des Moorbodens nicht nur in allen Fällen wünschenswert, sondern ist sogar unabweisbar notwendig. Denn sie versetzt uns in die Lage zu bestimmen, wie groß der Vorrat des Moores an den einzelnen Pflanzennährstoffen ist und gibt dadurch die unentbehrlichen Anhaltspunkte für die zweckmäßige Ausführung der Düngungsversuche an die Hand.

Die Vegetation der Moore gibt keine zuverlässigen Anhaltspunkte für die Bestimmung des Düngerbedürfnisses. Denn Moore mit Hochmoorpflanzen können im Wurzelbereich der anzubauenden Kulturgewächse die Zusammensetzung guter Wiesenmoore besitzen und Moore mit Niedermoorvegetation können so kalkarm wie echte Hochmoore sein.

Tabelle über den mittleren Nährstoff-

No.	Name des Moores, dem die Proben entnommen sind	In 100 Teilen wasserfr. Boden sind im Mittel enthalten							In 1 cbm Boden sind enthalten in kg: wasserfr. Boden
		Verb. Stoffe incl. CO ₂	Unverb. Stoffe excl. CO ₂	Rein- asche	Phos- phor- säure	Kalk	Stick- stoff	Kali	
I. Hochmoore.									
1	Südliches Chiemseemoor	95,79	4,21	1,21	0,151	0,151	2,08	0,036	145
2	Lienzingerfilze	94,53	5,47	1,49	0,200	0,271	1,89	0,048	160
3	Hochmoor bei Wiesee am Tegernsee	91,65	8,35	1,79	0,183	0,352	2,37		180
4	Hochmoor bei Grating	93,70	6,30	1,47	0,147	0,225	1,34		217
5	Weidfilz bei Penzberg	96,26	3,74	1,55	0,106	0,429	1,38		78
1-5	Berechnete Mittelzahl	94,39	5,61	1,50	0,157	0,285	1,81	0,042	156
6	Kirchseeoner Moor	96,84	3,16	1,48	0,102	0,578	1,40	0,045	56
7	Hochmoorpartien im Erdinger Moor	96,61	3,39	2,61	0,115	0,652	1,60	0,042	118
8	Hochmoorpartien im Starnberg-Leutstettener Moor	94,73	5,27	2,38	0,137	0,930	2,00	0,034	94
9	Hochmoorpartien im Schwabener Moor	87,41	12,59	3,57	0,243	0,921	3,00	0,060	188
10	Hochmoorpartien im Dachauer Moor	93,00	7,00	2,93	0,169	0,961	2,64	0,025	219
6-10	Berechnete Mittelzahl	93,72	6,28	2,59	0,153	0,818	2,13	0,041	135
II. Wiesenmoore.									
1	Erdinger Moor	92,94	7,06	2,94	0,220	0,946	2,59	0,045	208
2	Wiesenmoorpartien in der Weidfilze bei Penzberg	91,47	8,53	5,15	0,171	2,64	2,56	0,025	137
3	Starnberg-Leutstettener Moor	84,03	15,97	9,46	0,279	3,15	3,42	0,039	153
4	Ampermoos	68,77	31,23	15,55	0,301	3,14	2,45	0,171	162
5	Schwabener Moor	72,09	27,91	11,56	0,280	3,12	2,86	0,105	234
6	Dachauer Moor (Schoenetum)	82,75	17,25		0,202	6,20	2,96	0,045	203
6	Dachauer Moor (Molinietum)	59,87	40,13	11,95	0,241	5,87	2,14	0,063	392
7	Donaumoos	80,08	19,92	9,82	0,360	5,25	3,09	0,078	321
8	Isarumoos	66,61	33,39	16,60	0,411	6,78	3,08	0,088	304
1-8	Berechnete Mittelzahl	77,62	22,38	9,22	0,274	4,12	2,79	0,073	235
III. Moore mit Waldvegetation.									
1	Moorpartien mit Waldvegetation in der Riederfilze	89,23	10,77	5,95	0,325	1,81	3,57	0,033	177
2	Moorpartien mit Waldvegetation im Dachauer Moor (sphagnenlose)	78,12	21,88	6,05	0,227	2,64	2,61	0,052	287
2	Moorpartien mit Waldvegetation im Dachauer Moor (sphagnenhaltige)	87,46	12,54	4,49	0,260	1,30	2,80	0,038	215
3	Moorpartien mit Waldvegetation bei Glonn	90,21	9,79	5,29	0,284	2,24	3,06	0,035	127
1-3	Berechnete Mittelzahl	86,26	13,74	5,44	0,274	2,00	3,01	0,0395	201
IV. Abgetorfte Moore.									
A) Mit Hochmoorcharakter.									
1	Allmannshauser Filz	96,92	3,08	1,57	0,091	0,300	1,20	0,0187	179
2	Kolbermoor	91,20	8,80	2,04	0,129	0,319	1,45	0,059	197
3	Abget. Hochmoor bei Seeshaupt am Starnberger See	96,47	3,53	1,30	0,110	0,398	1,52		199
4	Degermoos	92,20	7,80	2,38	0,160	0,710	2,00	0,054	161
5	Abget. Moorpartien mit Hochmoorcharakter im Dachauer Moor	93,76	6,24	3,20	0,132	1,500	2,63	0,022	154
1-5	Berechnete Mittelzahl	94,11	5,89	2,10	0,124	0,645	1,76	0,0384	178
B) Mit Wiesenmoorcharakter.									
1	Abgetorfte Moor bei Weilheim	87,33	12,67	6,71	0,205	3,22	2,92		160
2	Abget. Moorpartien mit Wiesenmoorcharakter im Dachauer Moor	78,66	21,34	11,02	0,215	4,52	3,00	0,063	266
1-2	Berechnete Mittelzahl	83,00	17,00	8,86	0,210	3,87	2,96		213

gehalt der Moore Süd-Bayerns.

Mittlerer Nährstoffgehalt pro ha auf 20 cm Tiefe in kg				Verhältniszahl von Kalk = 100 zu			Die Rohasche ent- hält in %			Die Reinasche ent- hält in %		
Phos- phor- säure	Kalk	Stick- stoff	Kali	Stick- stoff	Phos- phor- säure	Kali	Phos- phor- säure	Kalk	Kali	Phos- phor- säure	Kalk	Kali
438	438	6082	104	1377	100,0	23,8	3,58	3,58	0,855	12,48	12,48	2,97
640	867	6048	154	697	73,8	17,7	3,65	4,95	0,877	13,40	18,20	3,22
659	1267	8532		673	51,9		2,19	4,21		10,20	19,10	
638	976	5816		595	65,3		2,33	3,57		10,00	15,40	
165	669	2160		322	24,9		2,83	11,47		6,84	27,60	
490	889	5647	130	635	62,1	14,7	2,80	5,08	0,749	10,47	19,00	2,80
114	647	1568	50	242	17,6	10,40	3,22	18,29	1,414	6,89	39,00	3,02
271	1439	3776	100	245	17,6	6,44	3,39	19,23	1,239	4,40	25,00	1,61
237	1842	3760	64	204	14,0	3,47	2,60	18,59	0,645	5,75	41,10	1,43
914	3462	11280	225	325	26,3	6,51	1,93	7,31	0,476	6,80	25,80	1,68
740	4209	11563	111	274	17,4	2,60	2,41	13,73	0,357	5,75	32,80	0,85
413	2208	5751	111	260	18,7	5,01	2,43	13,03	0,653	5,90	31,58	1,58
915	3935	10774	187	274,0	23,2	4,75	3,11	13,40	0,640	7,45	32,10	1,53
468	7232	7014	69	97,0	6,5	0,95	2,00	30,95	0,293	3,32	51,26	0,485
854	9638	10464	120	108,5	8,85	1,24	1,74	19,72	0,244	2,95	33,29	0,412
975	10173	7938	554	78,0	9,6	5,45	0,96	10,01	0,547	1,93	20,19	1,100
1310	14601	13385	491	92,0	9,0	3,36	1,00	11,18	0,376	2,42	27,00	0,908
820	25172	12017	183	47,7	3,62	0,73	1,17	35,94	0,260			
1889	40620	16777	494	36,4	4,10	1,07	0,60	14,62	0,157	2,06	54,35	0,520
2311	33705	19838	501	58,7	6,86	1,48	1,80	26,30	0,391	3,66	53,40	0,793
2499	41222	18726	535	45,4	6,06	1,30	1,23	20,30	0,263	2,47	40,84	0,530
1288	19364	13113	343	67,7	6,65	1,77	1,22	18,41	0,326	2,97	44,68	0,791
1150	6407	12638	117	197	17,9	1,82	3,02	16,80	0,306	5,53	30,70	0,511
1543	15152	15010	298	95	8,2	2,00	1,04	12,07	0,240	3,75	43,60	0,860
1118	5590	12040	163	215	20,0	2,92	2,07	10,36	0,300	5,79	28,90	0,840
721	5690	7772	89	136	12,7	1,57	2,90	22,88	0,357	5,37	42,40	0,611
1101	8040	12100	159	150	13,7	1,98	2,00	14,55	0,289	5,03	36,78	0,726
326	1074	4296	67	400	30,3	6,2	2,95	9,74	0,607	5,79	19,1	1,18
508	1257	5713	232	454	40,4	18,4	1,46	3,62	0,670	6,32	15,6	2,89
438	1584	6050		382	27,6		3,11	11,27		8,46	30,6	
515	2286	6440	174	282	22,5	7,6	2,05	9,09	0,692	6,72	29,8	2,27
406	4620	8112	67	175	8,8	1,5	2,11	24,05	0,350	4,12	46,9	0,70
440	2296	6265	136	273	19,3	5,96	2,10	10,95	0,651	5,91	30,71	1,83
656	10304	9344		91	6,4		1,62	25,40		3,05	48,0	
1144	24040	15960	335	66	4,7	1,4	1,00	21,18	0,290	1,95	41,0	0,57
894	16486	12609		76,5	5,43		1,23	22,76		2,37	43,78	

**Tabelle über den Nährstoffgehalt der in dieser Arbeit besprochenen
Moore Süd-Bayerns.**

Analysen No.	No.	Name des Moores, dem die Proben entnommen sind	In 100 Teilen wasserfr. Boden sind enthalten								In 1 cbm Boden sind enthalten in kg; wasserfr. Boden
			Verbr. Stoffe incl. CO ₂	Unverb. Stoffe excl. CO ₂	Rein- asche	Phos- phor- säure	Kalk	Stick- stoff	Kali		
43	1	I. Hochmoore. Südliches Chiemseemoor	95,02	4,98	1,25	0,173	0,083	1,65		145	
44			95,70	4,30	1,12	0,133	0,079	1,73		170	
45			94,62	5,38	1,30	0,141	0,144	1,81		130	
46			96,16	3,84	1,22	0,132	0,146	1,98		159	
47			95,21	4,79	1,16	0,157	0,125	2,52		150	
50			96,57	3,43	1,30	0,137	0,145	1,76	0,040	132	
51			95,39	4,61	1,21	0,144	0,109	1,89	0,065	160	
52			95,03	4,97	1,64	0,223	0,131	2,03	0,052	135	
946			95,71	4,29	1,07	0,137	0,118	2,44	0,021	126	
947			95,74	4,26	0,90	0,131	0,118	2,42	0,020	168	
948			95,24	4,76	1,03	0,133	0,118	2,34	0,029	183	
949			96,33	3,67	0,94	0,141	0,085	2,15	0,020	200	
950			96,95	3,05	1,02	0,131	0,117	2,03	0,017	164	
951			97,29	2,71	0,95	0,123	0,155	1,93	0,009	144	
952			94,72	5,28	1,02	0,185	0,132	2,38	0,029	175	
953			96,10	3,90	0,99	0,137	0,119	2,10	0,025	177	
954			97,13	2,87	0,97	0,154	0,119	1,88	0,021	112	
955			94,65	5,35	1,33	0,194	0,198	2,34	0,044	145	
957	95,55	4,45	2,70	0,218	0,337	2,83	0,051	116			
1081	97,12	2,88	1,39	0,129	0,340	1,39	0,094	57			
1082	95,40	4,60	0,91	0,120	0,272	2,20	0,045	105			
439	2	Lienzingertilze	95,24	4,76	1,49	0,228	0,224	1,62		174	
440			94,72	5,28	1,68	0,217	0,412	2,08		144	
441			93,95	6,05	1,69	0,250	0,302	2,27		178	
442			93,28	6,72	1,27	0,180	0,142	1,77		164	
443			94,37	5,63	1,49	0,171	0,298	1,99		165	
444			95,60	4,40	1,30	0,158	0,251	1,64	0,048	137	
251	3	Hochmoor bei Wiesee am Tegernsee	95,14	4,86	1,31	0,130	0,216	1,84		179	
253			93,84	6,16	1,78	0,196	0,433	2,28		156	
255			87,34	12,66	2,18	0,190	0,465	2,82		178	
256			87,96	12,04	2,23	0,251	0,342	2,81		185	
257			93,93	6,07	1,44	0,147	0,305	2,13		205	
415	4	Hochmoor bei Grafing	95,66	4,34	1,11	0,147	0,173	1,34		179	
416			90,90	9,10	1,52	0,125	0,222	1,29		293	
417			94,96	5,04	1,50	0,156	0,304	1,39		190	
418			93,91	6,09	1,35	0,159	0,181	1,45		171	
419			93,75	6,25	1,58	0,130	0,310	1,27		230	
420			92,96	7,04	1,73	0,163	0,160	1,28		238	
1394	5	Weidfilz bei Penzberg	96,20	3,80	2,15	0,132	0,689	1,32		57	
1395			96,44	3,56	1,60	0,086	0,450	1,23		44	
1399			94,68	5,32	1,25	0,121	0,236	1,54		150	
1400			96,89	3,11	1,45	0,112	0,432	1,37		83	
1405			97,06	2,94	1,36	0,081	0,342	1,40		56	

Analysen No.	No.	Name des Moores, dem die Proben entnommen sind	In 100 Teilen wasserfr. Boden sind enthalten								In 1 cbm Boden sind enthalten in kg: wasserfr. Boden
			Verbr. Stoffe incl. CO ₂	Unverb. Stoffe excl. CO ₂	Rein- asche	Phos- phor- säure	Kalk	Stick- stoff	Kali		
1288 1290 1295	6	Kirchseconer Moor	96,62 98,10 95,79	3,38 1,90 4,21	1,63 1,19 1,63	0,079 0,087 0,139	0,750 0,395 0,590	1,37 0,89 1,95	0,027 0,066 0,041	35 38 95	
1462 1464	7	Hochmoorpartien im Erdinger Moor	97,10 96,13	2,90 3,87	1,60 1,67	0,093 0,138	0,624 0,680	1,25 1,94	0,047 0,038	83 153	
1064	8	Hochmoorpartien im Starnberg-Leutstettener Moor .	94,73	5,27	2,38	0,137	0,980	2,00	0,034	94	
613	9	Hochmoorpartien im Schwabener Moor	87,41	12,59	3,57	0,243	0,921	3,00	0,060	188	
1441 1442 1445	10	Hochmoorpartien im Dachauer Moor	92,38 95,04 91,60	7,62 4,96 8,40	2,93 2,18 3,68	0,135 0,134 0,238	0,868 0,716 1,200	2,53 2,49 2,90	0,028 0,022 0,026	215 194 248	
II. Wiesenmoore.											
1459	1	Erdinger Moor	92,94	7,06	2,94	0,220	0,946	2,59	0,045	208	
1404	2	Wiesenmoorpartien in der Weidfilze bei Penzberg . . .	91,47	8,53	5,15	0,171	2,64	2,56	0,025	137	
1067	3	Starnberg-Leutstettener Moor .	84,03	15,97	9,46	0,279	3,15	3,42	0,039	153	
1450 1452	4	Ampermoos	68,34 69,21	31,66 30,79	12,96 18,05	0,324 0,278	3,56 2,71	2,79 2,11	0,214 0,128	188 136	

Analysen No.	No.	Name des Moores, dem die Proben entnommen sind	In 100 Teilen wasserfr. Boden sind enthalten								In 1 cbm Boden sind enthalten in kg: wasserfr. Boden
			Verbr. Stoffe incl. CO ₂	Unverbr. Stoffe excl. CO ₂	Rein- asche	Phos- phor- säure	Kalk	Stick- stoff	Kali		
596	5	Schwabener Moor	70,84	29,16	10,25	0,225	2,43	2,99	0,125	201	
597			73,61	26,39	11,45	0,272	3,51	2,97	0,077	220	
598			65,53	34,47	13,44	0,254	2,61	2,69	0,133	303	
599			73,82	26,18	12,16	0,359	2,56	2,87	0,071	214	
600			66,10	33,90	12,01	0,280	2,69	2,54	0,108	246	
601			75,44	24,56	12,72	0,290	4,01	2,86	0,067	232	
602			72,86	27,14	10,68	0,309	3,21	2,80	0,082	217	
603			73,68	26,32	12,08	0,314	2,96	2,91	0,059	222	
604			76,21	23,79	9,19	0,282	3,60	3,17	0,065	195	
605			74,19	25,81	12,87	0,247	3,85	2,80	0,087	263	
606	70,40	29,60	11,63	0,240	3,16	2,75	0,088	241			
607	72,40	27,60	10,21	0,286	2,90	2,98	0,104	251			
1431	6	(Schoeneten)	80,34	19,66		0,229	8,29	2,81	0,015	241	
1437		Dauchauer Moor	85,16	14,84	8,85	0,174	4,10	3,11	0,074	165	
1432			65,17	34,83	10,57	0,261	5,38	2,44	0,050	345	
1438			(Molinieten)	54,58	45,42	13,32	0,221	6,37	1,84	0,076	440
101	7	Donaumoos	73,96	26,04	9,09	0,330	4,70	3,27	0,0675	377	
102			77,42	22,58	10,65	0,328	5,66	3,02	0,0551	358	
103			79,56	20,44	10,22	0,364	5,40	3,03	0,0677	308	
104			80,58	19,42	10,36	0,390	5,31	3,17	0,0650	317	
105			71,29	28,71	12,88	0,429	6,97	2,87	0,0883	343	
106			76,75	23,25	12,18	0,417	6,39	3,15		335	
225			85,16	14,84	6,19	0,361	4,19	3,22	0,0938	345	
226			79,44	20,56	10,45	0,439	5,27	3,11	0,1099	343	
227			86,72	13,28	8,40	0,255	4,84	3,02	0,0565	245	
228			82,44	17,56	9,98	0,353	5,07	3,16	0,0871	309	
229	82,37	17,63	9,20	0,347	4,87	2,98	0,0968	317			
230	85,20	14,80	8,33	0,308	4,31	3,10	0,1478	259			
201	8	Isarmoos	66,61	33,39	16,60	0,411	6,78	3,08	0,088	304	
III. Moore mit Waldvegetation.											
856	1	Moorpartien mit Waldvegetation in der Riederfilze	87,86	12,14	6,78	0,346	2,09	3,23	0,038	178	
857			88,93	11,07	6,13	0,384	1,14	3,73	0,042	142	
858			92,05	7,95	4,94	0,304	2,01	3,60	0,014	142	
859			88,17	11,83	4,58	0,285	1,01	3,49	0,046	198	
958			90,67	9,33	5,64	0,281	1,11	3,57	0,027	168	
959			89,61	10,39	5,75	0,320	1,04	3,76	0,032	186	
960			89,23	10,77	5,45	0,340	1,57	3,59	0,029	164	
961			91,39	8,61	6,18	0,224	2,59	3,49	0,014	121	
963			90,13	9,87	5,58	0,288	2,32	3,42	0,025	177	
962			89,17	10,83	5,78	0,323	2,34	3,57	0,033	194	
1413			89,37	10,63	5,87	0,311	1,90	3,54	0,031	181	
1414			88,20	11,80	6,82	0,374	2,14	3,76	0,026	198	
1415			90,07	9,93	5,20	0,309	1,82	3,65	0,033	176	
1416			88,05	11,95	6,78	0,351	2,12	3,62	0,035	209	
1417			88,65	11,35	6,11	0,339	2,21	3,56	0,041	181	
1418			86,06	13,94	7,84	0,428	2,05	3,77	0,056	232	

Analysen No.	No.	Name des Moores, dem die Proben entnommen sind	In 100 Teilen wasserfr. Boden sind enthalten								In 1 cbm Boden sind enthalten in kg: wasserfr. Boden
			Verbr. Stoffe incl. CO ₂	Unverb. Stoffe excl. CO ₂	Rein- asche	Phos- phor- säure	Kalk	Stick- stoff	Kali		
1436	2	(sphagnenlose)	78,12	21,88	6,05	0,227	2,64	2,61	0,052	287	
		Moorpartien mit Waldvegetation im Dachauer Moor									
1435		(sphagnenhaltige)	87,46	12,54	4,49	0,260	1,30	2,80	0,038	215	
762	3	Moorpartien mit Waldvegetation bei Glonn	88,89	11,11	6,32	0,348	2,68	3,34	0,037	132	
764			90,89	9,11	5,12	0,257	2,19	2,86	0,041	118	
765			90,84	9,16	4,43	0,246	1,86	2,97	0,028	132	
IV. Abgetorfte Moore.											
a) Mit Hochmoorcharakter.											
1638	1	Allmannshauser Filz	96,98	3,02	1,25	0,079	0,379	1,24	0,021	181	
1639			97,33	2,67	1,15	0,103	0,291	1,32	0,022	165	
1640			97,39	2,61	1,04	0,080	0,314	1,22	0,007	181	
1641			96,04	3,96	3,27	0,093	0,264	0,94	0,017	132	
1642			96,85	3,15	1,15	0,101	0,254	1,27	0,026	235	
572	2	Kolbermoor	92,50	7,50	1,81	0,146	0,312	1,51	0,061	189	
573			96,08	3,92	1,57	0,121	0,401	1,11	0,021	157	
574			94,02	5,98	1,52	0,127	0,367	1,50	0,046	202	
575			92,18	7,82	1,84	0,194	0,320	1,52	0,050	190	
576			93,88	6,12	1,66	0,129	0,298	1,41	0,041	180	
577			91,09	8,91	1,80	0,180	0,240	1,62	0,064	181	
578			91,38	8,62	1,85	0,164	0,290	1,55	0,078	207	
579			93,45	6,55	1,63	0,162	0,336	1,54	0,047	153	
580			80,42	19,58	2,97	0,097	0,360	1,44	0,116	194	
581			81,50	18,50	3,09	0,098	0,404	1,21	0,097	172	
582			95,67	4,33	1,55	0,096	0,313	1,38	0,033	179	
583			92,10	7,90	4,12	0,108	0,289	1,45	0,056	225	
584			94,55	5,45	1,68	0,088	0,318	1,24	0,042	174	
585			89,70	10,30	2,07	0,152	0,272	1,57	0,076	241	
586			91,25	8,75	2,24	0,153	0,356	1,58	0,074	228	
587			93,62	6,38	1,72	0,117	0,259	1,29	0,045	178	
588			94,49	5,51	1,56	0,113	0,265	1,29	0,043	192	
589			90,06	9,94	2,08	0,121	0,217	1,57	0,059	233	
590			94,55	5,45	1,92	0,092	0,517	1,45	0,037	162	
591			90,66	9,34	2,10	0,135	0,306	1,36	0,046	195	
592			89,62	10,38	2,37	0,106	0,439	1,45	0,065	206	
593			87,64	12,36	2,10	0,125	0,280	1,46	0,075	235	
594			88,64	11,36	2,01	0,151	0,257	1,59	0,074	222	
595			90,68	9,32	1,81	0,114	0,228	1,47	0,064	237	

Analysen No.	No.	Name des Moores, dem die Proben entnommen sind	In 100 Teilen wasserfr. Boden sind enthalten								In 1 cbm Boden sind enthalten in kg; wasserfr. Boden
			Verbr. Stoffe incl. CO ₂	Unverb. Stoffe excl. CO ₂	Rein- asche	Phos- phor- säure	Kalk	Stick- stoff	Kali		
1280	3	Abget. Hochmoor bei Seeshaupt am Starnberger See	94,86	5,14	1,51	0,103	0,409	1,52		191	
1281			96,75	3,25	1,17	0,105	0,342	1,44		191	
1282			97,04	2,96	1,25	0,114	0,434	1,57		238	
1283			97,25	2,75	1,25	0,120	0,405	1,55		174	
536	4	Degermoos	91,46	8,54	1,72	0,164	0,419	1,89	0,1126	189	
537			92,40	7,60	1,59	0,106	0,400	1,57	0,2925	182	
538			92,76	7,24	1,93	0,083	0,415	1,71	0,0473	104	
539			92,38	7,62	2,71	0,158	1,020	2,12	0,0482	186	
540			91,18	8,82	2,67	0,156	0,890	2,05	0,0629	151	
541			91,22	8,78	1,62	0,119	0,425	1,63	0,0535	223	
542			90,96	9,04	1,75	0,152	0,390	1,70	0,0587	209	
543			93,03	6,97	2,08	0,139	0,825	1,59	0,0390	177	
544			88,57	11,43	1,80	0,184	0,383	1,80	0,0794	214	
545			94,53	5,47	1,60	0,094	0,742	1,57		129	
546			93,51	6,49	4,15	0,074	2,730	2,16	0,0293	122	
547			91,08	8,92	3,17	0,206	0,826	2,26	0,0673	132	
1071			91,95	8,05	2,20	0,182	0,580	1,90	0,0631	158	
1072			94,49	5,51	3,10	0,177	0,906	2,30	0,0411	139	
1073			93,56	6,44	2,39	0,200	0,576	2,44	0,0419	142	
1074			91,70	8,30	2,44	0,217	0,423	2,40	0,0579	153	
1075			93,94	6,06	2,27	0,207	0,078	2,64	0,0544	155	
1076			90,97	9,03	3,61	0,259	0,535	2,37	0,0668	150	
1443	5	Abget. Moorpartien mit Hochmoorcharakter im Dachauer Moor	93,76	6,24	3,20	0,132	1,500	2,63	0,0220	154	
b) Mit Wiesenmoorcharakter.											
1267	1	Abget. Moor bei Weilheim	94,28	5,72	4,21	0,114	2,09	3,20		134	
1268			90,38	9,62	5,07	0,190	2,77	3,04		154	
1269			93,05	6,95	5,09	0,144	2,91	2,75		134	
1270			90,04	9,96	5,52	0,193	2,68	3,16		169	
1271			90,13	9,87	5,80	0,194	3,11	3,26		150	
1272			90,95	9,05	4,62	0,228	2,04	3,06		165	
1273			92,15	7,85	5,31	0,179	2,35	3,05		127	
1274			92,60	7,40	6,29	0,124	3,47	2,83		142	
1275			87,53	12,47	6,67	0,206	3,41	2,93		153	
1276			75,70	24,30	12,10	0,351	4,89	2,41		174	
1277			74,26	25,74	10,10	0,277	4,59	2,75		195	
1278			76,89	23,11	9,77	0,267	4,32	2,59		223	
1439	2	Abget. Moorpartien mit Wiesen- moorcharakter im Dachauer Moor	78,66	21,34	11,02	0,215	4,52	3,00	0,0630	266	

Sonderabdruck aus der „Naturwissenschaftlichen Zeitschrift für Forst- und Landwirtschaft“, 6. Jahrgang 1908, 8. Heft.

Verlag von Eugen Ulmer in Stuttgart.

Düngungsversuch zu Kiefern auf Hochmoor.

Von G. von Tüben.

(Mit 3 Abbild.)

Im Jahre 1897 legte ich mit Hilfe des Direktors der k. b. Moorkulturanstalt, Herrn Professor Dr. Baumann, einen Düngungsversuch zu Föhren auf dem Hochmoore in Bernau am Chiemsee an. Es war dies wohl der erste derartige Düngungsversuch, welcher mit Föhren angestellt worden ist. Zunächst hatte er den Zweck festzustellen, wie die Düngung mit je einem Nährstoff (Kali, Phosphorsäure, Stickstoff, Kalk), dann mit je zweien, dreien und endlich mit allen vieren (Volldüngung) auf das Wachstum und Gedeihen der Pflanzen wirke und wie die durch verschiedene Düngung verschieden gedeihenden Pflanzen sich der Schütte gegenüber verhielten. Leider konnte der Versuch damals nicht weiter geführt werden, da ich durch meine Berufung nach Berlin im Herbst 1898 hieran gehindert wurde.

Zimmerhin war es möglich, das Verhalten der Pflanzen gegen die Schütte im Frühjahr 1898 und 1899 festzustellen. Es ergab sich hiebei, daß die Schütte bei Pflanzen jeglicher Düngung auftritt, daß aber kräftig ernährte Pflanzen, wie sie besonders bei der Volldüngung erzogen werden, die Folgen der Schütte leichter überstehen. Der Ernährungszustand der Pflanzen bot also keine Disposition für die Schüttekrankheit.

Im weiteren wurde gefunden, daß sich die Verschiedenheit der Düngung sowohl durch die verschiedene Wuchsgeschwindigkeit und Uppigkeit der Pflanzen aussprach als auch durch die verschiedene Färbung der Benadelung. Die Resultate ergaben sich aus der im Jahre 1901 veröffentlichten Mitteilung und dem Situationsplan des Düngungs-Versuches: „Mit dem Vorstande der k. bayerischen Moorkulturanstalt, Herrn Dr. A. Baumann, legte ich auf den Moorversuchsflächen in Bernau am Chiemsee eine Anzahl von Nadel-

holz-Saatbeeten an. Herr Dr. Baumann ließ dieselben in verschiedener Weise düngen, um den Einfluß der einzelnen Düngemittel auf Wachstum und Gedeihen der Waldpflanzen auf Moorboden zu studieren.

Die Beete mit der gemeinen Kiefer gaben nachher Aufschluß über die Frage nach der Bedeutung verschiedener Ernährung auf die Erkrankung durch den Schüttepliz. Dieselben Beete dienten später zur Ausführung von Bekämpfungsversuchen gegen den Schüttepliz. Gerade der jungfräuliche Moorboden ist zu Düngungsversuchen besonders geeignet. Er hatte noch nie eine Kulturpflanze getragen, noch nie eine Düngung erfahren. Die Düngungsversuche wurden in folgender Art ausgeführt; es wurden vier Serien von Einzelbeeten angelegt.

Ein Beet blieb unbedüngt.

- | | | | | | | | |
|-------|---|-------|--------|-----|---|-------------|---------|
| (I) | 4 | Beete | wurden | mit | 1 | Nährstoff | gedüngt |
| (II) | 5 | " | " | " | 2 | Nährstoffen | " |
| (III) | 5 | " | " | " | 3 | " | " |
| (IV) | 5 | " | " | " | 4 | " | " |

Nach Angabe des Herrn Dr. Baumann wurden die Nährstoffe in folgender Form gegeben:

Kali in Form von chemisch reinem doppelt-kohlensaurem Kali bzw. anderen chemisch reinen Salzen; wenn ein zweiter Nährstoff gegeben werden sollte, als salpetersaures Kali, phosphorsaures Kali.

Phosphorsäure wurde, falls nicht ausdrücklich „Thomasmehl“ bemerkt ist, in Form von Dinatriumphosphat gegeben.

Kalk wurde in Form von reinem kohlensaurem Kalk angewendet.

Stickstoff wurde als Kalisalpeter bzw. Natronsalpeter gegeben.

Kalk und Phosphorsäure als Thomasmehl.

Stickstoff und Kali als salpetersaures Kali.

Die Mengen der Nährstoffe waren pro ha 100 kg Kali, 100 kg Phosphorsäure, 25 kg Stickstoff.

Aus dem beigegebenen Schema ist die Versuchsanordnung deutlich zu ersehen. Anfangs zeigten die jungen Pflanzen intensive Farbenunterschiede, welche auf dem Schema durch Buchstaben zum Ausdruck gebracht sind. Eine Anzahl derselben hatte ein intensives Rotviolett der Nadeln aller Pflanzen, während bei anderen die Pflanzen in allen Teilen rein grün blieben. Die dunkelgrünen Pflanzen waren auch die üppigsten.

Im beigegebenen Schema bezeichnet

- a) rein dunkelgrün, Pflanzen mit üppigem Wuchs,
- b) heller grün,
- c) gelbgrün,
- r) mit roter Farbe der Außenblätter. —.

Am üppigsten und von rein grüner Farbe waren damals folgende Beete:
 Beet 5 Reihe IV mit Phosphorsäure, Kali, Kalk, Stickstoff,
 „ 2 „ III mit Phosphorsäure, Kali, Stickstoff,
 „ 4 „ III mit Phosphorsäure, Kalk, Stickstoff,
 also diejenigen, welche Stickstoff und Phosphorsäure nebst Kalk oder Kali erhalten hatten.

IV	Thomasmehl u. salpeters. Kali	nicht gedüngt	Thomasmehl u. salpeters. Kali	Thomasmehl u. salpeters. Kali	Phosphorsäure Kali, Kalk u. Stickstoff
III	Kali, Kalk und Phosphorsäure	Kali, Stickstoff u. Phosphorsäure	Kali, Kalk u. Stickstoff	Kalk, Phosphorsäure u. Stickstoff	Phosphorsäure u. Stickstoff
II	Kali u. Kalk	Kali u. Phosphorsäure	Kali u. Stickstoff	Kalk u. Phosphorsäure	Kalk u. Stickstoff
I	Kali	Kalk	Phosphorsäure	Stickstoff	nicht gedüngt
	1 Nährstoff	2 Nährstoff	3 Nährstoff	4 Nährstoff	5 Nährstoff

Fig. 1. Düngungsversuch der Kiefer auf Moorboden in Bernau am Chiemsee.

Eine auffallend rote Nadelfarbe zeigte sich bei allen Beeten, die nicht mit Phosphorsäure gedüngt waren, ferner bei 3 Beeten, in denen Phosphorsäure als Thomasmehl gegeben war und in einem Beet, welches Phosphorsäure und Kalk erhalten hatte.

Die Rotfärbung fehlte also bei dem mit Natriumphosphat, Kali, Kalk, Stickstoff, ferner bei dem mit Natriumphosphat, Kali, Stickstoff und dem mit Natriumphosphat, Kalk, Stickstoff und dem mit Natriumphosphat, Kali und dem mit Natriumphosphat allein gedüngten Beete. Aber sie war auch bei einem Beete mit Kali und Stickstoff nicht hervortretend. Es konnte daher damals ein sicherer Schluß vor erneutem Versuche nicht gezogen werden.

Später haben Ramann und Möller einen analogen Versuch, jedoch in Blumentöpfen angestellt und dabei die Rotfärbung ausschließlich bei Phosphorsäuremangel erhalten.

Nach meiner Rückkehr von Berlin nach München habe ich den seinerzeit abgebrochenen Versuch wieder aufgenommen.

Nach dem früheren Schema wurden wieder je 5 Beete in 4 Reihen angelegt:

IV	Kreidephosphat, Kalijalpeter, Kali	nicht gedüngt	wie 16	wie 16	Kali, Kalk, Phosphor., Stickstoff	4 Nährstoffe
	16	17	18	19	20	
III	Kali, Kalk, Phosphor.	Kali, Stickstoff, Phosphor.	Kali, Kalk, Stickstoff	Kalk, Phosphor., Stickstoff	Phosphor., Stickstoff	3 Nährstoffe
	11	12	13	14	15	
II	Kali, Kalk,	Kali, Phosphor.	Kali, Stickstoff	Kalk, Phosphor.	Kalk, Stickstoff	2 Nährstoffe
	6	7	8	9	10	
I	Kali	Kalk	Phosphor.	Stickstoff	nicht gedüngt	1 Nährstoff
	1	2	3	4	5	

Das Versuchsfeld wurde auf neu umbrochener, also vorher noch nicht gedüngter Hochmoorfläche angelegt und durch Herrn Assistent Bauer am 20. Mai 1905 in folgender Weise gedüngt:

Von den Nährstoffen Kali, Phosphorsäure und Kalk wurden je 50 kg pro ha gegeben, Stickstoff wurde in der Menge von 12,5 kg pro ha verabfolgt.

Die nachstehenden Zahlen bedeuten die Menge der verabfolgten Düngemittel für je eine 25 qm große Versuchsparzelle:

Abteilung	Beet	Menge der Düngemittel
I Mit einem Nährstoff	1	320 g doppelt kohlensaures Kali (KHCO_3)
	2	250 g kohlensaurer Kalk (CaCO_3)
	3	625 g Dinatrium-Phosphat (HNa_2PO_4)
	4	200 g Chilisalpeter (NaNO_3)
	5	ohne Düngung

Abteilung	Beet	Menge der Düngemittel
II Mit zwei Nährstoffen	6	320 g KHCO_3 + 250 g CaCO_3
	7	320 g KHCO_3 + 625 g HNa_2PO_4
	8	320 g KHCO_3 + 200 g NaNO_3
	9	250 g CaCO_3 + 625 g HNa_2PO_4
	10	250 g CaCO_3 + 200 g NaNO_3
III Mit drei Nährstoffen	11	320 g KHCO_3 + 250 g CaCO_3 + 625 g HNa_2PO_4
	12	320 g KHCO_3 + 200 g NaNO_3 + 625 g HNa_2PO_4
	13	320 g KHCO_3 + 200 g NaNO_3 + 250 g CaCO_3
	14	625 g HNa_2PO_4 + 200 g NaNO_3 + 250 g CaCO_3
	15	625 g HNa_2PO_4 + 200 g NaNO_3
IV Mit vier Nährstoffen	16	625 g Kreidephosphat, 223 g Kalijalpeter (KNO_3) + 96 g KHCO_3
	17	ungedüngt
	18	625 g Kreidephosphat, 223 g KNO_3 + 96 g KHCO_3
	19	625 g Kreidephosphat, 223 g KNO_3 + 96 g KHCO_3
	20	625 g HNa_2PO_4 + 320 g KHCO_3 + 250 g CaCO_3 + 200 g NaNO_3

Die ungedüngten Beete sind Nr. 5 und 17.

Der Stand des Versuches wurde zu verschiedenen Zeiten festgestellt und war folgender:

IV	gut	fein	gut	gut	gut	26. August 1905
	16	17	18	19	20	
III	gut	gut	fein	gut	gut	
	11	12	13	14	15	
II	fein	gut	fein	ziemlich gut	fein	
	6	7	8	9	10	
I	fein	fein	gut	ungleich ziemlich gut	fein	
	1	2	3	4	5	

IV	sehr gut grün 16	klein rot 17	sehr gut grün 18	sehr gut grün 19	sehr gut grün 20	18. Dezbr. 1905
III	wie 3 11	wie 3 12	fl. rote, doch auch ganz grüne Pfl. 13	noch bessere wie 3 14	noch besser wie 14 15	
II	klein rot 6	wie 3 7	klein rot 8	wie 3 9	klein rot 10	
I	klein rot 1	klein rot 2	groß, meist grün doch auch gleich große lila 3	ungleich in Farbe und Größe 4	klein rot 5	

IV	sehr groß grün 16	klein rot 17	sehr groß grün 18	sehr groß grün 19	sehr groß grün 20	19. Oktober 1906
III	groß grün 11	groß grün 12	klein rot 13	groß grün 14	groß grün 15	
II	klein rot 6	groß grün 7	klein rot 8	groß grün 9	klein rot 10	
I	klein rot 1	klein rot 2	groß grün 3	ziemlich groß und grün 4	klein rot 5	

IV	sehr gut, besser wie 11 42 cm 16	sehr klein 17	wie 16, bis 50 cm 18	etwas minder wie 18 19	wie 19 20	15. Oktober 1907, nachdem die gleiche Düngung wie vorher wiederholt wurde und zwar am 1. Aug. 1907 alle Beete, außer 8, 11—13 und 18—20, die am 19. Aug. gedüngt wurden. Dazu 2 Ab- bildungen.
III	besser noch wie 3 40 cm 11	etwas minder wie 11 12	klein 13	wie 9 25—27 cm hoch 14	wie 14 und 9 15	
II	klein 6	gut = 3 7	klein 8	gut = 3, aber viel gelber 9	schlecht 10	
I	klein 1	klein 2	gut 3	ziemlich klein und klein 4	klein 5	



Fig. 2.

Typische Pflanzen aus den Versuchspartzen 1—10. (Die hier nicht aufgenommenen Pflanzen von 8 entsprachen etwa denen von 10.)

Bei einer Frühjahr-Revision Ende Mai und anfangs Juni 1908 zeigte sich die Schütte auf allen Parzellen, nur die Beete 16, 18 und 20 waren weniger stark verschüttet, da sie am 10. Juli 1907 mit Bordeauxerbrühe und am 14. Juli 1907 mit 2% Kupferkalkpulverbrühe bespritzt worden waren.

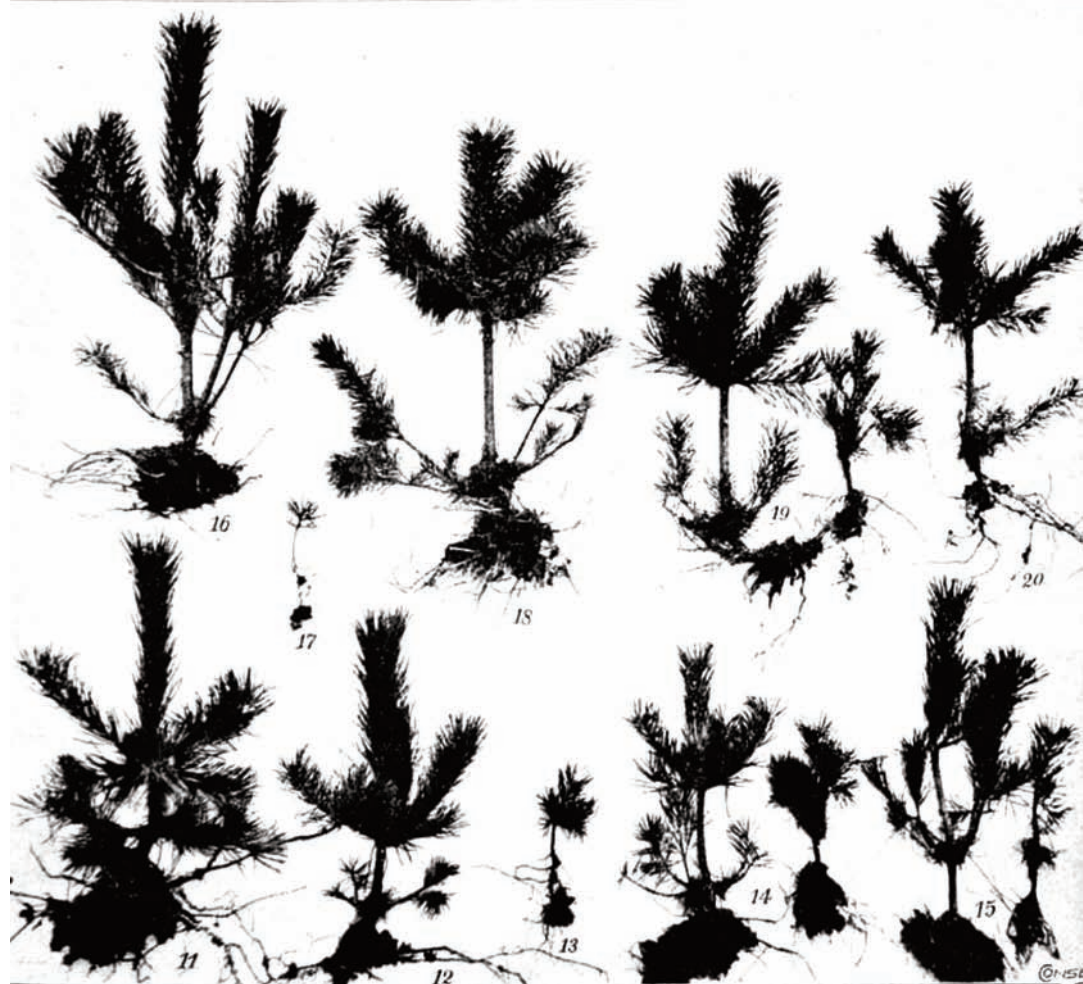


Fig. 3. Typische Pflanzen aus den Versuchspartellen 11—20. (Alle Pflanzen von 1—20 sind im gleichen Maßstabe verkleinert.)

Ganz besonders stachen sie gegen das ganz gleich gedüngte, aber nicht bespritzte Beet 19 ab, welches sehr stark verschüttet war, während es bei der Herbst-Revision noch ebenso gut wie 20 und wenig hinter 18 stand.

Ein großes Feld gleichalter Spirken (aufrechte Form der *Pinus montana*) blieb von Schütte gänzlich verschont.

Nr.	Saat am 18. April 1905	Stand am 26. August 1905	Stand am 18. Dezember 1905	Stand am 19. Oktober 1906
21	Galzler	Viele bläulich	Stein, viele, ganz sila	Hat die längsten Nadeln, etwas sila angelauten
22	Eberwalder	ebenso	ebenso	Sehr viele, aber nur sehr wenige Pflanzen, haben an den äußeren Nadeln bläuliche Farbe
23	Rinnländer	Sehr wenig, klein und rötlich	Noch kleiner und ganz sila	Nur einzelne große Pflanzen mit 2 jähr. Nadeln sind bläulich
24	Normeyer	ebenso wie 23	ebenso klein, aber mehr grün	Eine große 1 jähr. Pflanze hat schwach gerötete Blätter
25—28	Gekaufte Samen, wie bei den Düngungsversuchen	grün	25—27 fast nichts, 28 ziemlich groß und grün	25—28 stielige, kurzadelige Pflanzen von rein grüner Farbe, (21—24 sind dagegen lang und dünnadelig.)

Pinus montana ist gut entwickelt, grün und weniger rötlich angehaucht.

Der Versuch wurde an einer anderen Stelle des Bernauer Moores wiederholt, ergab aber weniger prägnante Resultate.

Außer dem Düngungsversuch wurde auch ein Anbauversuch mit Kiefern-samen verschiedener Provenienz angestellt. Er zeigte deutliche Unterschiede in Größe und Farbe der Pflanzen im ersten und zweiten Jahre.

Galizier- und Eberswalder Same ergab größere, schneller wachsende, Finnländer und Norweger kleinere, langsam wachsende Pflanzen. (Siehe Tabelle Seite 403.)

Im Frühjahr 1908 trat in Bernau starke Schütte auf, hierbei zeigte es sich, daß die beiden nordischen Kiefern von der Schütte trotz ihrer Kleinheit fast gänzlich verschont blieben, daß aber die Eberswalder Kiefern trotz ihrer Größe und Üppigkeit besonders in der unteren Partie stark und die Galizier noch etwas stärker schütteten und zwar trotz einer Bespritzung mit Bordeauxerbrühe am 10. Juli 1907 und mit 2% Kupfertsulfatpulverbrühe (nach Aschenbrandt) am 14. August 1907. 25—28, die nicht gespritzt wurden, schütteten noch viel stärker.

* * *

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß im Bernauer Hochmoor die Volldüngung die größten, üppigsten und grünsten Kiefernpflanzen mit langen Nadeln und guten Knospen ergibt; daß die Phosphorsäuredüngung mit zwei Nährstoffen einen etwas geringeren, aber doch noch guten Erfolg verspricht; daß die Phosphorsäuredüngung mit einem Nährstoff, ja auch ohne jeden weiteren Nährstoff schon ein gutes Resultat gibt.

Die Kiefer hat demnach die Fähigkeit, sich im Hochmoor Stickstoff und Kali anzueignen, um mit Hilfe der Phosphorsäure noch gutes zu leisten. Sie kann aber von diesen Stoffen noch mehr nützlich verwenden, wenn sie ihr wie bei der Volldüngung geboten werden. Dagegen ist die Düngung mit anderen Nährstoffen bei Kali und Kalk ganz und bei Stickstoff fast ganz erfolglos, wenn sie allein oder zusammen, jedoch ohne Phosphorsäure gegeben werden; hierbei ist zu bemerken, daß der Gehalt der Versuchsparzelle ohne Düngung im Mittel 0,25% P_2O_5 der Trockensubstanz enthält.

Aus unserem ersten Versuch vom Jahre 1897—99 geht ferner hervor, daß die Phosphorsäure im Thomasmehl für die Kiefer schwerer oder langsamer aufnehmbar ist, wie im Dinatriumphosphat, oder schädlich wirkt.

Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß bei dem genannten ersten Versuch auch bei der Volldüngung eine rote Nadelanfärbung eintrat, wenn Phosphorsäure im Thomasmehl geboten wurde. Es trifft Mangel an Phosphorsäure, Kleinbleiben der Kiefernpflanzen und Auftreten von Anthocyan zusammen, so daß die ganz kleinen Kiefern besonders rot sind. Zu der Düngung mit Phosphorsäure ist also ein schnell wirkendes Düngemittel zu wählen, jedoch im Hochmoor niemals Superphosphat, das hier alle Pflanzen, die auf seine Wirkung geprüft wurden, ungünstig beeinflusst hat.

Bezüglich der Rotfärbung der Kiefernnadeln ist aber noch zu bemerken, daß sie auch bei großen und üppig gewachsenen Kiefern nicht immer völlig fehlt und daß vielfach in ein und demselben, gleich gedüngten Beete gleich große Pflanzen mit ganz grünen und solche mit roten Blättern auftreten. Das abweichende Verhalten, daß bei unserem ersten Versuche das Beet: „Kalk und Stickstoff“ grün, jenes mit „Kalk und Phosphorsäure“ rot wurde, dürfte wohl auf einer gegenseitigen Verwechslung der für diese beiden Beete bestimmten Düngung beruhen.

Einen beträchtlichen Mangel an Phosphorsäure wird man also annehmen dürfen bei Pflanzen, die besonders rot und zugleich klein geblieben sind.

Die Rotfärbung wird intensiver bei Eintritt der Kälte im Herbst, verschwindet aber bei roten Pflanzen nicht, wenn sie ins Warmhaus gebracht werden. Sie erscheint bei Primär- wie bei Kurztriebennadeln.

Wie aus einigen der zahllosen über Anthocyan geschriebenen Abhandlungen und Beobachtungen hervorgeht, tritt der rote Farbstoff in den Zellen vielfach zur kalten Jahreszeit, im Frühjahr an jungen Trieben oder im Herbst (an Johannistrieben, an Früchten, Blättern, Nadeln) auf, bei Pflanzen im Hochgebirge, ferner bei geknickten, gebrochenen oder geringelten Ästen im Herbst (ich beobachtete es oftmals an Kirschen und *Prunus Padus*), oder bei Pilzkrankheiten und Gallen (Umgebung der Pilzflecke des Birnenrostes, bei Fruchtknoten, Schuppen und jungen Sprossen der Weißerle, die von *Exoascus alni incanae* deformiert sind, *Exobasidiengallen* aller *Vaccinien* und *Andromeda* etc.), aber auch verstärkt unter der Einwirkung des Lichtes (*Exobasidiengallen* der Alpenrosen, Äpfeln auf der Sonnenseite, bei *Valisneria* in besonntem Glase im Sommer, also bei sehr hoher Temperatur).

Nach alledem scheint Anthocyanbildung durch physiologische Prozesse infolge gestörten Stoffwechsels unter sehr verschiedenen Verhältnissen veranlaßt zu werden und daher einer einheitlichen biologischen Deutung nicht unterstellt werden zu können.

Es dürften die Ausführungen Overtons, der das Auftreten des Anthocyans mit dem Zuckergehalt der Gewebe in Verbindung bringt, vielleicht zur Lösung führen.

Wenn Anwesenheit der bei der Eiweiß- und Zellbildung so notwendigen Phosphorsäure den Verbrauch oder die Verwendung von Zucker wesentlich fördert, würde sich vielleicht ergeben, daß Phosphorsäure-Mangel zu Zucker-Anhäufung und somit zur Bildung von Anthocyan führen könne.

Bei Pilzkrankheiten, Gallen, und geknickten Zweigen ist eine erschwerte Abfuhr des Zuckers wohl anzunehmen. Viele Pflanzen leiden bei solchen Verhältnissen unter riesiger Stärkeanhäufung. Eine Beziehung der Rotfärbung zur Schütte ließ sich nicht nachweisen.

Bis zum Frühjahr 1908 waren die Kiefernbeete von Schütte und Insekten völlig verschont geblieben.

Im Frühjahr 1908 trat die Schütte auf, ihr folgten die Rüsselkäfer, welche die schüttekranken Pflanzen benagten und an die Basis der Stämmchen ihre Eier ablegten. Mitte Juli 1908 ließen derartig belegte Pflanzen die entwickelten Maitriebe hängen und machten so kenntlich, daß sie schwer krank seien. Eine Anzahl, die ich heraus zog, zeigte an der Basis unter der braunen, toten, unterminierten Rinde ins Jungholz eingefressen, mehrere Rüsselkäferlarven. Bei einigen anderen waren aber die Wurzeln gebräunt, ohne Rüsselkäfer, so daß man bei ihnen an die Wirkung von Frost denken kann.

Obwohl die kleine Kiefernkultur inmitten des Moores angelegt war, also nicht unmittelbar an Nadelholzkulturen anstieß, sind die Rüsselkäfer angelockt worden. Es hat sich auch hier wieder bestätigt, daß auch die Rüsselkäferlarven ebenso wie die Borkenkäfer besonders kränkelnde Pflanzen angehen, also meist sekundär erscheinen. Als kränkelnd und disponiert muß man dann allerdings jedes frisch gepflanzte Nadelholz betrachten.

Es ist hier offenbar, wie auch Hartig früher schon annahm, der geringere Turgordruck, welcher die Pflanzen für den Insektenbefall disponiert. Bei vollem Turgordruck der Rinde werden diese Insekten-Arten offenbar durch das bei Verletzungen ihnen entgegengetriebene Wasser (und ebenso das Harz) behindert, weiter vorzudringen. Es werden deshalb alle gefälltten Bäume, alle vom Sturm geschobenen Bäume (bei denen also ein Teil der Wurzeln abgerissen ist), alle frisch verpflanzten, also wurzelverletzten Exemplare und alle unter dem Einfluß der Trockenheit stehenden Pflanzen für den Befall disponiert sein. Daraus erklärt sich auch, weshalb die Borkenkäfer dem Sturm folgen und weshalb sie an kränkelnde Bäume — von Raupen kahlgeessene Nadelhölzer — gehen.

Bei meinen noch im Gange befindlichen Untersuchungen über die nach Art der Wund-Borke entstehenden „Rindenplatten“ der Fichte, wie ich sie in dem heißen Sommer 1904 an Fichten mit abgedorrttem Gipfel fand, hat es sich auch wieder gezeigt, daß Borkenkäfer an lebende Fichten gehen können, wenn der Turgor auch nur zeitweilig aufgehoben ist; daß aber bei wiederkehrendem Turgor die Fichte sofort an die Bildung von Wundkork geht und dadurch die Borkenkäfergänge samt ihrer toten Rinden-Umgebung isoliert.

Hier war es zu wirklichen Gängen gekommen, welche von braunen, toten Rindenteilen umgeben waren, dagegen bildete die „Steinbeis-Fichte“ ein Beispiel, daß die eingebohrten Käfer sofort nach dem Einbohren erstickten und von Harz inkrustiert wurden. Die kurzen Einbohrungslöcher wurden von Kork isoliert und die toten Borkenkäfer konnten in den erhärteten Harztropfen nachgewiesen werden. Auch die von Gerlach¹⁾ zuerst beschriebenen, für Rauchsichten charakteristisch gehaltenen, von mir kürzlich auch in rauchfreiem Walde gefundenen, von Kork völlig eingekapselten Rindengänge der *Pissodes*

¹⁾ Forstlich-naturwissenschaftl. Zeitschrift 1898, S. 147.

Hareyniae und scabricollis sind wahrscheinlich in einem Zustand schwachen Turgordruckes der Rinde entstanden und bei vollem Turgor von Kork isoliert worden. Die Korkbildung dürfte an einen gewissen Turgorzustand, abgesehen von der nötigen Temperaturhöhe, gebunden sein.

Ich nehme an, daß bei wiederkehrendem Turgor das Wasser dem Käfer die Atmung hindert.

Zu ähnlicher Annahme kam ich bezüglich der holzbewohnenden, sogenannten halbparsitären Pilze und führte besonders das Verhalten des Hausschwammes, der in lebendes Holz nicht eindringt, auf den Luftmangel im lebenden Holze zurück. Hierauf deutete auch das Verhalten mancher anderer, nur im lufthaltigen Kern wachsenden Pilze wie z. B. *Trametes Pini*. Ich vertrat damit einen anderen Standpunkt wie jene, die solches Verhalten auf eine Abwehr seitens der im Splinte vorhandenen lebenden Zellen — etwa durch Antifermente — zurückführen wollten.

Meine Annahme ist unterdessen durch meinen Assistenten, Herrn Münch, durch sehr subtile Untersuchungen für eine größere Pilzgruppe, die Blausäule-Pilze experimentell bewiesen worden.¹⁾

Es wird eine weitere Aufgabe sein, für Bäume, die von den Raupen der Nonne, des Spanners zc. kahl gefressen wurden, nachzuweisen, ob sie vor dem Befall durch Borkenkäfer eine Turgorminderung erfahren und wie weit der Rindenturgor von dem Wassergehalt des Holzkörpers abhängig ist. Ähnliches gilt für die gleichfalls als Insekten-disponiert geltenden „Rauchfichten“.

Es ist auch noch zu untersuchen, wie weit die kahlgefrassenen Pflanzen für den Frost disponiert sind, da der Verlust an Reservestoffen nach den Untersuchungen von Mez als eine Disposition für das Erfrieren betrachtet werden darf.

Damit wird sich dann auch ergeben, ob die Rüsselkäfer die Schüttopflanzen primär töten oder nur dann, wenn diese bereits in einzelnen Teilen (der Wurzel) erfroren sind. Daß Pflanzen, die in der Wurzel erfroren sind, noch ausschlagen und mit dem vorhandenen Wasser auskommen, um die Wairtriebe zu entwickeln, ist bekannt und entspricht dem Verhalten der Stecklinge und Setzpflanzen. Sobald aber ihr Wassergehalt ein gewisses Minimum erreicht hat, tritt bei der Unmöglichkeit, Wasser durch die Wurzeln nachzuschaffen, ganz plötzliches Welken ein.

¹⁾ Siehe diese Zeitschrift 1907 und 1908.

Untersuchungen über die Humussäuren.

Die Moorkultur hat es bei der Urbarmachung der Moore und ihrer Bewirtschaftung fast ausschließlich mit mehr oder minder zersetzten Pflanzenresten zu tun, die man als Humusstoffe zu bezeichnen pflegt. Unter den Humusstoffen spielen wieder die Humussäuren die wichtigste Rolle. Ein erheblicher Fortschritt in der Moorkultur ist zu erwarten, wenn die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Humusstoffe insbesondere der Humussäuren und der sogenannten sauren Böden näher bekannt sind.

So zahlreich und umfangreich die Arbeiten sind, die über die Humuskörper des Bodens im vorigen Jahrhundert angestellt worden sind, so ist doch das Schlußergebnis wenig befriedigend; namentlich in Bezug auf die Humussäuren, deren genauere Kenntnis für die Hochmoorkultur von größter Bedeutung ist. Stets spricht man von den „freien Säuren“ des Hochmoores, man mißt ihnen großen Einfluß auf das Pflanzenwachstum bei, man stellt mit Rücksicht auf ihre angeblich schädliche Wirkung einschneidende Kulturmaßregeln auf, man arbeitet Methoden zu ihrer Bestimmung aus — und niemand hat diese freien Humussäuren jemals gesehen oder dargestellt; niemand ihre Eigenschaften mit Sicherheit erkannt. Ja, in letzter Zeit ist ihre Existenz überhaupt fragwürdig geworden.

Unter diesen Umständen erscheint eine genauere Erforschung der Humusstoffe, besonders der Humussäuren als eine dringend nötige Aufgabe. Die bayerische Moorkulturanstalt, die durch selbständige Ausführung größerer Kulturen auch finanziell an der Frage beteiligt ist, sucht zu ihrer Lösung in den nachfolgenden Abhandlungen einen Beitrag zu liefern.

Vor allem schien es nötig, die zerstreute Literatur zu ordnen und die sicher gestellten Tatsachen von den Hypothesen zu scheiden.

Diesem Bestreben verdankt die erste Abhandlung ihre Entstehung, welche die wichtigsten Untersuchungen über die „Humussäuren“ zusammenhängend darstellt. Als eine der fruchtbarsten Quellen erwies sich hiebei die erste grosse Arbeit über die Humussäure, die Untersuchung Sprengel's, die heute in Vergessenheit geraten ist. Sprengel, der lange vor Liebig die Bedeutung der Aschenbestandteile für das

Pflanzenwachstum erkannt und schon i. J. 1846 künstliche Düngemittel und Kalk zur Hochmoorkultur empfohlen hat, ist auch ein Pfadfinder auf dem Gebiet der Humusforschung gewesen. Seine sorgfältigen Untersuchungen und Beobachtungen sind heute noch von größtem Wert. Auch die übrigen Arbeiten haben manche wichtige Tatsachen beigebracht, deren Bedeutung erst im Zusammenhang erkannt wird. Unsere historische Darstellung ist deshalb als Einleitung zu den in den nächsten Heften folgenden Untersuchungen vorangestellt und zu deren Verständnis nötig. Sie soll ferner ein Wegweiser sein in dem verwirrten und widerspruchsvollen Arbeitsfeld, sowie Anregung und Erleichterung schaffen bei der Humusforschung, die von ganz neuen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen werden muß. Vielleicht kann auch verhindert werden, daß man immer wieder — aus Mangel an Literaturkenntnis — alte Wege in der Humusforschung einschlägt, die sich schon längst als verfehlt erwiesen haben und daß Tatsachen als neue Errungenschaften beschrieben werden, die früher schon besser und genauer untersucht worden sind.

I.

Geschichte der Humussäuren.

Von A. Baumann.

Inhalt.

A. Die Humussäuren als organische Säuren.	Seite
Sprengel's Untersuchungen	55
Darstellung der Humussäure	55
Löslichkeit und Unlöslichkeit	56
Salze (Humate)	58
Verhalten der Humussäure zu Silikaten und zu Goldchlorid	61
Malaguti's Darstellung der künstlichen Humussäure aus Rohrzucker	62
Berzelius Quellsäure, ihre Darstellung und Eigenschaften	63
Quellsatzsäure, ihre Darstellung und Eigenschaften	64
Mulder, Ulminsäure und Ulmin, Darstellung und Vorkommen	65
Hermann's Beschreibung und Einteilung der Humussäuren und der Humusstoffe	67
Detmer's Untersuchungen über die Humussäure	70
Eggertz Untersuchungen über Humussäuren	72
Sestini's Untersuchungen über Sacculus und Sacculminsäure	74
Früh, Untersuchungen über Sacculus und Humussäure	75
Conrad und Guthzeit, Ueber die Zusammensetzung der künstlichen Humusstoffe, die durch Kochen mit verdünnten Säuren aus Kohlenhydraten gewonnen werden	77

	Seite
Untersuchungen über die Einwirkung der Alkalien auf Kohlenhydrate	78
Hoppe-Seyler's Untersuchungen	79
Künstliche Humusstoffe aus Eiweisskörpern (Melanoidinsäuren)	80
Berthelot und André's Acide humique und ihre Salze	80
Eichhorn's Beobachtungen über die Wirkung der freien Humussäure auf Phosphate und Salze der Alkalien	84
Fleischer, Kissling, Hess, Beobachtungen über die Wirkung der freien Humussäure auf Phosphate und Salze der Alkalien	86
Sostegni, Nachweis verschiedener Humussäuren im Niedermoor und Unterschied zwischen künstlichen und natürlichen Humusstoffen	89
Mayer, Ad., Nachweis verschiedener Humussäuren im Bleisand und Ortstein	89
Miklaur, Nachweis verschiedener Humussäuren im Carexstorf; Veränderung der Humusstoffe durch Säuren und Alkalien	90

B. Die Humussäuren als Colloide.

Einige Eigenschaften der Colloide	91
van Bemmelen, Ueber Humus-Colloide	96
Tacke und Minssen, Verhalten der Phosphate im Hochmoor	99
Rückblick	103
Literatur und Anmerkungen	107

Autoren-Verzeichnis.

	Seite		Seite		Seite
Albert	90	Griesebach	75	Müller	120
André	80, 116	Grote	74	Nencki	114
Bemmelen, van 94, 96, 120		Gutbier	120	Ober	96
Berthelot 80, 116, 103, 23		Guthzeit	77, 113	Ostwald	123
Berzelius	61, 108	Haarst, van	79	Péligot	78
Bobertag	120	Hardy	94	Pikton	96
Bütschli	94, 120	Hermann	67, 110	Quincke	94
Cohnheim	115	Hess	87, 119	Robertson	112
Conrad	77, 113	Hoppe-Seyler	79	Schade	78
Detmer	70	Irvin	112	Schermbeck, van	79
Dobson	112	Jordis	123	Schmiedeberg	80, 115
Eggertz	72, 111, 112	Kiliani	114, 115	Schübler	107
Eichhorn	84, 117	Kissling	88, 108	Schützenberger	115
Emmerling	79	Langstein	115	Sestini 74, 112, 113, 115	
Feilitzen, von	115	Lindner	96	Sieber	114
Feist	120	Lippmann	114	Simon	116
Fischer	120	Loges	79	Sostegni	89
Fleischer	86, 117	Lottermoser	93	Sprengel	55, 107
Flury	120	Malaguti	62	Szillard	123
Framm	78	Malkomesius	90	Tacke	99, 121
Freundlich	121	Mayer	89, 120	Tollens	74, 115
Früh	75, 113	Minssen	99, 121	Warrington	122
Gautier	79	Miklaur	90, 112, 115	Whitney	96
Gorgeu	96	Mulder	65, 80, 110	Zsigmondy	94

A. Die Humussäuren als organische Säuren.

Die erste gründliche Arbeit über die Humussäuren stammt von Sprengel; sie wurde im Jahr 1826 veröffentlicht. Sprengel ist der Entdecker der „Humussäure“ und ihrer „Salze“. Er hat deren Darstellung und Eigenschaften zuerst genau beschrieben und was man heute noch in neueren Lehrbüchern darüber findet, ist in den wichtigsten Punkten auf Sprengel zurückzuführen. (1)

Die Humussäure bildet sich nach Sprengel vorzüglich bei der Fäulnis und Verwesung der Pflanzen, indem sich der größte Teil ihres Kohlenstoffes mit dem Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft und einem Teil des vorhandenen Wassers vereinigt. Künstlich läßt sie sich, wie früher schon Braconnot gezeigt hatte, binnen kurzem darstellen, wenn man Kalihydrat auf Holzfasern und Pflanzenreste einwirken läßt. Sprengel macht darauf aufmerksam, daß zu dieser Umwandlung der Sauerstoff der atmosphärischen Luft sowie das Wasser des Kalihydrates unbedingt nötig sind; denn das Kali wirkt nur so lange auf die Pflanzenreste ein, als Sauerstoff in der das Gemenge umgebenden Luft vorhanden ist. „Übrigens disponieren alle Basen den Kohlenstoff der Pflanzenreste, Sauerstoff aus der Luft anzuziehen, damit sich die Humussäure bilde, zu der alle Basen die größte Verwandtschaft haben.“

Ist ein Boden reich an Basen, so wird die entstehende Humussäure alsbald gebunden; der Boden reagiert neutral und enthält „milden Humus“, der grosse Fruchtbarkeit zeigt.¹⁾ Die Humussäure wird in einem solchen Boden auch leicht weiter in Kohlensäure und Wasser zersetzt.

Ist ein Boden arm an Basen, so bleibt freie Humussäure im Boden; der Boden reagiert sauer, nicht etwa von freier Essigsäure oder Phosphorsäure, wie man früher geglaubt habe, sondern von freier Humussäure. Ein solcher sehr basenarmer, besonders kalkarmer Boden ist der Torfboden, der sich aus Moosen (Sphagnen) gebildet hat (Hochmoortorf). Hier bleibt die Humussäure lange erhalten und findet sich, frei und gebunden, in großer Menge vor. Aus solchem Boden hat sie auch Sprengel dargestellt:

Er behandelte den feinst pulverisierten lufttrockenen Torf zuerst 2 Stunden mit verdünnter Salzsäure, damit sich auch die Basen lösen, die noch mit der Humussäure verbunden waren, filtrierte den ausgelaugten Torf und wusch ihn auf dem Filter aus. Darauf wurde

¹⁾ Aber nicht allein wegen der Humussäure, wie Sprengel hinzufügt, sondern auch wegen der unverbrennlichen basischen Bestandteile, sowie der phosphorsauren und schwefelsauren Salze.

er mit Ammoniaklösung mehrere Tage in einem gut verschlossenen Gefäß digeriert und die dunkelbraune ammoniakalische Lösung mit Salzsäure gefällt. Der so entstandene schwarzbraune Humussäure-Niederschlag ist nicht rein, sondern enthält noch Eisenoxyd und Tonerde. Er wird jetzt in kohlensaurem Natron gelöst und abermals mit Salzsäure in der Kälte ausgefällt. Die Flüssigkeit darf nicht erhitzt werden, weil sich sonst das an die Salzsäure gebundene Eisenoxyd wieder mit der Humussäure vereinigen würde. (s. S. 60).

Die so dargestellte Humussäure enthält nur mehr Spuren unverbrennlicher Substanz. Sie stellt im feuchten Zustand eine schwarzbraune, gelatinöse („schlüpfrige“) Masse dar, deren wasserhaltende Kraft „unglaublich groß“ ist. Denn 100 Gewichtsteile lassen beim Trocknen nur 5 Gewichtsteile Humussäure zurück. (2) Dabei schrumpft die Säure außerordentlich zusammen und zerfällt in unregelmäßige, glänzend schwarze Stücke von muscheligen Bruch.

Über die Löslichkeit der Humussäure hat Sprengel folgendes ermittelt:

1. Die mit einer Säure (Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure) gefällte feuchte Humussäure ist nur so lange in Wasser unlöslich, als sie noch freie Säure enthält. Sowie die Säure durch das Auswaschen schwindet, löst sich auch die Humussäure auf und färbt das Waschwasser weingelb und je länger das Aussüßen fortgesetzt wird, um so größer wird auch die Auflöslichkeit der Humussäure, bis sie zuletzt das Wasser ganz braun färbt. (3) Die feuchte Humussäure braucht zu ihrer Lösung 6500 T. eiskaltes Wasser, 2500 T. Wasser von 18° C. und 150 bis 160 T. siedendes Wasser. Merkwürdigerweise scheidet sich die im heißen Wasser gelöste Säure beim Erkalten des Wassers nicht aus.

2. Wird die Humussäure ihres Hydratwassers beraubt, so wird sie unlöslich in Wasser; das Hydratwasser wird nicht allein durch Trocknen abgespalten, sondern auch durch Gefrieren wässriger Lösungen oder durch den elektrischen Strom. In beiden Fällen scheidet sich die Humussäure aus ihren wässrigen Lösungen als schwarzbraunes Pulver ab, das sich bei der Elektrolyse um den positiven Pol ansammelt. Sie zeigt sich also negativ elektrisch, wie eine Säure. Die durch Gefrieren oder durch den elektrischen Strom abgeschiedene Säure verhält sich genau so gegen Reagentien, wie die durch Hitze ausgetrocknete. Durch lang anhaltendes Kochen kann ein geringer Teil der unlöslichen Humussäure in Lösung gebracht werden.

3. Die in Wasser gelöste Humussäure wird ausgeschieden als wasserhaltige Gallerte:

- a) Durch alle Mineralsäuren, außer durch Phosphorsäure am vollständigsten durch Schwefelsäure. Die organischen Säuren (Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Gallus- und Gerbsäure, Benzoesäure) fällen sie aus ihrer Auflösung in Wasser nicht, aber sie färben diese dunkler. Ebenso verhält sich Schwefelwasserstoff.
- b) Durch alle Salze der alkalischen Erden oder schweren Metalle, mit Ausnahme von Gold. Hierbei vereinigen sich nach Sprengel die Basen mit der Humussäure zu unlöslichen „humusauren Salzen“ (Humaten).
- c) Durch pulverisierte Holzkohle, wobei eine vollständige Fällung stattfindet. Ähnlich scheint das Filtrierpapier zu wirken; filtriert man nämlich konzentrierte oder die in siedendem Wasser gelöste Humussäure, so bleibt stets ein geringer Teil auf dem Papierfilter und die durchlaufende Flüssigkeit ist etwas heller gefärbt.
- d) Durch Kalk oder Barytwasser, falls die Humussäurelösung konzentriert ist; in verdünnten Lösungen erscheint kein Niederschlag. Die Fällung ist auch in konzentrierten Lösungen nicht vollständig.

4. Bemerkenswert ist außerdem, daß die Humussäure nicht ausgeschieden und nicht verändert wird durch Jod, durch Kohlensäure, durch Leim, Eiweiß, Stärke, Schleim, Gummi und Zucker. Kochsalz fällt eine reine wässrige Lösung der Humussäure nicht; wo eine solche Fällung beobachtet wurde, ist sie nach Sprengel auf gleichzeitige Anwesenheit von Chlormagnesium, Gips oder humusauren Salzen zurückzuführen.

5. In Alkohol ist die feuchte Humussäure löslich, die getrocknete nicht: (nach Berzelius ist sie darin schwer und unvollkommen löslich). Ihre Eigenschaft als Säure wurde vor allem daran erkannt, daß sie in feuchtem Zustand blaues Lackmuspapier rötet. Trockene Humussäure zeigt diese Reaktion nicht, also wahrscheinlich auch nicht die durch Gefrieren oder durch den elektrischen Strom ausgeschiedene, weil diese sich nach Sprengel genau wie die trockene verhalten. Man sprach deshalb bald die Vermutung aus, die saure Reaktion rühre nicht von der Humussäure, sondern von der Mineralsäure her, die zur Erzeugung des schwarzbraunen Niederschlages verwendet wurde. Jedoch wird dieser Ansicht von Berzelius und Mulder lebhaft widersprochen. (4)

Man hält die Humussäure sogar für eine verhältnismäßig starke Säure. So sagt Sprengel: Sie zerlegt oder löst die phosphorsaure Kalkerde; sie verbindet sich leicht mit den Alkalien und sind diese

mit Kohlensäure vereinigt, so vertreibt sie dieselbe, sie neutralisiert sie vollständig. Wird die flüssige (in Wasser gelöste) Humussäure oder die in Wasser suspendierte, unter Beihilfe von Wärme, mit kohlensaurem Kalk, Talk und Baryterde behandelt, so verbindet sie sich mit den Basen dieser Salze und die Kohlensäure entweicht als Gas; kurz die Humussäure zeigt sich überall kräftiger als Kohlensäure. Aus diesem Verhalten gegen Phosphate und Carbonate kann jedoch die Säurenatur der Humussäure nicht mit Sicherheit abgeleitet werden. Denn phosphorsaurer Kalk wird auch durch andere Substanzen in Lösung gebracht, die nicht säureartiger Natur sind (so durch humussaures oder zitronensaures Ammoniak etc.) und bei dem Verhalten der Humussäure gegen Carbonat ist es sehr fraglich, ob die abgespaltene Kohlensäure überhaupt aus den kohlensauren Salzen stammt. Ebenso wahrscheinlich ist es, daß sie wenigstens teilweise, von Zersetzung der Humussäure herrührt. Denn alle basischen Substanzen, also auch die Carbonate der Erdalkalien, nehmen bei Zutritt der Luft — wie Sprengel selbst konstatierte — Sauerstoff auf und spalten Kohlensäure ab, wobei die Humussäure oxydiert wird. Merkwürdig bleibt jedenfalls, daß die Humussäure — nach Sprengel — Seifenlösung nicht zu zerlegen vermag, während doch die Kohlensäure freie Fettsäuren daraus abscheidet.

Ein Hauptbeweis für die Säurenatur der Humussäure ist jedenfalls die Bildung von Salzen (Humaten). Die Salze zeigen allerdings sehr merkwürdige Eigenschaften. Mit den Alkalien gibt die Humussäure lösliche Verbindungen, indem sie durch die freien Alkalien so gesättigt wird, daß alle alkalische Reaktion schwindet. Aber schon Berzelius bemerkt, daß sich die Humussäure in diesem Fall verhält wie Pflanzenleim, Pflanzeneiweiß, Indigbraun, Süßholzzucker, Extraktabsatz und andere nicht saure Pflanzenstoffe. Die Salze der Alkalien mit Humussäure krystallisieren nicht, ebensowenig wie die Humussäure selbst; sie liefern beim Austrocknen eine schwarze glänzende Masse, die zerspringt und sich leicht pulverisieren läßt; also die Eigenschaften der reinen trockenen Humussäure zeigt, nur mit dem Unterschied, daß sie sich mit Wasser wieder löst. Von kohlensauren Alkalien wird die Humussäure nicht immer gelöst, wenn es aber geschieht, so werden sie nach Berzelius halb in humussaures Alkali und halb in zweifach kohlensaures Salz verwandelt. (5)

Mit alkalischen Erden und schweren Metallen liefert die Humussäure unlösliche Salze, die ganz das Aussehen der Humussäure besitzen: in feuchtem Zustand braunschwarz, gelatinös und ebenso wasserreich, beim Auswaschen mit reinem Wasser sich allmählich lösend, in trockenem Zustand amorph, glasglänzend, den Steinkohlen

gleichend, hygroskopisch aber in Wasser unlöslich. In freien Alkalien sind sie alle löslich, wie die Humussäure selbst. Man erhält die unlöslichen Humate am besten, wenn man die Lösung der humussäuren Alkalien mit Lösungen der Erdalkalien und schweren Metalle vermischt. Es entsteht z. B. humussaures Eisen beim Vermischen von humussaurem Kali mit schwefelsaurem Eisen. Aber die Wechselzersetzung geht nicht regelmäßig vor sich; es entstehen sehr leicht „basische“ oder „saure“ Salze beim Vermischen mit „neutralem“ humussaurem Kali und die Salze haben sehr häufig keine konstante Zusammensetzung. Setzt man z. B. zu neutralem humussaurem Kali mehr neutrales schwefelsaures Eisenoxyd als zur gegenseitigen Neutralisation der sich zerlegenden Salze erforderlich ist, so erhält man basisch humussaures Eisenoxyd. „Neutralen“ humussäuren Baryt erhält man nur dann, wenn man das neutrale Alkalisalz mit weniger Chlorbaryum versetzt, als zur Zerlegung des Alkalisalzes nötig ist. Nur einige Tropfen mehr Chlorbaryum und sogleich entsteht das basische Salz. Das neutrale Brayumhumat enthält 16%, das basische aber 32% Baryumoxyd. Ebenso verhält sich Calcium, Magnesium, Aluminium.

Merkwürdig ist die leichte Zersetzlichkeit des humussäuren Kalkes und der humussäuren Magnesia. Man braucht eine Auflösung dieser Salze nur bei Luftzutritt und bei Anwendung gelinder Wärme zu verdunsten, so bilden sich kohlsaurer Kalk und kohlsäure Magnesia und die entsprechenden sauren Salze der Humussäure. Beim Gefrieren entmischen sich die humussäuren Salze vollständig; dabei scheiden humussaurer Kalk und Baryt, sowie humussäure Magnesia neben der freien Humussäure kohlsäures Salz ab. Es scheint also, daß sich bei der Verbindung der Humussäure mit alkalischen Substanzen oder bei ihrer Lösung aus der Verbindung stets Kohlensäure bildet, die sich an die Basis heftet.

Ein inniges Verwandtschaftsverhältnis zeigt dagegen die Humussäure gegenüber der Tonerde. „Ist sie einmal damit verbunden, so hält es sehr schwer, sie wieder vollständig davon zu trennen, ohne dass die Humussäure selbst nicht zerlegt wird. Behandelt man die humussäure Alaunerde mit Schwefelsäure, so wird allerdings eine vollständige Zerlegung des Salzes bewirkt, allein zugleich verwandelt sich dann auch die Humussäure in Kohle.“ Bringt man aber Kalkwasser mit humussaurer Tonerde in ein wohlverschlossenes Gefäß, so bildet sich kohlsaurer Kalk und auf der humussäuren Tonerde zeigt sich eine weiße Kruste, die aus Kalk und Tonerde besteht. Hier trennt sich also die Tonerde wieder leicht ab. Offenbar ist die leicht zersetzliche Humussubstanz teilweise zu Kohlensäure oxy-

diert worden, wodurch sich die Bildung der weißen Kruste und des kohlensauren Kalkes erklärt. Aus ihrer Verbindung mit der Humussäure wird die Tonerde weder durch Blutlaugensalz noch durch Schwefelammonium abgeschieden. Aber durch Eisensalze wird sie aus ihrer wäßrigen Lösung wahrscheinlich als Doppelsalz gefällt.

Sehr merkwürdig verhält sich die Humussäure auch zum Eisenoxyd. Unter allen Basen, die im Boden vorkommen, besitzt nämlich nach Sprengel das Eisenoxyd die größte Verwandtschaft zur Humussäure. Deshalb findet sich das humussaure Eisenoxyd auch in allen Bodenarten und bildet einen wesentlichen Bestandteil des schwarzen Raseneisensteines, der oft mehrere Prozente davon enthält. Die freie Humussäure vermag aus dem schwefelsauren Eisenoxyd die Schwefelsäure abzuscheiden und bildet unlösliches humussaures Eisenoxyd. Aber essigsaures Eisenoxyd gibt mit freier Humussäure weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag; aus dem essigsauren Eisenoxyd kann sie also nicht die viel schwächere Essigsäure abscheiden. Eisenchlorid wird durch freie wäßrige Humussäure in der Kälte nicht gefällt; beim Erwärmen entsteht jedoch augenblicklich eine unlösliche Verbindung der Humussäure mit dem Eisenoxyd. Das in Wasser gelöste humussaure Eisenoxyd reagiert nicht gegen Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff, ebensowenig gegen Rhodankalium, Gallussäure und Gerbsäure. Ferrocyankalium gibt nur einen Niederschlag, wenn man etwas Salzsäure oder Salpetersäure zusetzt. Ferricyankalium gibt auf Zusatz von Salzsäure einen bläulich-grünen Niederschlag; (es scheint, daß ein Teil des Eisenoxys durch die Humussäure reduziert und die Humussäure auf Kosten des im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffes oxydiert wird. D. Verf.) Durch Kalkwasser wird weder das feuchte noch trockene humussaure Eisenoxyd zerlegt. Auffallend ist das Verhalten gegen Chlor. Leitet man Chlorgas in eine wäßrige Lösung der Humussäure, so fällt unter Entfärbung der Lösung ein weißer harzähnlicher Körper aus; leitet man dagegen Chlor in eine wäßrige Lösung des humussauren Eisenoxys, so wird dieses zerlegt. Eisenoxyd senkt sich zu Boden und die Flüssigkeit wird wasserhell.

Das humussaure Eisenoxydul bildet sich sehr schnell bei Berührung von wäßriger Humussäure mit blankem Eisen. Es ist in reinem und kohlensäurehaltigem Wasser leicht löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich erst dann ein Niederschlag ab, wenn sich das Oxydul in Oxyd verwandelt hat. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich erst eine metallisch glänzende Haut, die später zu Boden sinkt und sich durch eine neue ersetzt.

Ganz ähnlich verhält sich auffallender Weise das Mangan. Bringt man in Wasser gelöste Humussäure mit schwefelsaurem Manganoxydul zusammen, so erfolgt nur bei Luftzutritt ein Niederschlag. Hieraus scheint hervorzugehen, sagt Sprengel, daß sich nur das Oxyd des Mangans mit der Humussäure verbindet und doch wissen wir, daß nur die Oxydulform eine salzfähige Basis ist. Behandelt man das schwarze Manganoxyd in der Wärme mit wäßriger Humussäure, so verbindet sich das Mangan mit der Humussäure. Diese Verbindung ist leicht in Ammoniak auflöslich, aber unlöslich in kohlensaurem Alkali und Ätzkali; sie verhält sich gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Blutlaugensalz wie das humus-saure Eisenoxyd.

Neutrales humussaures Bleioxyd entsteht durch Vermischen der Lösungen von humussauren Alkalien und essigsaurem Blei. Es ist in Alkalien leicht löslich, und in dieser Lösung bewirken weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium einen Niederschlag. Durch Schwefelsäure wird es vollständig zersetzt.

Von grossem Interesse ist auch das Verhalten der Humussäure zu kieselsauren Salzen und zu Goldchlorid. Aus kieselsaurem Kali scheidet wäßrige Humussäure freie Kieselsäure ab unter Bildung von humussaurem Kali und in ähnlicher Weise soll die Humussäure auch die Silikate des Calciums und Magnesiums zerlegen; denn behandelt man diese in der Wärme mit gelöster oder suspensierter Humussäure, so findet man in der filtrierten Flüssigkeit die humus-sauren Salze des Kalkes und der Magnesia.

Durch Goldlösung wird die Humussäurelösung (konzentriert oder verdünnt) schön purpurn gefärbt: eine Reaktion, die auch dann noch eintritt, wenn 1 T. Humussäure in 10 000 T. Wasser gelöst ist. Goldchlorid kann also nach Sprengel zur Entdeckung der Humus-säure verwendet werden. In humussaurem Kali oder Ammoniak gibt Goldlösung keinen Niederschlag.

Die sorgfältigen und eingehenden Beobachtungen Sprengel's, der auch zahlreiche quantitative Analysen ausführte, sind für die Beurteilung der Humussäure und ihrer Salze von größter Bedeutung.

Nach Sprengel beschäftigt sich zunächst Berzelius mit den Humussäuren des Bodens. Er erkennt die Arbeiten von Sprengel als grundlegend an, glaubt aber, gestützt auf frühere Untersuchungen von Boullay und Malaguti, daß die Humussäuren sich aus Kohlenhydraten nicht allein durch Alkalien, sondern auch durch Erhitzen mit Säuren gewinnen ließen. Es entstehen hiebei zwei schwarzbraune Körper; der eine ist in Alkalien löslich und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als schwarzbrauner Niederschlag wieder aus-

gefällt, der ganz ähnliche Eigenschaften wie die Humussäure Sprengel's besitzt. Der andere ist in Alkalien unlöslich und ist wahrscheinlich nichts anderes als was Sprengel und andere mit dem Namen „Humuskohle“ bezeichneten.

Den in Alkalien löslichen Teil nannte Berzelius 1839 Humussäure (Huminsäure), den in Alkalien unlöslichen Teil Humin. Um diese Stoffe aus Zucker darzustellen, löst man nach Malaguti 10 T. Rohrzucker in einem Gemisch von 1 T. konzentrierter Schwefelsäure und 30 T. Wasser auf und kocht in einem offenen Gefäß. Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen fängt die Bildung eines braunen Schaumes an, den man nach und nach aufammelt. Das verdunstete Wasser wird stets durch neues ersetzt und mit dem Sammeln des Schaumes fortgefahren, solange er sich noch bildet. Man vermischt ihn mit reinem Wasser, bringt ihn auf ein Filtrum und wäscht ihn mit Wasser aus. Nach dem Trocknen sieht man, daß die Masse teilweise aus Schuppen und aus einem Pulver besteht. Die Schuppen, welche Huminsäure sind, röten Lakmus und werden von Alkali aufgelöst; das Pulver oder Humin ist vollkommen neutral und in Alkali unlöslich, man trennt daher beide durch Behandeln mit einer schwachen Lösung von Kalihydrat, aus welcher die Huminsäure nachher durch eine Säure gefällt wird. Sie bildet nun im Wasser unlösliche, braune Flocken. Werden diese mit Wasser gekocht, so verwandeln sie sich nach und nach in ein Pulver, das nicht mehr von Alkali aufgelöst wird. Kurz sie verwandeln sich in Humin. Offenbar also bildet sich durch den katalytischen Einfluß der Schwefelsäure ¹⁾ zuerst Huminsäure und aus dieser nachher durch den Einfluß des Kochens Humin. Dies geht ferner daraus hervor, daß wenn die Einwirkung der Säure langsam und bei nicht so hoher Temperatur stattfindet, nur Schuppen von Huminsäure entstehen. (6)

Bemerkenswert ist das Ergebnis der Analyse:

Huminsäure und Humin haben vollkommen gleiche chemische Zusammensetzung; nach Malaguti

	Gefunden	Atome	berechnet
Kohlenstoff	57,48	2	57,6
Wasserstoff	4,76	2	4,7
Sauerstoff	37,76	1	37,68

Die Humussäure, die Sprengel untersucht hatte, stimmt im Kohlenstoffgehalt mit der Huminsäure Malaguti's überein. Auch be-

¹⁾ Die Schwefelsäure wird bei dem beschriebenen Verfahren nicht verändert! Ebenso wenig werden beim Kochen mit Salpetersäure in entsprechender Verdünnung niedrigere Oxydationsstufen derselben gebildet.

rechnet Berzelius aus der Zusammensetzung des von Sprengel analysierten humussauren Baryts und humussauren Kalis die gleiche Sättigungskapazität. Dagegen enthält Sprengels Humussäure nur 2,1% Wasserstoff, also nicht einmal die Hälfte im Vergleich zur Humussäure Malagutis. Nach Berzelius soll ein Analysenfehler vorliegen.

Hinsichtlich der künstlichen Bildung der Humussäure stellt Malaguti noch fest, daß alle Säuren sowohl anorganische als organische in gleicher Weise in der Wärme auf Rohrzucker einwirken, selbst wenn sie sehr verdünnt sind. Dabei wird der Rohrzucker erst in Traubenzucker und bei Luftzutritt in Humussäure und Ameisensäure, bei Luftabschluß nur in Humussäure umgewandelt. Diese Wirkung der Säuren tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, sobald Traubenzucker entstanden ist. Bei sehr verdünnten Säuren ist stets Zutritt der atm. Luft (Sauerstoff) nötig. (7)

Berzelius entdeckte auch noch zwei andere Humussäuren, die Quellsäure (Acid. crenicum von $\chi\epsilon\iota\upsilon\eta$ -Quelle, daher auch Krensäure genannt) und die Quellsatzsäure (Acid. apocrenicum oder Apokrensäure). Auch diese Säuren sollen in verfaulenden Vegetabilien und im Boden überall vorkommen, sowie künstlich darzustellen sein.

Die Quellsäure fand Berzelius zuerst in einer eisenhaltigen Mineralquelle Schwedens, der Porlaquelle, — daher der Name — später fand er beide Säuren in verschiedenen Eisenwässern und mit Eisenoxyd verbunden in dem roten Schlamm, der aus eisenhaltigem Wasser sich absetzt. Sie sind deshalb auch im Eisenocker und Sumpferz, ferner im Polierschiefer und in der Infusorienerde enthalten und werden aus diesen Substanzen durch Kochen mit Kalilauge in Lösung gebracht.¹⁾

Übersättigt man die alkalische Lösung mit Essigsäure und setzt essigsaures Kupfer zu, so fällt zunächst das in Essigsäure unlösliche braungefärbte quellsatzsaure Kupfer aus. Im Filtrat aber erhält man das quellsaure Kupfer als „lichtgraugrünen“ Niederschlag, wenn man die freie Essigsäure mit kohlensaurem Ammon neutralisiert. Zur Darstellung der freien Säure werden die Kupferverbindungen mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die in Lösung gehenden Säuren noch weiter gereinigt, da sie stets verschiedene Beimengungen, besonders Kalk, Magnesia, Mangan enthalten.

Die gelöste Quellsäure muß vor der Einwirkung der atmosphärischen Luft geschützt und in luftleerem Raum abgedampft werden,

¹⁾ Dabei setzt sich aus dem Ocker das Eisenoxyd zu Boden und wird abfiltriert. Aber vollkommen kann Quellsäure von dem Eisenoxyd nicht getrennt werden, „sondern es riecht nach dem Glühen immer bräunlich und folgt dem Magnet.“

da sie sonst zu Quellsatzsäure oxydiert wird. Rein stellt die Quellsäure eine harte rissige Masse dar „ohne alle Zeichen einer Krystallisation.“ Sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und wasserfreiem Alkohol. Ihre Lösung in Wasser wird zähe wie Syrup, ehe sie eintrocknet. Die Quellsäure ist geruchlos und schmeckt in trockenem Zustand stechend und deutlich sauer, in konzentrierter Lösung nur zusammenziehend und in einer verdünnten fehlt fast jeder Geschmack, obwohl sie Lackmuspapier noch stark rötet.

Als eine besondere Eigentümlichkeit der Quellsäure wird angeführt, daß sie mit Kieselsäure und mit Tonerdehydrat unlösliche Verbindungen eingeht, die sich mit gewöhnlichen Reagentien nicht mehr zersetzen lassen. Wenn Kieselsäure mit einer quellsäurehaltigen Flüssigkeit gefällt wird, so enthält der dunkelgraue Niederschlag Quellsäure, von der zwar etwas mit Alkali ausgezogen werden kann; „allein dennoch wird die Kieselsäure beim Glühen schwarz und branstig animalisch riechend.“ Feucht ist er dunkelgrau, aber beim Trocknen wird er fast weiß. Und das „Tonerdesalz“ entsteht, wenn man eine Lösung von Quellsäure mit feuchtem Tonerdehydrat vermischt, als eine gelbe unlösliche Verbindung, die sich in überschüssiger Quellsäure wieder löst. Diese Lösung hinterläßt beim Eindampfen an der Luft einen blaßgelben, durchsichtigen, in Wasser löslichen Firnis. Wenn die Quellsäure mit Basen verbunden ist, verändert sie sich leicht, ungefähr wie Galläpfelsäure. Setzt man Ätzkali zur Quellsäure, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich dunkler und dampft man das Gemisch an der Luft ein, so wird der Rückstand schwarzbraun. Es hat sich aus dem Salz der Quellsäure das der Quellsatzsäure gebildet, die wieder zu den dunkel gefärbten Humusstoffen gehört. (8)

Die Quellsatzsäure ist der Quellsäure in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, sie ist jedoch dunkel gefärbt und nur zum Teil in Wasser und Alkohol löslich und schmeckt nicht sauer, sondern zusammenziehend wie Gerbstoff, obwohl sie Lackmus rötet. Aus ihrer wäßrigen Lösung wird sie gleich der Humussäure mit unorganischen Säuren und auch durch Chlorammonium gefällt. Wie die Quellsäure verbindet sie sich mit unlöslichem Tonerdehydrat; beide Säuren können die Carbonate nicht zerlegen, aber sie treiben Essigsäure aus ihren Salzen aus. Sie lösen sich nämlich in neutralem essigsaurem Alkali, das dabei sauer wird, von freier Essigsäure; beim Verdunsten einer solchen Lösung bleibt durch Verflüchtigung der Essigsäure ein neutraler Rückstand. In essigsaurem Kalk oder Baryt lösen sie sich nicht, aber die Flüssigkeit wird sauer und es bildet

sich gleichzeitig ein unlösliches quellsaures bzw. quellsatzsaures Salz.

Die Salze der Quellsäure und der Quellsatzsäure gleichen sich außerordentlich. Nur sind die quellsatzsauren Salze braun gefärbt, die quellsauren gelblich weiß, mit Ausnahme des Kupfersalzes, das nach Berzelius anfangs schmutzig weiß sein soll, wenn es sich gesammelt hat, aber lichtgrau aussieht mit einem starken Stich in's Grün und Gelbgrün. Die quellsatzsauren Alkalien sind in Alkohol etwas leichter löslich als die quellsauren. Die Lösung beider Säuren in Ammoniak wird beim Abdampfen sauer (von einem sauren Ammoniaksalz) obwohl der Rückstand noch viel durch Kali abdestillierbares Ammoniak enthält. Löslich sind von beiden Säuren nur die Salze der Alkalien, der Magnesia und des Eisenoxyds, teilweise auch die Kalksalze. (9)

Als Berzelius einen verfaulten Eichenstamm untersuchte, konnte er die darin enthaltene Huminsäure kaum von der Quellsatzsäure unterscheiden. Namentlich stimmten die Reaktionen des Alkalisalzes mit den alkalischen Erden und Kupferoxydsalzen völlig mit den Reaktionen der Quellsatzsäure überein. (10) Quellsäure, Quellsatzsäure und Huminsäure zeigen somit eine auffallende Verwandtschaft. Künstlich soll nach Berzelius Quellsäure und Quellsatzsäure neben „künstlicher Gerbsäure“ entstehen, wenn man Salpetersäure auf Kohle einwirken läßt. Nach Mulder entsteht durch Salpetersäure aus allen Humusstoffen ohne Ausnahme quellsatzsaures Ammoniak, aus dem man durch Reduktionsmittel die Quellsäure gewinnen kann. (11)

Zu diesen drei Säuren fügte Mulder, ein Schüler von Berzelius, im Jahre 1840 noch eine vierte: die Ulminsäure. (12) Diese Säure unterscheidet sich nur durch ihre chemische Zusammensetzung¹⁾ und durch ihre hellere Farbe von der Huminsäure. In ihren Reaktionen und in den Eigenschaften ihrer Salze stimmt sie völlig damit überein. Die Ulminsäure wird in derselben Weise wie die Huminsäure aus der alkalischen Lösung von Torf, von verfaulenden Vegetabilien oder humosen Böden durch Fällen mit einer Säure dargestellt und in derselben Weise auch künstlich gewonnen durch Kochen von Zuckerlösungen mit verdünnten Säuren. Und wie bei der Darstellung der Huminsäure das schwarze, in verdünnten Alkalien unlösliche, chemisch gleich zusammengesetzte Humin zurückbleibt, so begleitet die Ulminsäure stets das isomere, in verd. Alkalien unlösliche Ulmin. Ulminsäure und Ulmin sind nach Mulder die ersten Zersetzungsprodukte bei der Entstehung der Humuskörper. In der Natur findet man sie deshalb

¹⁾ Sie soll weniger Kohlenstoff und mehr Wasser enthalten als die Huminsäure.

in braunen, abgefallenen Blättern, im braunen faulenden Holz, besonders aber im braunen, schlecht zersetzten Torf, in der Regel neben den Huminsubstanzen. Beim Kochen der Zuckerlösungen mit verdünnter Säure scheiden sich die Ulminverbindungen innerhalb der Flüssigkeitsschicht ab, wo der Sauerstoff keinen Zutritt hat, während an der Oberfläche der kochenden Lösung an der Luft, Huminverbindungen gebildet werden. So wird denn auch das Ulmin und die Ulminsäure — seien sie aus Naturprodukten oder Zucker dargestellt — beim Kochen mit Säure an der Luft oder noch leichter in alkalischer Lösung unter Sauerstoffaufnahme in Humin oder Huminsäure umgewandelt. Durch weitere Oxydation geht nach Mulder die Huminsäure zunächst in Quellsäure, schließlich in Quellsatzsäure über.

Mulder betrachtete die Humussäuren als Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasser- und Sauerstoff, in denen Wasserstoff und Sauerstoff in dem gleichen Verhältnis vorhanden sein sollten wie im Wasser. Er stellte auch verschiedene chemische Formeln dafür auf, denen aber schon deswegen keine Bedeutung zukommt, weil er seine Humussubstanzen bei 140° bis 195° C trocknete. Bei dieser Temperatur mußten, wie später nachgewiesen wurde, bereits Zersetzungen eingetreten sein. Den Stickstoff, der sich fast regelmäßig in den aus Torf und Ackerboden dargestellten Humussäuren fand, erklärte Mulder als Ammoniakstickstoff, obwohl ihm bekannt war, daß er mit Kalilauge nicht völlig ausgetrieben werden kann, ohne daß die Humussäure selbst zerstört wird. Später (1861) schien es ihm allerdings, als gebe es „eine Art Eiweißstoff, welche im Boden lange verweilt und die Humussäure verunreinigt. Denn es wurde beim Abdampfen einer Humussäure aus Gartenerde mit Kali zur Trocknung derselbe eigentümliche Geruch entwickelt, den Eiweißstoffe unter Einwirkung von Kali geben.“ (14)

Nach Berzelius und Mulder kommen die Humussäuren im freien Zustand nicht im Boden vor. Die saure Reaktion gewisser Torfböden soll von geringer Menge freier Fettsäuren (bes. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure) und von Phosphorsäure herrühren. Überhaupt sollen die Humusstoffe des Bodens keine wirklichen Säuren enthalten; sie werden nach Mulder erst wirksame Säuren, „wenn sie von Alkalien getroffen werden.“ „Die Alkalien machen den auflösbaren Teil der Humusstoffe erst zu Säuren,“ und „der Name von Säuren kommt nicht den in Alkalien löslichen (Humus-) Körpern zu, bevor sie mit Alkalien verbunden werden.“ Diese Ansicht wird unterstützt durch das Verhalten von Ulmin und Humin. Wenn diese Stoffe, die ja bei der Auflösung der Humussäuren in Alkalien als unlösliche Körper zurück-

bleiben, mit Wasser ausgewaschen und auf's neue mit Alkalien behandelt werden, lösen sie sich ganz oder teilweise auf und bilden ebenfalls Humussäure. Ulmin läßt sich also in Ulminsäure, Humin in Huminsäure überführen. (15)

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den künstlichen und natürlichen Humussäuren besteht nach Mulder in ihrem Verhalten gegen bestimmte Salze der Alkalien. Die künstlichen Humussäuren sind darin vollkommen unlöslich, die natürlichen sollen sich in schwefelsaurem und salpetersaurem Kali teilweise und in essigsaurem Kali vollständig auflösen. (16)

Fast gleichzeitig mit Mulder führte Hermann Untersuchungen über die Humussubstanzen des Bodens aus und veröffentlichte deren Ergebnisse in mehreren Abhandlungen, i. J. 1841 und 1842. (17)

Hermann unterschied 3 Hauptgruppen von Humuskörpern:

I. In Alkalien lösliche, durch Mineralsäuren fällbare Humussubstanzen.

Hierher gehören:

- a) die eigentlichen Humussäuren nach dem Typus $C_{30}H_{30}O_{15}$ zusammengesetzt; sind in essigsaurem Natron unlöslich und werden durch alle Säuren, auch durch Essigsäure aus ihren Lösungen abgeschieden; nämlich
 - 1) die Anitrohumussäure (stickstofffreie Humussäure aus Zucker)
 - 2) die Zuckerhumussäure (stickstoffhaltige Humussäure aus Zucker),
 - 3) Holzhumussäure aus faulem Holz durch Ausziehen mit Alkalien und Fällen mit Säuren gewonnen,
 - 4) Metaholzhumussäure ist nach der chemischen Zusammensetzung die gleiche Säure wie die vorige und unterscheidet sich nur durch ihr pulverförmiges Aussehen. Sie entsteht, wenn man die frisch gefällte gallertige Holzhumussäure mit Wasser kocht.
- b) Die Quellsatzsäuren enthalten weniger Wasser in der chemischen Formel, also prozentisch mehr Kohlenstoff; sonst zeigen sie dasselbe Aussehen und chemische Verhalten wie die Säuren der vorigen Gruppe, sie sind aber in essigsauren Alkalien löslich unter Abspaltung von Essigsäure und treiben die Essigsäure beim Erhitzen aus. Sie werden deshalb aus alkalischen Lösungen durch Essigsäure nicht abgeschieden. Hieher gehören die Säuren, welche die Eigenschaften der Quellsatzsäuren besitzen, wie sie Berzelius beschrieben hat. Unter sich sind

sie nur durch wechselnden Stickstoff und Sauerstoffgehalt verschieden.

- 5) Die Torfsäure oder Torfsatzsäure, die sich am häufigsten in der Natur findet und den Hauptbestandteil des Torfes und der Ackererde bildet. (Über ihre Darstellung siehe Ziffer 18 des Anhangs).
- 6) die Ackersäure oder Ackersatzsäure, unter denen eine Tula'sche und eine sibirische Ackersäure unterschieden wird,
- 7) die Porlaquellsatzsäure, die Berzelius in der Porlaquelle vorfand.

II. In Wasser lösliche Humussubstanzen.

Hieher gehört

- 8) das Humusextrakt,
- 9) die Quellsäuren.

Das Humusextrakt ist ein Humuskörper, der in Lösung bleibt, wenn aus einem alkalischen Auszug eines Humusbodens die Humussäuren der Gruppe I und die Quellsäuren mit Essigsäure und essigsaurem Kupferoxyd entfernt sind. Das Extrakt läßt sich jedoch mit salpetersaurem Bleioxyd und Ammoniak ausfällen und ist rein dargestellt ein „kastanienbrauner, glänzender, durchsichtiger Firnis von zusammenziehendem bitterlichem Geschmack.“ Es ist in 80%igem Weingeist und in Äther löslich und kann aus seinen konzentrierten wäßrigen Lösungen mit verschiedenen Salzen und Säuren als braune schmierige Masse abgeschieden werden, die auf den ersten Blick große Ähnlichkeit mit manchen Harzen hat. Mit den alkalischen Erden, namentlich mit Ätzbaryt und Ätzkalk verbindet sich das Humusextrakt zu etwas schwer löslichen braunen Verbindungen, die Ähnlichkeit haben mit den entsprechenden Salzen der Humussäure. Das Humusextrakt wird durch basisches Bleioxyd und ammoniakalisches Kupfersulfat gefällt, dagegen nicht durch essigsaurer Kupferoxyd, auch nicht bei Gegenwart von Ammoniak. Dadurch unterscheidet es sich wesentlich von den Quellsäuren, mit denen es sonst leicht verwechselt werden könnte.

Die Quellsäuren sind die Humussäuren, die gelöst bleiben, wenn man einen alkalischen Auszug von quellsäurehaltigem Humus mit Essigsäure übersäuert und die saure Flüssigkeit mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, die aber niederfallen, wenn man diese Flüssigkeit mit Ammoniak im Überschuß versetzt. (19)

Die Quellsäuren entstehen durch Oxydation der sub I aufgeführten Humussäuren und stimmen in ihren Reaktionen genau mit

der Quellsäure von Berzelius überein. Hermann unterschied 3 Quellsäuren, die Holzquellsäure, die entsteht, wenn man Holzhumussäure in überschüssigem Kali gelöst, der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzt: die Torfquellsäure, die sich unter den gleichen Umständen aus Torfsäure bildet und die Anitrokrensäure, die sich von andern Quellsäuren dadurch unterscheidet, daß sie keinen Stickstoff enthält. Durch weitere Oxydation entstehen aus diesen Säuren die entsprechenden Oxykrensäuren. (20) Die Oxykrensäuren nehmen bei dieser Oxydation zugleich Stickstoff aus der Luft auf. Sie unterscheiden sich von den Quellsäuren dadurch, daß sie von Blei- und Kupfersalzen gefällt werden, auch wenn ein geringer Überschuß von Essigsäure vorhanden ist.

III. Unlösliche Humussubstanzen, die weder durch Wasser noch Alkalien aufgelöst werden:

- 10) Anitrohummin,
- 11) Nitrohummin,
- 12) Nitrolin.

Die beiden ersten Stoffe sind Substanzen, die früher von Sprengel als Humuskohle, dann von Berzelius und Mulder als Humin bezeichnet wurden: die Trennung Hermann's in zwei Körper bezieht sich nur auf den Stickstoffgehalt. No. 10 ist stickstofffreies (A-nitro-)Humin, weil es aus Zucker gewonnen wird, No. 11 stickstoffhaltiges Humin, wie es im Boden vorkommt. Das Nitrolin ist dagegen eine Entdeckung Hermann's. Der Name ist aus Nitrogenium und lignum gebildet und bedeutet stickstoffhaltiges Holz. Es soll aus recht mürbem Holz dargestellt werden, das man in einer Porzellanschale fein zerreibt, dann in feine Leinwand bindet und mit Wasser ausknetet. Das Pulver, das durch die Leinwand tritt und sich im Wasser absetzt, wird mit kohlenurem Kali ausgekocht, wobei dann das Nitrolin ungelöst bleibt. Es ist eine geschmacklose, in Wasser, Alkalien und Säuren unlösliche Substanz, die noch deutlich die Struktur des Holzes zeigt und 12% Stickstoff enthalten soll.

Herman nimmt an, und steht dabei den Ansichten Mulder's nicht fern, daß alle Pflanzen und Pflanzenteile, auch das Holz, bei ihrer Verwesung Stickstoff aus der Luft aufnehmen, der dann neuen Pflanzengenerationen zu gut kommt. Ja selbst die künstlich dargestellte Humussäure und Humin sollen die Fähigkeit besitzen, Stickstoff zu absorbieren, wenn sie bei Zutritt der Luft dargestellt werden. Ebenso soll Stickstoff absorbiert werden, wenn sich die Humussäuren weiter in Quellsäuren und Oxykrensäuren verwandeln.

Diese Angaben lassen sich nicht aufrecht erhalten; der hohe Stickstoffgehalt, den Hermann im Holz und in der Zuckerhumussäure fand, dürfte zum Teil auf Chitinreste und Bakterien z. T. auf Verunreinigung der Präparate durch Salpetersäure und Ammoniak zurückzuführen sein, weil diese Reagentien häufig zur Ausfällung und Lösung der Humussäuren benützt wurden und die Humussäuren hartnäckig Stickstoff festhalten.

Seinen Arbeiten wurde denn auch bald von Mulder Ungenauigkeit und Unrichtigkeit vorgeworfen und obwohl Hermann dagegen Einspruch erhob, (21) wurden sie in der „Chemie der Ackerkrume“ — ebenso wie die Untersuchungen Sprengel's — übergangen. Da das verbreitete Buch von Mulder später meistens als Quelle für die Beurteilung der Humussubstanzen diente, ist Hermann auch vergessen geblieben. Mit Unrecht. Man kann Hermann vorwerfen, daß er in die Nomenklatur der Humussubstanzen einige Verwirrung brachte, indem er Substanzen, die er für identisch hielt mit den von Berzelius und Mulder gefundenen, mit anderen Namen belegte. So nannte er die Huminsäure des Berzelius Torfsäure, seine Quellsatzsäure Oxykrensäure; was Mulder als Ulminsäure und Huminsäure bezeichnete, ist bei Hermann Anitrohumussäure und Zuckerhumussäure. (22) Aber Hermann's chemische Analysen und Formeln, sowie seine persönlichen Ansichten über die Entstehung der Humusstoffe können — abgesehen vom Nitrolin — ebenso großen Wert beanspruchen, als die von Mulder, der braune und schwarze Farbe als Unterscheidungsmittel verwandte und alle stickstoffhaltigen Humusverbindungen für Ammoniaksalze hielt.

Das Verdienst Hermann's liegt in dem Nachweis, daß eine größere Anzahl von Humuskörpern, stickstofffreie und stickstoffhaltige nebeneinander vorkommen können und daß er ein System zu ihrer Trennung aufstellte, das heute noch mutatis mutandis benützt werden kann. (23)

Es bedeutet deshalb einen Rückschritt, wenn Detmer, dessen Untersuchungen (aus d. J. 1871) zunächst zu besprechen sind, wieder alle durch Säuren fällbaren Humusstoffe auf eine einzige Substanz zurückzuführen sucht. Er hält nämlich seine Meinung für gerechtfertigt, „daß es nur eine in Alkalien lösliche und daraus durch Säuren abzuscheidende Humussäure gibt, sei sie aus Torf, aus Ackererde oder künstlich aus Zucker etc. gewonnen, die die Formel $C_{60}H_{54}O_{27}$ besitzt und die man am besten im Gegensatz zu Humussäuren, die in Wasser löslich sind, mit dem Namen Huminsäure belegt.“ (24)

Detmer sieht deshalb von vornherein in dem Stickstoffgehalt der Humussäure eine Verunreinigung und hat sich viele Mühe ge-

gegeben, den fremdartigen Körper zu entfernen. Dies gelang ihm weder durch bromierte Lauge, wodurch die zu reinigende Humussubstanz unter heftiger Reaktion zersetzt wurde, noch durch salpetrig-saures Kali, noch durch Fällung mit Metalloxyden. Er versuchte es dann mit kochenden Alkalien und Säuren. Der Torf wurde zunächst 48 Stunden mit kohlensaurem Kali ausgelaugt¹⁾, die Lösung mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag wieder in kohlensaurem Kali gelöst und abermals mit Salzsäure abgeschieden. Nach dem Auswaschen mit siedender verdünnter Salzsäure und kochendem Wasser folgte die Lösung in Ammoniak und Entfernung von Kalk, Magnesia und Eisen durch einen geringen Zusatz von Oxalsäure, Phosphorsäure und Schwefelammonium. Im Filtrat wurde die Humussäure zum dritten mal mit Salzsäure gefällt und jetzt der Niederschlag mit Kalilauge gekocht, um das Ammoniak völlig zu entfernen. Aus der alkalischen Lösung wurde sie nun zum vierten mal niedergeschlagen, dann in doppelt kohlensaurem Natron gelöst und nachdem sie daraus nochmals mit Salzsäure abgeschieden war, erst mit Phosphorsäure, dann mit Salzsäure gekocht und mit Wasser und Alkohol (zur Entfernung der Harze) ausgewaschen. Das Ergebnis war, daß trotz dieser „sorgfältigen Behandlung“ die Humussäure immer noch 0,79% Stickstoff enthielt.

Endlich konnte eine fast stickstofffreie Substanz gewonnen werden, indem nur der wasserlösliche Teil dieser gereinigten, noch feuchten Humussäure zur Darstellung benützt wurde. Zwar löste sie sich nur wenig in heißem Wasser, aber das was sich löste, ließ sich mit Salzsäure wieder ausfällen und enthielt in der Trockensubstanz nur mehr 0,179% Stickstoff. Aus 30 g des feuchten Niederschlages wurden durch 8stündiges Kochen mit 4 Liter Wasser 1,7 g der stickstoffarmen Substanz in Lösung übergeführt. Dies scheint mir das wichtigste Resultat der Untersuchung Detmer's über die Humussäuren, daß es ihm gelang, aus der stickstoffhaltigen Humussäure einen fast stickstofffreien Körper durch teilweise Lösung mit Wasser zu isolieren. Es steht allerdings nicht fest, was nun die Humussäure war, die gelöste stickstofffreie oder die ungelöste stickstoffhaltige Substanz. Auch konnte die stickstofffreie durch Zersetzung aus der gereinigten Humussäure entstanden sein.

Die „reine“ Humussäure Detmer's konnte nicht das braune Aussehen der Ulminsäure zeigen, wie schon aus Mulder's Beobachtungen zu schließen ist. Infolge des wiederholten Kochens mit Säuren und Alkalien mußten durch Aufnahme von Sauerstoff und

¹⁾ Auf 100 Gewichtsteile Torf wurden 5 Gewichtsteile kohlensaures Kali verwendet.

Abscheidung von Kohlensäure erhebliche Veränderungen mit dem ersten ursprünglichen Niederschlag vor sich gegangen sein. Sowohl die aus braunem Torf, als die aus Ackererde in derselben Weise dargestellten Humuskörper zeigten deshalb bei Detmer auch keine schwarzbraune, sondern eine intensiv schwarze Farbe und ebenso schwarz waren die „Salze“ des Ammoniaks, des Kalks, Zinkoxyds und Eisenoxyds. Die Säure zeigte die seit Sprengel bekannten Reaktionen der Humussäure, ist aber in Lösungen von Chlornatrium, Chloralkium und salpetersaurem Kali viel schwerer löslich als in reinem Wasser, während Mulder's natürliche Humussäuren darin leichter löslich sind. Dann ist Detmer's Säure unlöslich in organischen Säuren und wird deshalb aus ihren alkalischen Lösungen durch organische Säuren abgeschieden, während nach Sprengel, Mulder und Hermann die im Torf enthaltene Säure dadurch nicht gefällt wird.¹⁾ Auch in Wasser ist Detmer's Säure bedeutend weniger löslich. Denn Sprengel brauchte 6500 T. eiskaltes Wasser, 2500 T. Wasser von 18° C. und 150 bis 160 T. siedendes Wasser zur Lösung, Detmer dagegen 8333 T. Wasser von 6°, 3571 T. Wasser von 18° und 625 T. siedendes Wasser.

Detmer hat sich also durch sein Reinigungsverfahren ein besonderes Kunstprodukt zubereitet, das sich trotz der heftigen Angriffe, die es von heißen Säuren und Alkalien zu erdulden hatte, noch große Verwandtschaft mit den Humussäuren der früheren Beobachter bewahrt hat und Wasserstoff und Sauerstoff immer noch im Verhältnis wie im Wasser enthielt.

Daß indes die stickstoffhaltigen Humussäuren, die aus alkalischem Torfauszug durch Fällen mit einer Säure gewonnen werden, aus einer stickstoffarmen oder stickstofffreien und aus einer stickstoffreichen Substanz bestehen, scheint auch aus den Versuchen von Eggertz (1888) hervorzugehen. Denn wenn man die Humussäure wiederholt in Alkalien auflöst und mit Säuren wieder fällt, so werden die Niederschläge nach Eggertz immer stickstoffreicher. Eggertz faßt diesen Vorgang allerdings nicht als eine Loslösung eines stickstofffreien Körpers auf, sondern als eine allmähliche chemische Zersetzung des ursprünglichen Niederschlags. Er hält — im Gegensatz zu Detmer — den Stickstoff für einen Bestandteil des Humussäure-Moleküls und weist in der Humussäure auch noch Schwefel (0,5—2%) und Eisen nach. Auch diese gehören nach Eggertz zu dem Atomkomplex; denn sie sind nicht als Schwefelsäure oder humussaures Eisen vorhanden. Der Schwefel läßt sich erst nach völliger Zersetzung der

¹⁾ Die Humussäure muß durch die Säuren und Alkalien Detmer's nach obiger Klassifikation von Hermann aus Gruppe Ib in Gruppe Ia übergeführt worden sein.

Humussäure (durch Kaliumpermanganat) mit Chlorbaryum nachweisen und das Eisen findet sich schon im alkalischen Torfauszug und geht beim Abscheiden der Humussäure mit in den Niederschlag ein. Daß sich das Eisen in einer wässrigen Lösung der Humussäure mit den gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen läßt, ist schon von Sprengel bemerkt worden. (s. S. 60).

Auch Phosphor scheint im Humussäuremolekül gebunden zu sein. Denn wird nach Grandean's Methode ein Humusboden erst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak behandelt und die ammoniakalische Lösung mit einer Mineralsäure versetzt, so enthält der Humussäure-niederschlag stets Phosphorsäure. Sie kann nicht an die Basen gebunden sein, da diese durch Behandlung des Bodens mit Salzsäure entfernt worden sind; auch nicht durch Absorption dem Niederschlag anhaften, weil die Humussäuren (wie Eggertz durch besondere Versuche nachweist) kein Absorptionsvermögen für Phosphorsäure besitzen. Auch der übrige Aschenrückstand der Humussäure, den schon Sprengel gekannt hat, soll nach Eggertz keine zufällige Verunreinigung sein — und wir kämen mithin zu dem Ergebnis, daß fast alle mineralischen Bestandteile der lebenden Zelle auch Bestandteile des Humussäuremoleküls wären.

Eggertz teilt noch einige interessante Beobachtungen über die Salze der Humussäuren mit, die teils bekanntes bestätigen, teils neues hinzufügen, (26) glaubt indes nicht an das wirkliche Vorkommen der Humussäure und Ulminsäure in der Natur, sondern er hält sie für Laboratoriumsprodukte, wie ja Mulder schon ausspricht, daß sie im Boden keine Säuren sind, sondern es erst in Berührung mit freien Alkalien werden (s. oben Seite 66). Nur die Quellsäure und Quellsatzsäure sollen als selbständige Körper existieren. Leider ist es Eggertz nicht gelungen, sie zu isolieren oder nähere Aufschlüsse über ihre Natur zu erlangen. Die 13 von Eggertz untersuchten Proben von natürlichen Humussäuren (27) zeigten folgende chemische Zusammensetzung.

Kohlenstoff	40,86 bis 56,18 %
Wasserstoff	4,33 „ 6,63 %
Sauerstoff	25,09 „ 37,98 %
Stickstoff	2,59 „ 6,43 %
Kieselsäure	0,37 „ 10,47 %
Phosphor	0,15 „ 7,58 %
Schwefel	0,55 „ 2,09 %
Tonerde und Eisenoxyd	0,38 „ 3,90 %

Nach diesen Zahlen kann man die natürlichen Humussäuren nicht mehr als bestimmte chemische Kohlenstoffverbindungen ansehen.

die Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis wie im Wasser enthalten. Die verdünnten Alkalien ziehen vielmehr aus Torf und Humusböden die verschiedenartigsten Substanzen aus, die sich vorderhand in kein System bringen lassen.

Nach diesen Zahlen darf man aber auch die natürlichen Humussäuren nicht den künstlichen gleichstellen, die durch Kochen von Kohlehydraten mit Säuren und Alkalien entstehen. Die natürlichen Humussäuren unterscheiden sich von den künstlichen durch den nie fehlenden Stickstoff- und Aschengehalt, durch die Löslichkeit ihrer Salze in Essigsäure (?), worauf schon Mulder aufmerksam machte und durch die Löslichkeit der getrockneten Ammoniakverbindungen in Wasser, die Eggertz feststellte. (28)

Die künstlichen Humussäuren aber müssen gleichfalls von einander verschieden sein, je nachdem sie mit Alkalien oder mit Säuren dargestellt werden. Denn beim Kochen von Kohlehydraten mit Säuren spielen sich ganz andere chemische Vorgänge ab, als beim Kochen mit Alkalien. Das haben Grote und Tollens schon im Jahre 1875 nachgewiesen. In den sauren Abkochungen treten Ameisensäure und Lävulinsäure in größeren Mengen auf, in den alkalischen Kochprodukten eine amorphe Substanz von säureartiger Natur, die schon Mulder gekannt und als Glucinsäure beschrieben hat. Außerdem hat man später je nach Temperatur, Alkaleszenz- und Reaktionszeit eine große Anzahl von organischen Stoffen gefunden, die beim Kochen des Zuckers mit Säure nicht entstehen. (29) Es lassen sich also nicht einmal die künstlichen Huminstoffe aus sauren und alkalischen Abkochungen miteinander vergleichen, um wie viel weniger die künstlichen mit den natürlichen.

Über die künstlichen Humuskörper, die beim Kochen mit verdünnten Säuren aus Rohrzucker und bei der Einwirkung von ätzendem Alkali auf die Kohlehydrate sich bilden, haben noch Sestini, Früh, Conrad und Guthzeit, Hoppe-Seyler, Berthelot und André u. a. Beobachtungen und Untersuchungen angestellt, die noch kurz dargelegt werden sollen. Denn sie zeigen wieder in interessanter Weise teils Übereinstimmungen teils Unterschiede bei den künstlichen und natürlichen Humussäuren.

Sestini (30) machte im Jahre 1881 auf die äußere Erscheinung der beim Kochen von Rohrzucker mit Schwefelsäure entstehenden Humussubstanzen aufmerksam. Sie erscheinen unter dem Mikroskop als kleine Kügelchen von $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{600}$ mm Durchmesser, die manchmal zu unregelmäßigen Klümpchen sich zusammenballen oder zu keulenförmigen Körperchen verwachsen. Sestini hat diese Bildungen *Sacculus* genannt. Der *Sacculus* ist keine

chemische Verbindung, sondern „eine veränderliche Vergesellschaftung von Materien gleicher Gattung aber nicht identischer Art, genau wie dies bei den natürlichen Fetten und Wachsarten der Fall ist.“ Die Kügelchen lösen sich kurz nach ihrer Entstehung nur wenig in Alkalien; sie bilden das Sacculmin. Erst durch länger dauerndes Erhitzen mit Säure werden sie in Alkalien löslich und bilden dann die Sacculminsäure, die der Ulmin- und Huminsäure Mulder's entspricht. Nach Sestini ist die Sacculminsäure aber kein entwässertes Kohlenhydrat, sie entsteht nicht durch bloßes Abspalten von Zucker, sondern von Wasser und Ameisensäure (oder Formaldehyd) und geringer Mengen Kohlensäure. (Sestini hat die Arbeit von Grote und Tollens offenbar nicht gekannt, weil er die Lävulinsäure nicht erwähnt.) Das Sacculmin scheint das Anhydrid der Sacculminsäure zu sein, „in ähnlicher Art wie Rohrzucker das Anhydrid des Traubenzuckers ist“. Damit stimmt denn auch die merkwürdige Fähigkeit des Sacculmins überein, Metalloxyde zu binden, besonders auch Alkalien zähe festzuhalten. Das Sacculmin stammt nach Sestini noch aus dem Rohrzucker, während die Sacculminsäure von dem durch die Inversion des Rohrzuckers gebildeten Traubenzucker herrührt.¹⁾

Die Sacculminsäure enthielt im Mittel 63,72% Kohlenstoff und 4,64% Wasserstoff und 1,2 bis 1,3% Asche. Das Sacculmin 65,5% Kohlenstoff und 4,8% Wasserstoff und 0,75 bis 3,4% Asche, die vorzüglich aus Kaliumkarbonat bestand.

Damit fällt auch die bisher geltende Anschauung, als ob Ulmin und Ulminsäure bzw. Humin- und Huminsäure chemisch gleich zusammengesetzt wären.

Früh (31) konnte die Beobachtungen von Sestini über die Form des Sacculus bestätigen. Dieser besteht tatsächlich aus Kügelchen, die aber bei ihrer Entstehung nur einen Durchmesser von $\frac{1}{1000}$ mm besitzen und sich in dieser Größe auch in den natürlichen Humusstoffen finden. Schon im Jahre 1845 hatte Griesebach in den amorphen Humusmassen des Torfes der Emsmoore braune und schwarze Körnchen beobachtet, die im Wasser verteilt die Brown'sche Molekularbewegung zeigten und Früh fand sie nicht allein im Torf und Dopplerit, sondern auch im Mark, Rinde, Markstrahlen, Cambium verschiedener lebender Gewächse, besonders da,

¹⁾ Grote und Tollens fanden, daß die Lävulinsäure beim Kochen des Rohrzuckers hauptsächlich von der Lävulose gebildet wird. Man hätte also beim Kochen des Rohrzuckers mit verd. Säuren 3 Prozesse: 1. Umsetzung in Dextrose und Lävulose und Bildung von Ulmin; 2. Bildung von Lävulinsäure aus Lävulose und 3. Bildung von Sacculminsäure aus Dextrose.

wo die Gewebe reich an Gerbstoff sind. Er hält deshalb die Ulminverbindungen für Abkömmlinge von Gerbstoffen, eine Anschauung, die auch früher schon ausgesprochen worden war. Denn besonders aus gerbstoffreichen Geweben, Rinden etc., kann man mit Alkalien Stoffe ausziehen, die mit Säuren gefällt, alle Eigenschaften der Humussäure zeigen und man hat früher auch Ulmin und Ulminsäure hauptsächlich aus Rinden dargestellt. Selbst in Laubhölzern der Schieferkohlen entdeckte Fröh die Sacculmuskügelchen; nur traten sie hier häufiger in verzerrten, gequetschten Formen auf. Neben den Kügelchen scheidet sich aber die Huminsubstanz auch in körniger oder homogener plättchenförmiger Gestalt ab. Diese Erscheinung hat Sestini übersehen. Die körnige Form scheint in die homogene überzugehen und ist am schönsten bei dem widerstandsfähigen Gewebe der Hypnen entwickelt; die homogene füllt entweder den ganzen Zellinhalt oder sie erscheint als mehrfach durchlöchernte Platte. Im letzteren Fall gewährt sie das Aussehen einer lebenskräftigen Zelle, die mit vakuolenreichem Plasma erfüllt ist. Die plättchenförmige Humussäure findet sich auch im Sacculus und ist schon von Malaguti (S. 62) erwähnt worden.

Läßt man bei einem mikroskopischen Präparat von der Seite langsam 5% ige Kalilauge unter das Deckglas fließen, so beginnen die kleinen Sacculmuskörner eine lebhaft tanzende Bewegung und lösen sich auf. Die größeren quellen nur auf und erblässen; auf Zusatz von Salzsäure ziehen sie sich wieder auf ihr ursprüngliches Volum zusammen. Diese Quellung und Schrumpfung kann man beliebig oft wiederholen;¹⁾ jedesmal aber wird etwas Ulminsäure durch die Kalilauge in Lösung gebracht. In der Kochhitze werden die Kügelchen immer blasser, erhalten zerfließende Ränder und beginnen gitterartige bis homogene Platten zu bilden. Sacculmin und Sacculminsäure sind offenbar zusammen in denselben Kügelchen enthalten. Die ganze Beschreibung Fröh's macht den Eindruck, als ob aus den Kügelchen durch die Kalilauge nach und nach die Sacculminsäure gebildet wird, wobei als Zwischenprodukt jene gitterartigen Platten auftreten, die der sacculmigen Säure Sestini's, einem chemischen Zwischenprodukt zwischen Sacculmin und Sacculminsäure, entsprechen. Die Anschauung Mulder's, daß die Huminstoffe erst durch Berührung mit Alkalien Säuren werden, erhält damit eine neue Bestätigung (s. auch S. 75 oben).

¹⁾ „Waren die Kügelchen in stark konglomeratischem Verbande, so erhält man die reizendsten Bilder, die man unter dem Mikroskop sehen kann. Die Erscheinung läßt sich am besten mit dem Ausschwärmen von Spinnen vergleichen, die eben aus dem Eiknäul nach allen Richtungen gleichmäßig auswandern und die wieder wie auf ein Kommandowort sich in ein Häufchen vereinigen würden.“

Durch Conrad's Arbeiten, die sich wieder auf rein chemischem Gebiet bewegen, wurde zunächst die Konstitution der Lävulinsäure aufgeklärt, die beim Erhitzen des Rohrzuckers mit Säuren gebildet wird. Es ist Aceto-Propionsäure oder Acetyl-Propionsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. (32)

Ferner ermittelte Conrad gemeinschaftlich mit Guthzeit die Menge von Humusstoffen, Dextrose, Lävulinsäure und Ameisensäure, die unter verschiedenen Verhältnissen beim Kochen mit Schwefelsäure und Salzsäure auftreten. Salzsäure wirkt dabei energischer. Man erhält mit Salzsäure nicht allein mehr Huminsubstanz als mit einer gleich konzentrierten Schwefelsäure, sondern auch kohlenstoffreichere Produkte. Wenn man auf 20 T. Rohrzucker und 50 T. Wasser 9 bis 10 T. Chlorwasserstoff einwirken läßt, so wird sämtlicher Zucker zerstört und es bilden sich aus 100 T. Rohrzucker 27 T. Huminsubstanzen, 37,8 T. Lävulinsäure und 14,9 T. Ameisensäure. Die mit Salzsäure dargestellte Huminsubstanz enthält bei 130°C . getrocknet im Mittel 65,4% Kohlenstoff und 4,5% Wasserstoff, dagegen die mit Schwefelsäure dargestellte nur 63,7% Kohlenstoff und 4,4% Wasserstoff.¹⁾

Übrigens werden nach Conrad und Guthzeit die künstlichen Humusstoffe in sehr verschiedener Zusammensetzung erhalten, je nach der Menge, Konzentration und Temperatur der angewandten Säure und nach dem mehr oder minder beschränkten Luftzutritt. Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 62,3 und 66,5%, der Wasserstoffgehalt zwischen 3,7 und 4,6% und zwar erhält man um so kohlenstoffreichere Humuskörper, je konzentrierter die Säure ist. Auch die Löslichkeit der Huminsubstanzen in Kalilauge nimmt mit der Konzentration der Säure ab. Mit verdünnten Säuren erhält man vorzüglich die in Kalilauge lösliche „Huminsäure“, mit konzentrierter fast nur „Humin“, das in kalter Kalilauge fast unlöslich ist (s. S. 62). Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird der Rohrzucker unter Aufnahme von Wasser zunächst in Dextrose und Lävulose gespalten; die Lävulose liefert hauptsächlich das „Humin“ und die Dextrose die „Huminsäure“. Neben der Bildung der Huminstoffe verläuft selbständig die Bildung der Lävulinsäure und Ameisensäure ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) und zwar bildet sich die Lävulinsäure leichter aus der Lävulose als aus der Dextrose. (33)

Daraus geht doch zweifellos hervor, daß bei Bildung der Huminstoffe aus Kohlenhydraten beim Kochen mit Säuren ziemlich komplizierte chemische Vorgänge sich abspielen, und daß man es auch

¹⁾ Genau die gleiche Zusammensetzung hatte Sestini gefunden in der Sacculinsäure, die er aus Traubenzucker und Schwefelsäure bereitet hatte.

bei diesen künstlichen Huminsubstanzen nicht mit einem einheitlichen chemischen Individuum oder mit zwei isomeren (Humin und Huminsäure) zu tun hat. Auch hier liegen ebenso wie bei den natürlichen Humussäuren Mischungen vor, deren Bestandteile erst noch zu trennen und genauer zu erforschen sind.

Nicht weniger kompliziert verlaufen die chemischen Vorgänge bei Einwirkung von freien Alkalien auf die Kohlenhydrate, je nach Menge, Konzentration, Temperatur und Art des angewandten Alkalis sowie nach dem mehr oder minder beschränkten Luftzutritt.

Vermischt man verdünnte Lösungen von Traubenzucker mit Kali- oder Natronlauge, so verschwindet (langsam in der Kälte, rasch bei 80°) die alkalische Reaktion und es entstehen unter Gelb- und Braunfärbung, Sauerstoffabsorption und Wärmeentwicklung, die Salze zweier Säuren, die Péligot als Glycinsäure und Saccharumsäure bezeichnet hat. (34) Läßt man konzentriertere Lösungen auf einander einwirken (5 g Glykose, 10 g Kalihydrat, 100 cc Wasser), so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 40° unter lebhafter Absorption von Sauerstoff Milchsäure. (35) Bei noch stärkerer Konzentration (50 cc Wasser statt 100) geht der Traubenzucker fast zur Hälfte in Milchsäure über. Diese Reaktion verläuft auch ohne Luftzutritt und wird außerordentlich beschleunigt durch direktes Sonnenlicht, wobei 60% des Zuckers sich in Rechtsmilchsäure verwandeln. Ähnlich verhält sich die Fruktose (aus welcher Linksmilchsäure entsteht), sowie die Arabinose, während Rohrzucker bei 40° und Inosit auch durch siedende Alkalien nicht zersetzt werden. (36)

Anders verhält sich der Traubenzucker gegen das schwächere Kalkhydrat. Dieses wird leicht von Glykoselösung aufgelöst und verliert beim längeren Stehen seine Alkalität fast vollständig. Dabei färbt sich die Flüssigkeit braun und es fällt ein basisches Kalksalz der Glycinsäure aus; das neutrale Kalksalz, außerdem milchsaures Calcium sowie vermutlich noch andere Calciumsalze bleiben gelöst. In den Mutterlaugen der Glycinsäure fand Péligot das Saccharin ($C_6H_{10}O_5$), das Lakton der Saccharinsäure. (37) Bei fast allen diesen Reaktionen muß Luft vorhanden sein, wenn sich Humusstoffe bilden sollen. Darauf hat zuerst Sprengel, später Hoppe-Seyler, aufmerksam gemacht. Um so merkwürdiger ist die Erscheinung, die Framm beschrieben, dann Schade u. a. bestätigt haben, daß bei ständigem Einleiten von Luft, oder bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd, also bei überschüssigem und aktivem Sauerstoff, keine Humusstoffe durch verdünnte freie Alkalien gebildet werden. Nach Schade soll im

letzteren Fall der Traubenzucker glatt in Alkohol und Kohlensäure zerfallen. (38)

Dagegen entstehen Humusstoffe in reichlicher Menge, wenn man Kohlenhydrate bei höherer Temperatur oder mit schmelzenden Alkalien zusammenbringt. Durch längeres Erhitzen von Glykose mit dem dreifachen Gewicht Barythydrat mit etwas Wasser auf 160° erhält man 60% Milchsäure (39), bei 240° entsteht nach Gautier ohne Gasentwicklung, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Brenzkatechin und Protokatechusäure neben den Humusstoffen. (40) Bei der Destillation von Barythydratkrystallen mit Glukose fanden van Scherneck und J. van Haarst außerdem Formaldehyd, Acetaldehyd, Methyl- und Äthylalkohol. (41) Erhitzt man Traubenzucker mit höchst konzentrierter Kalilauge, oder trägt man festes Ätzkali (50%) in vorher völlig getrockneten und geschmolzenen Traubenzucker bei 100° ein, so erhält man nach Emmerling und Loges ein farbloses Destillat, das neben anderen, nicht näher untersuchten Stoffen ziemlich viel Acetol ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$) enthält. (42)

Hoppe-Seyler's Untersuchungen erstreckten sich hauptsächlich auf die Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf verschiedene Pflanzenstoffe. (Gerbstoffrote, Phlobaphene, Cellulose). Bei einer Temperatur von 240—250° C liefert das Ätzkali mit allen diesen Substanzen Protokatechusäure, Brenzkatechin, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure; außerdem entstehen dunkelbraune, amorphe, in Wasser quellende aber nicht lösliche, auch in Äther unlösliche, aber in Alkohol leicht lösliche Huminsubstanzen säureartiger Natur, die er mit dem Namen „Hymatomelansäuren“ belegt. Diese braunen Stoffe entstehen auch beim Schmelzen von Humin und Huminsäure, von Torf und Braunkohle mit Ätzkali. Da sie in der Natur nicht vorkommen, sondern nur als Endprodukte der Einwirkung des schmelzenden Alkalis auf Pflanzenstoffe Interesse haben, braucht hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden. Wesentlich beteiligt bei der Humussäurebildung sind nach Hoppe-Seyler die Ligninsäuren. Sie sollen aus dem Lignin frei werden, das als ein Äther anzuziehen ist, „wahrscheinlich der Cellulose und der Ligninsäuren. Diese Ligninsäure-Celluloseäther sind außerordentlich haltbar, können aber nahezu quantitativ gespalten werden“ und dadurch zur Bildung freier Humussäuren beitragen. Noch haltbarer ist das Holzgummi; es ließ sich noch aus Eichenholz, das Jahrhunderte lang im Wasser gelegen hatte, in erheblicher Menge extrahieren. Das Holzgummi (Xylan), das große Ähnlichkeit mit der „Metarabinsäure“ von Dragendorff hat, findet sich deshalb auch überall noch unverändert in Humusböden und dürfte einen wesentlichen Be-

standteil der in Alkali löslichen, mit Säure fällbaren Humusstoffe bilden, die man als Humussäure bezeichnet hat. (43)

Auch aus Eiweißstoffen bilden sich beim Kochen mit Säuren Humusstoffe, wie schon Mulder beobachtet hat. Diese Körper haben vorzüglich Physiologen aus tierischen Stoffen dargestellt und als Melanoidine bzw. Melanoidinsäuren bezeichnet. Auch hier wurde festgestellt, daß die Zusammensetzung nach den Versuchsbedingungen außerordentlich schwankt. Schmiedeberg, der sich eingehend mit diesen Stoffen beschäftigte, betont ausdrücklich, daß nicht zwei solcher Humuspräparate in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen. Es ist übrigens wahrscheinlich, daß diese Humussäurebildung auf die im Eiweißmolekül vorkommenden Kohlenhydrate zurückzuführen ist. (44)

Aus allen diesen Beobachtungen geht jedenfalls übereinstimmend hervor:

Den chemischen Formeln, die für die künstlichen Humussäuren aufgestellt worden sind, ist ebensowenig Wert beizumessen, als den Formeln, die man den natürlichen Humusstoffen gegeben hat. Ebenso verfehlt ist es, die chemischen Reaktionen, die sich zwischen Pflanzensubstanzen, Alkalien und Säuren bei 100—300° im Laboratorium abspielen, ohne weiteres auf die Vorgänge in der Natur zu übertragen. Schon die Laboratoriumsversuche zeigen, daß bei verschiedener Temperatur die verschiedensten Spaltungsprodukte der Kohlenhydrate und Eiweißkörper entstehen.

Dennoch wurde im Jahre 1892 von Berthelot und André ein letzter Versuch gemacht, künstliche und natürliche Humussäuren als gut charakterisierte organische Säuren hinzustellen. Nach Berthelot und André besteht der braune, fast unlösliche Niederschlag, der sich beim Kochen von Salzsäure mit Zucker bildet, nicht aus verschiedenen Substanzen (Ulmin, Humin, Ulminsäure, Huminsäure) sondern er muß — bei 120° C. getrocknet — als ein Anhydrid der Humussäure betrachtet werden. (34) Wird dieses Anhydrid mit verdünnten Alkalien behandelt, so löst sich ein kleiner Teil unter Bildung von löslichen basischen Salzen auf, während der größere Teil unter Bildung eines unlöslichen sauren Salzes zurückbleibt. Durch verdünnte Salzsäure werden sowohl die unlöslichen als die löslichen Salze zersetzt unter Rückbildung des Anhydrids, bzw. eines Gemisches von Anhydrid und Hydrat. Dem Anhydrid kommt bei einer Zusammensetzung von 66,41% Kohlenstoff, 4,57% Wasserstoff, die Formel $C_{18}H_{14}O_6$, der Säure die Formel $C_{18}H_{16}O_7$ zu. Was man bisher als Humin (Ulmin) bezeichnete, wäre also nichts anderes als das unlösliche saure Alkali-

salz der Humussäure, oder, falls das Humin mit Salzsäure behandelt wurde, das Anhydrid der Humussäure selbst. Das Anhydrid geht unter dem Einfluß des Wassers langsam und nur teilweise in Hydrat über. Mit Sicherheit kann das Hydrat (die Humussäure) nur hergestellt werden durch Auflösung des Anhydrids in Alkalien und Fällen mit Salz- oder Schwefelsäure. Aber auch dieses Hydrat verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser, so daß in allen Präparaten, die nicht sehr rasch bei niedriger Temperatur getrocknet werden, nur ein Gemisch von Anhydrid und Hydrat enthalten ist. (45)

Mit Wasser zusammengebracht, entwickelt das Anhydrid allmählich eine Wärmemenge von 14,7 Cal. pro Molekül, während beim Übergang von Essigsäureanhydrid in Hydrat 13,9 Cal. frei werden. Das Anhydrid hält hartnäckig etwas Alkali zurück. Die braune Lösung, welche das Anhydrid mit Wasser gibt, ist nicht eine Lösung der Humussäure, sondern eines schwer löslichen Alkalisalzes. Die Säure (bezw. das Anhydrid) selbst ist in Wasser entweder ganz unlöslich oder äußerst schwer löslich.

Die Humussäure soll mit Kali und Natron drei Reihen von Salzen bilden:

1. Einbasische Salze, in kaltem Wasser auch bei langer Einwirkung unlöslich;
2. Dreibasische Salze, zwar unlöslich, aber nach und nach mit kaltem Wasser zersetzbar;
3. Salze, die mit überschüssigem Kali oder Natronlauge entstehen, also noch mehr Basis enthalten; ihre Zusammensetzung kann aber wegen ihrer Löslichkeit und wegen des überschüssigen Kalis nicht ermittelt werden.

Das einbasische (saure) Kalisalz stellt bei 100° C getrocknet, eine schwarze, hornartige, glänzende Masse dar, die in ihrer Zusammensetzung fast genau der Formel $C_{18}H_{15}KO_7 + H_2O$ entspricht. Das Hydratwasser kann durch scharfes Trocknen entfernt werden. Das Salz ist in kaltem Wasser so unlöslich, daß die Humussäure aus verdünnter Kalilauge sämtliches Kali unter Bildung dieses Salzes aufzunehmen vermag. Auch in heißem Wasser ist es selbst in feuchtem Zustand sehr schwer löslich. In 500 ccm Wasser, das eine Stunde im Kochen erhalten wurde, lösten sich 0,7 g unter teilweiser Zersetzung; denn als das Gelöste eingedampft war, enthielt der getrocknete Rückstand Kohlenstoff und Kali im Verhältnis $C_{18} : K_2$. Ein Kohlensäurestrom vermag dem unlöslichen Salz nur den 5. Teil des darin enthaltenen Kalis zu entziehen. Essigsäure zersetzt es soweit, daß nur noch 5% Kali unlöslich bleiben. Durch

verdünnte starke Mineralsäuren (Salz- oder Schwefelsäure) wird es vollständig zerlegt unter Zurücklassung der reinen Humussäure.

Bei der Vereinigung des freien Alkali mit Humussäureanhydrid wird gleichfalls Wärme frei, die sich nach verschiedenen Versuchen für ein Molekül Humussäurehydrat und ein Äquivalent Kali auf 13,1 Cal. berechnet. Ähnliche Werte findet man auch bei der Bildung von Acetaten, Benzoaten etc. Bei Aufnahme von zwei weiteren Äquivalenten Kali (Bildung des dreibasischen Salzes) wird viel weniger Wärme entwickelt, wie ja dies auch bei der dreibasischen Phosphorsäure der Fall ist.¹⁾

Die Existenz eines dreibasischen Salzes schließen Berthelot und André aus verschiedenen Versuchen. Rein läßt es sich nicht darstellen. Denn es zersetzt sich beim Waschen mit Wasser unter Zurücklassung des einbasischen Salzes. Wenn man Humussäureanhydrid (4 Tage) mit kalter, verdünnter Kalilauge digeriert und filtriert, befindet sich das unlösliche dreibasische Salz mit n Molekülen Wasser vereinigt auf dem Filter. Es hat die Formel $C_{18}H_{13}K_3O_7 + nH_2O$.

Ebenso wie die Kalisalze kann man auch die Natronsalze darstellen; dagegen gelang es nicht, die analogen Baryt- und Kalksalze zu gewinnen. Von den alkalischen Erden hält die Humussäure stets viel größere Gewichtsmengen zurück, als der Zusammensetzung ihrer einbasischen Salze entsprechen würde. (46)

Auch mit freiem Ammoniak verläuft die Salzbildung nicht normal. In der Kälte vermag die Humussäure ungefähr 20 Proz. ihres Gewichtes an Ammoniak festzuhalten und dies entspricht ungefähr $4NH_3$ (statt $3NH_3$). Durch Auswaschen mit Wasser geht die größte Menge des Ammoniaks in Lösung. Der im Niederschlag verbleibende Teil läßt sich im Wasserstoffstrom bei $40^\circ C$ nicht vertreiben. Trocknet man nun bei 100° im Wasserstoff, so entweicht abermals Ammoniak. Der zurückbleibende Körper enthält nun aber den Stickstoff hauptsächlich in einer Form, in der er durch Magnesia usta nicht mehr ausgetrieben werden kann. Es hat sich das Ammoniaksalz einer Amidosäure gebildet, die man rein als Niederschlag erhält, wenn man zur Lösung der Humussäure in Ammoniak Salz- oder Schwefelsäure setzt. Diese Amidosäure soll die Formel $C_{51}H_{17}NO_{19}$ besitzen

¹⁾ Die Phosphorsäure entwickelt bei Aufnahme des ersten Äquivalentes Natriumhydroxyds 14,8, beim zweiten Äquivalent 12,3 und beim dritten 6,9 Kalorien. (Traube, Grundriß der phys. Chemie 1904, S. 278. Es ist übrigens zu beachten, daß jede trockene, quellbare Substanz mit Wasser und wässerigen Alkalien Wärme entwickelt. Die Beobachtungen Berthelots und Andrés nach dieser Richtung beweisen also nichts für die Säurenatur der „Acide humique“.

und durch Einwirkung von 1 Molekül Ammoniak auf 3 Moleküle Humussäure entstehen, nach der Gleichung



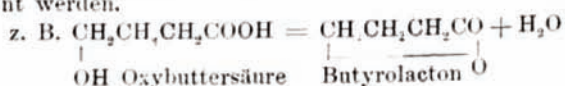
Wenn man Humussäureanhydrid mit Ammoniak in verschlossenen Röhren bei 100° C zwei Stunden erhitzt, erhält man Körper, die mehr Amidstickstoff enthalten. Man kann also die Humussäure mit stabilem Stickstoff anreichern (vgl. Eggertz S. 112).

Nach allen diesen Reaktionen — glauben Berthelot und André — stimmen die Humussäuren in ihrem Verhalten einerseits mit den Säureanhydriden andererseits mit Alkoholanhidriden überein und sind in gewisser Beziehung den Laktonen vergleichbar.¹⁾

Die künstliche Humussäure verändert sich in der Dunkelheit nur sehr wenig, am Licht färbt sie sich gelb unter gleichzeitiger Abgabe von Kohlensäure; in alkalischer Lösung aber zieht sie lebhaft Sauerstoff aus der Luft an: in 24 Stunden ungefähr 1% ihres Gewichtes d. i. ungefähr $\frac{1}{3}$ Atom Sauerstoff auf 1 Molekül Humussäure, innerhalb eines Monats 2 Prozent. Stets findet man bei Beendigung solcher Versuche eine braun gefärbte Lösung und einen unlöslichen Rückstand. Der unlösliche Rückstand ist nichts anderes als das einbasische Salz der Humussäure, die 63,8% Kohlenstoff und 4,6% Wasserstoff enthält. Aus der Lösung wurde aber mit verdünnter Schwefelsäure ein Niederschlag erzeugt, der bei 100° getrocknet nur mehr 58,6% Kohlenstoff enthielt. Dieser Säure kommt ungefähr die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_9$ zu. Ausdrücklich wird bemerkt, daß bei der Oxydation der Humussäure am Licht oder an der Luft kein freier Stickstoff absorbiert wird, wodurch frühere irrigere Angaben wiederholt berichtigt werden. (47) Die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, das Abbleichen am Licht, kann man sowohl bei der aus Kohlenhydraten als bei der aus Humusboden dargestellten Humussäure beobachten. (48)

Bertelot und André haben sich zweifellos ein Verdienst dadurch erworben, daß sie manche neue Tatsachen über die künstlichen Humusstoffe beigebracht haben. Aber ihren Schlußfolgerungen darf man kein allzu großes Vertrauen entgegenbringen. Denn sie haben ihre Versuche fast ausschließlich mit einem einzigen Präparat ausgeführt, das entgegen dem Herkommen mit konzentrierter Salzsäure dargestellt war. Nach den Arbeiten von Conrad und Guthzeit

¹⁾ Bekanntlich spalten gewisse Alkoholsäuren (Oxysäuren) schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht Wasser ab und gehen in Anhydride über, die Laktone genannt werden.



war vor auszusehen, daß hier eine sehr kohlenstoffreiche, in Wasser und kalten verdünnten Alkalien schwer lösliche Humussubstanz sich bilden müsse, deren Verhalten von den früher dargestellten Humussäuren abweichen mußte. Es liegt also kein Grund vor, die Formel von Berthelot und André als richtig anzunehmen, die zahlreichen früheren Formeln aber zu verwerfen, die bei anderer Arbeitsweise auch anders ausfallen mußten. Gut charakterisierte „Salze“ der Humussäure hatte schon Sprengel dargestellt, und das Äquivalentgewicht der Humussäure ist schon von Berzelius, Malaguti, Mulder, Hermann, Detmer, Sestini mit anderen Ergebnissen ermittelt worden. Alle diese Untersuchungen über Humussäuren zeigen eben gemeinschaftlich, daß es nicht möglich ist, bestimmte gemeinsame Formeln für diese schwarzen Stoffe anzugeben, die sich im Boden finden und beim Kochen von Zucker mit Säuren entstehen.

Als Neuigkeit wird noch eine besonders interessante Erscheinung von Berthelot und André mitgeteilt. Während nämlich die humus-sauren Alkalien von verdünnten Säuren zersetzt werden unter Abspaltung von Humussäure, kann auch umgekehrt reine Humussäure im Überschuß Chlormetalle zersetzen. Als 25 g Humussäureanhydrid mit einer 4%igen Chlorkaliumlösung in der Kälte 4 Tage in Berührung waren, enthielt die Flüssigkeit 0,0375 g freien Chlorwasserstoff. Beim Erhitzen der Mischung auf 100° blähte sich die Humussäure auf und es wurden 0,08 g Salzsäure in Freiheit gesetzt. 100 g Humussäureanhydrid konnten hiernach 0,15 bzw. 0,32 g Salzsäure aus dem Chlorkalium entbinden.

Das Verdienst, diese Erscheinung zuerst an natürlicher Humussäure beobachtet und auch etwas gründlicher studiert zu haben, gebührt indeß Eichhorn, der sowohl mit fast reiner Humussäure als mit Torf und mit verschiedenen humusreichen Erden Versuche angestellt und schon im Jahre 1875 und 1877 veröffentlicht hat. (49).

Die Humussäure war in der üblichen Weise gewonnen durch Ausziehen von Torf mit kohlensaurem Natron und Fällung der Lösung mit Salzsäure. Sie war gründlich gewaschen und getrocknet, enthielt aber noch 0,16% Asche (Kalk und Eisen) und 4% Wasser. 4 g dieser Humussäure wurden mit 50 ccm einer 2%igen Chlorammoniumlösung 4 Tage in der Kälte in Berührung gelassen; dabei wurden auf 100 g Humussäure 0,625 g Salzsäure frei.

Der Torf war dunkelbraun und wurde, da er 12,4% Aschenbestandteile enthielt, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen. Er mußte nun, nach damaliger Anschauung die Humussäure gleichfalls in freiem Zustand enthalten; 7 g dieses Torfes wurden mit 50 ccm 2%iger Chlorkaliumlösung ebenso wie die

Humussäure behandelt. Dabei wurden von 100 g Torf 0,75 g Salzsäure frei gemacht, also mehr wie von reiner Humussäure!

Die Humuserden wurden in lufttrockenem Zustand ohne vorherige Behandlung mit Salzsäure geprüft. Bei diesen Versuchen wurden 5 g Boden mit 50 ccm Wasser, und andere 5 g mit 50 ccm einer 10%igen Kochsalzlösung übergossen. Nach 24 Stunden wurden die beiden Flüssigkeiten, die inzwischen öfters umgeschüttelt worden waren, filtriert und auf ihren Säuregehalt geprüft. Zieht man die Säure, die durch das Wasser in Lösung gegangen war, von der Gesamtsäuremenge in der Kochsalzlösung ab, so erhält man die aus dem Kochsalz entbundene Säure. Von den 15 untersuchten Erden hatte eine Moorerde von Georgenthal bei weitem die meiste Säure frei gemacht, obwohl sie auf 1 T. Basis (Kalk und Eisenoxyd) nur 23 T. Humussubstanz, aber 49,14% verbrennliche Stoffe enthielt. Die von 100 g dieser Erde frei gemachte Salzsäure betrug 0,456 g; dann folgte eine Haideerde von Georgenthal mit ähnlichem Humusgehalt, die 0,164 g Salzsäure und eine Haideerde von Genthin, die 0,146 g Salzsäure frei machte. Die Humusböden, die am meisten verbrennliche Substanz (rund 98%) enthielten, 2 Torfproben von Lingen in Hannover, konnten nur 0,073 g bzw. 0,037 g Salzsäure in Freiheit setzen. Humusböden, die keine freie Humussäure enthielten, konnten auch Kochsalz nicht zersetzen.

Vergleichen wir damit die Zahlen von Berthelot und André, so finden wir große Unterschiede. Die natürliche Humussäure von Eichhorn und der mit Salzsäure von seinen Basen befreite Torf konnten unter fast gleichen Versuchsbedingungen ca. 20 mal so viel Salzsäure aus ihren Salzen loslösen, als die künstliche Humussäure der französischen Forscher, und Haideerden, die noch nicht zur Hälfte aus organischer Substanz bestanden, machten noch die 12fache bzw. 5fache Säuremenge frei; allerdings aus konzentrierteren Salzlösungen, aus denen nach Eichhorn mehr Säure abgespalten wird, wie aus verdünnten. Jedenfalls zeigt sich hier wieder, wenn auch die qualitative Reaktion dieselbe ist, ein tiefgreifender Unterschied zwischen natürlicher und künstlicher Humussubstanz und zwischen den natürlichen Humussubstanzen selbst. Es ist kaum zu rechtfertigen, wenn Berthelot und André in ihrer Abhandlung aus dem Verhalten ihrer Zuckerhumussäure weit gehende Schlüsse auf die Vorgänge im Humusboden ziehen.¹⁾

¹⁾ Berthelot und André scheinen weder die Untersuchungen von Eichhorn und Eggertz, noch die von Grote und Tollens, Früh, Conrad und Guthzeit gekannt zu haben. Denn sie erwähnen von neuen Autoren nur Sestini.

Natürlich zerlegen die freien Humussäuren Salze mit schwachen Säuren, wie die Phosphate, viel leichter und vollständiger. Sprengel hatte schon im Jahre 1826 die Zersetzbarkeit der Phosphate durch seine natürliche Humussäure nachgewiesen (s. S. 57), später (1877) hat sich Eichhorn, und noch eingehender Fleischer (1883) mit diesem Gegenstand befaßt, der für die Moorkultur von großer Bedeutung ist. 100 T. der natürlichen Humussäure von Eichhorn zersetzten innerhalb 24 Stunden 11,355 g des phosphorsauren Kalkes im Bakerguano und brachten die ganze Phosphorsäuremenge desselben (5,201 T. Phosphorsäure) in Lösung. Und solche Erden, die keine Salzsäure aus der Kochsalzlösung frei machen konnten, die also (nach Eichhorn's Annahme) keine freie Humussäure enthielten, lösten auch keine Phosphorsäure auf. Jedoch zeigten von den untersuchten Humusböden durchaus nicht diejenigen, welche die größte Zersetzungskraft auf das Kochsalz ausübten (die also nach Eichhorn am meisten Humussäure enthalten mußten) das größte Aufschließungsvermögen für die Phosphate. Vielmehr machten die beiden Torfsorten von Lingen, die am wenigsten Salzsäure aus Chlornatrium frei gemacht hatten, die meiste Phosphorsäure löslich. 100 g der Torfprobe von Lingen mit dem höchsten Gehalt an organischen Stoffen (98,72 Proz.) zerlegten 2,763 g phosphorsauren Kalk und führten 1,266 g Phosphorsäure in Lösung über, während die Moorerde von Georgenthal nur 1,699 g phosphorsauren Kalk zerlegte, und 0,0788 g Phosphorsäure löste.

Neben der Phosphorsäure löst sich stets Kalk auf, manchmal fast in demselben Verhältnis, wie er im Monocalciumphosphat enthalten ist. In den meisten Fällen wurde aber mehr Phosphorsäure gefunden, als diesem Verhältnis entspricht. Neben dem Monocalciumphosphat muß also noch freie Phosphorsäure gebildet worden sein. Wurden den Bodenproben außer den Phosphaten auch noch lösliche Salze beigemischt, so wurde dadurch das Aufschließungsvermögen der Moorböden teils gesteigert, teils verringert. Gesteigert wurde es durch Chlorkalium und besonders durch schwefelsaures Kalium, verringert durch Gyps, ganz aufgehoben durch kohlen-saures Ammoniak. Phosphate verschiedener Herkunft verhielten sich übrigens nicht gleich gegenüber der lösenden Wirkung der Humussubstanz. Aus dem leicht aufschließbaren Bakerguano wurde am meisten Phosphorsäure gelöst; nur ungefähr der dritte Teil Phosphorsäure ging unter gleichen Umständen aus Phosphorit und nur der 6. Teil aus Esdramadura-Phosphat in Lösung.

M. Fleischer hat alle diese Beobachtungen Eichhorn's über die Löslichkeit der Phosphorsäure im Moorboden bestätigt, seine eigenen Untersuchungen aber auf eine größere Reihe von Phosphaten

und auf eine größere Anzahl typischer Moorböden ausgedehnt. (50) Zunächst prüfte er die Löslichkeit der Phosphate im Wasser und anderen schwachen Lösungsmitteln und konnte feststellen, daß bei Gegenwart gewisser Moorböden die Auflöslichkeit der Phosphate in Wasser nicht vermehrt, sondern verringert wird, daß also solche Moore im nassen Zustand weniger Phosphorsäure lösen als reines Wasser. Das sind die kalkreichen Niederungsmoore (Drömling). Andere Niederungsmoore mit schwach saurer Reaktion konnten nur das leicht zersetzliche Dicalciumphosphat aufschließen, während ein stärker saures Dargmoor auch noch bemerkenswerte Phosphorsäuremengen (auf 100 g Boden 0,129 Phosphorsäure) aus Mejillones-Guano in Lösung brachte. Die schwer zersetzbaren Phosphorite dagegen wurden nur von Hochmoorböden angegriffen, die auf alle Phosphate lösend einwirkten, wenn sie nicht zuvor mit großen Mengen kalkhaltiger Meliorationsmittel behandelt worden waren.

Bei Hochmoorböden von fast gleicher chemischer Zusammensetzung zeigten sich bemerkenswerte Unterschiede. Die oberste Schicht des Hochmoores, der Haidetorf zeigt, wie schon Eichhorn fand, ein viel geringeres Aufschließungsvermögen für die Phosphate als der Sphagnumtorf. Der Sphagnumtorf selbst zeigte das größte Lösungsvermögen in der obersten Schicht, bei 25—45 cm, da wo er noch am wenigsten humifiziert ist. Schon in einer Tiefe von 45—64 cm ist das Lösungsvermögen erheblich geringer und bleibt sich dann in dem dunkel gefärbten Hochmoortorf der untersten Schichten ungefähr gleich. Man nimmt allgemein an, daß die Phosphorsäure durch die freien Humussäuren gelöst wird. Dann muß der oberste Moostorf am meisten Humussäure enthalten, weil er am meisten Phosphorsäure löst. Das steht aber im direkten Widerspruch zu der Theorie der Humussäure-Bildung. Die freie Humussäure soll in einem basenarmen Medium bei der allmählichen Verwesung und Fäulnis der Pflanzen entstehen. Je weiter die Humifizierung vorschreitet und je ärmer der Boden an Basen ist, um so mehr freie Humussäure müßte sich hiernach bilden. Nun findet man aber gerade im obersten Moostorf, in dem noch mit bloßem Auge die unverwesten Pflanzenteile zu erkennen sind, die meiste „Humussäure.“ Und überdies ist dieser Torf, wie Fleischer ausdrücklich feststellt, auch noch reicher an Basen als die darunter liegende Torfschicht.

Ebenso rätselhaft verhält sich der Haidehumus. Er kann nach Eichhorn unter allen Humuserden am meisten Säure aus Chlornatrium freimachen und Heß (52) bestätigt durch spätere Versuche, daß durch Haidehumus bei Anwesenheit von Chloriden und Sulfaten mehr

Säure frei wird als durch Moostorf. Haidetorf, der mit schwefelsaurem Kalium und Chlorkalium behandelt wurde, machte nach Heß 0,230 bzw. 0,163 Säure (auf Schwefelsäure berechnet) frei, Moostorf dagegen nur 0,140 bzw. 0,109 g. Man nimmt an, daß die Säureabspaltung durch die freie Humussäure bewirkt wird, dann muß der Haidehumus mehr Säure enthalten als der Sphagnumtorf; er müßte auch im Verein mit Chloriden und Sulfaten mehr Phosphorsäure in Lösung bringen, da die Auflösung der Phosphorsäure teilweise durch die in Freiheit gesetzten Mineralsäuren erfolgen soll. Jedoch zeigen die Versuche von Eichhorn, Fleischer und Kibling zunächst anscheinend das Gegenteil. Haidehumus allein kann schon weniger Phosphorsäure aufschließen als Moostorf, und die geringere Wirksamkeit bleibt auch dann bestehen, wenn man gleichzeitig Chlorkalium oder schwefelsaures Kali auf die Phosphate einwirken läßt. Nach Kibling (51) wird durch Haidehumus allein (auf 100 T. Trockensubstanz berechnet) 0,5065 g Phosphorsäure aus Phosphorit von Gr. Bülden gelöst, durch Sphagnumtorf unter denselben Umständen aber 0,7375 g und bei Zusatz von verschiedenen Salzen gingen durch die beiden Torfarten folgende Mengen von Phosphorsäure in Lösung:

	durch Haidehumus	durch Sphagnumtorf
bei Zusatz von Kaliumsulfat	0,8250	0,9160 g
„ „ „ Chlorkalium	0,7200	0,8975 g
„ „ „ Chilisalpeter	0,5785	0,8440 g
„ „ „ Kainit	0,6645	0,7200 g
„ „ „ Gips	0,4545	0,5310 g
„ „ „ Chlorcalcium	0,3525	0,4475 g
„ „ „ Kaliumkarbonat	0,0400	0,0590 g

Aber zugleich tritt uns die auffallende Erscheinung aus diesen Zahlen entgegen, daß Haidehumus und Sphagnumtorf für sich allein ein anderes Auflösungsvermögen für Phosphate besitzen, als bei Zusatz von Salzen. Der Haidehumus, der für sich allein weniger Phosphat aufschließt, entwickelt, wenn ihm Chlorkalium, Kaliumsulfat oder Kainit zugemischt werden, eine weit größere Zersetzungs-kraft als der Moostorf. Andererseits wirkt Moostorf etwas energischer bei Zusatz von Chilisalpeter.

Die Wirkung der einzelnen Salze im Haidehumus und Moostorf erkennt man sehr leicht, wenn man in den Zahlen obiger Zusammenstellung die Phosphorsäuremenge abzieht, die durch Haidehumus bzw. Moostorf allein gelöst wurden. Man findet dann, daß die Salze folgende Mengen Phosphorsäure aufgeschlossen haben:

	im Haidehumus	im Moostorf
Kaliumsulfat	0,3185	0,1785 g
Chlorkalium	0,2135	0,1600 g
Kainit	0,1580	— g
Chilisalpeter	0,072	0,1065 g

Die Humussäure im Haidehumus kann also für sich allein weniger Phosphorsäure, in Verbindung mit Sulfaten und Chloriden verhältnismäßig mehr Phosphorsäure in Lösung bringen als im Moostorf; muß also eine andere Substanz sein als die im Moostorf.

Wie im Haidehumus und Moostorf verschiedene Humussäuren vorhanden sein müssen, so kommen jedenfalls anders geartete, aber unter sich ebenfalls verschiedene Humussäuren im Bleisand und Ortstein vor. Nach Adolf Mayer enthält die Humussäure des Bleisandes erheblich mehr Kohlenstoff und Stickstoff als die des Ortsteins. (52 a)

Wir kommen demnach auf anderem Wege wieder zu dem schon öfter ausgesprochenen Ergebnis: Die Humussäure ist keine einheitliche Substanz, keine bestimmte chemische Verbindung. Man muß verschiedene Stoffe säureartiger Natur in den Humusböden annehmen. Nur dann kann man die auffallend verschiedenen Wirkungen verstehen, die sie in nahezu gleich zusammengesetzten Böden hervorbringen.

Daß die in Alkalien lösliche „Humussäure“ keine einheitliche Substanz ist, wurde zu allem Überfluß noch von Sostegni für Niederungsmoorboden bestätigt. Sostegni behandelte 2 ziemlich zersetzte Torfproben aus der Gegend von Mantua zuerst mit kochender Natronlauge, um das Ammoniak zu vertreiben, fällte dann die alkalische Lösung mit Salzsäure und nachdem er diese „Humussäure“ durch wiederholtes Lösen in Lauge, Füllen mit Säure und Waschen mit Wasser gereinigt hatte, untersuchte er ihre Löslichkeit in 85%igem Alkohol. Er konnte die Humussäuren damit in 2 Substanzen zerlegen, die in ihrer Zusammensetzung weit von einander verschieden waren.

Der in Alkohol lösliche Anteil enthielt
 bei Probe I 62,17% Kohlenstoff und 4,89% Wasserstoff
 „ „ II 63,71% „ „ 5,25% „

Die in Alkohol unlösliche Humussäure dagegen
 bei Probe I 57,83% Kohlenstoff und 4,97% Wasserstoff
 „ „ II 57,48% „ „ 4,82% „

Beim Behandeln mit Chlor nahm die in Alkohol unlösliche Humussäure 32,2% Chlor auf, die in Alkohol lösliche 31,2%, während „Humussäuren“, die aus Zucker dargestellt waren, niemals

mehr als 25% Chlor ergeben haben, also auch nicht identisch mit den natürlichen Humussäuren sein können. (53)

Trotzdem suchten in neuester Zeit Malkomesius und Albert aus Casseler Braun, einem Humusprodukt der Tertiärformation, wieder möglichst reine „Humussäuren“ zu gewinnen und Derivate derselben darzustellen. Statt des kohleisuren Natrons verwandten sie Lithiumkarbonat zur Extraktion der „Humussäure“, weil diese dadurch von vorneherein ärmer an Asche wurde. Aschenfrei konnte sie freilich nicht erhalten werden; selbst der rote Körper, den sie mit konzentrierter Salpetersäure aus ihrer „Humussäure“ darstellten, enthielt immer noch 0,82% Asche, die sich überhaupt nicht entfernen ließ und aus Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Schwefel bestand. Die Untersuchungen der Verfasser bringen keine neuen Tatsachen für die Natur der Humussäure bei. Wir wollen deshalb nicht näher darauf eingehen und verweisen nur auf die kritischen Bemerkungen, die van Schermbeck hierzu geliefert hat.¹⁾

Eine Bestätigung einer wiederholt schon erwähnten und sehr wichtigen Tatsache liefert dagegen die kürzlich erschienene Arbeit von Miklauz, die sich mit den Humusstoffen von Carex-Torf beschäftigt. Wird ein solcher Torf zuerst mit Alkohol zur Entfernung der Harze, dann mit Salzsäure zur Entfernung der Basen und schließlich mit Alkalien behandelt, so lösen sich bestimmte Stoffe, sogenannte „Humussäuren“, auf, die vorher gar nicht darin enthalten waren. Denn durch die Behandlung mit noch so geringen Mengen Alkali bilden sich aus Humussubstanzen, die in Alkohol unlöslich waren, unlösliche Humuskörper, deren Elementarzusammensetzung sich gegenüber der Anfangssubstanz durch einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auszeichnet. Außerdem wird der alkohol-unlösliche Teil derart verändert, daß ein großer Teil in Pyridin löslich wird, was vorher nicht der Fall war.

Wenn man den vorher mit Alkohol und Salzsäure gereinigten Torf wiederholt mit verdünnten Alkalien extrahiert und die gelösten Substanzen mit einer Mineralsäure fällt, so zeigen die in Alkohol löslichen, sowie auch die unlöslichen Anteile eine verschiedene chemische Zusammensetzung. Die zuerst erhaltenen „Humussäuren“ haben den geringsten, die zum Schluß gewonnenen den höchsten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Diese Trennung in verschiedene Bestandteile ist übrigens auf die Einwirkung der zur Reinigung ver-

¹⁾ Malkomesius und Albert. Journal für praktische Chemie 1904. 178. 509
van Schermbeck ibid 1907. 183. 517.

wandten kochenden Salzsäure zurückzuführen. Denn die Unterschiede zeigen sich nicht, wenn der Torf vorher nicht mit Salzsäure gekocht wird. Durch Einwirkung der kochenden Salzsäure wird auch die chemische Zusammensetzung der sogenannten Humussäuren bedeutend verändert, indem der Kohlenstoffgehalt dadurch erhöht, der Wasserstoffgehalt aber erniedrigt wird. (70)

Aus diesen Untersuchungen geht abermals hervor, daß die „Humussäuren“, die man bisher aus Torf mit Säuren und Alkalien dargestellt hat, — wie schon Mulder (S. 66) und Eggertz (S. 73) angenommen haben, — nichts anderes sind als verschiedene Laboratoriumsprodukte. Sie variieren in ihrer Zusammensetzung außerordentlich je nach der Art, der Konzentration, der Einwirkungsdauer, der Temperatur der angewandten Alkalien und Säuren. Es geht daraus auch abermals hervor, wie wenig Wert den chemischen Formeln beizumessen ist, die man für die „Humussäuren“ aufgestellt hat.

B. Die Humussäuren als Colloide.

Früher hielt man es für eine wunderbare Einrichtung der Natur, daß unter so ganz verschiedenen Umständen — wie Fäulnis und Einwirkung von Säuren und Alkalien — aus so sehr verschiedenen Stoffen — wie Holzfaser, Protein, Stärkemehl, Phloridzin etc. — dieselben Endprodukte sich bilden: Humussäure und Humin. Man glaubte, daß Humussäure und Humin als „verborgene Verbindungen“ in diesen weit verbreiteten organischen Stoffen enthalten seien und bei ihrer Zersetzung — sei es durch Fäulnis oder durch Chemikalien — immer wieder zum Vorschein kommen müßten. „Wir haben hier (in den Humussubstanzen) eine allgemeine Grundlage der organischen Welt“ sagt Mulder, „welche dieselbe durch den einfachen ihr zu Grund liegenden Gedanken in ein schönes Licht stellt.“ (54)

Diese schöne einfache Idee ist leider in der Natur nicht verwirklicht. Nach den zahlreichen Untersuchungen, die jetzt vorliegen, kann man weder die natürlichen noch die künstlichen Humusstoffe als einheitliche chemische Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung betrachten und man darf auch die schwarzbraunen Stoffe, die beim Kochen der Kohlenhydrate mit Säuren oder Alkalien sich bilden, nicht den natürlichen Humuskörpern gleichstellen.

Freilich haben sie in ihrem Verhalten — auch abgesehen von der Farbe — die größte Ähnlichkeit. Aber diese Ähnlichkeit verdanken alle diese dunklen Körper nicht einer gleichen chemischen Zusammensetzung, sondern dem gleichen physikalischen Zustand, den man Colloidal-Zustand nennt.

In den kolloidalen Zustand können auch sehr viele unorganische Körper versetzt werden, wie die Kieselsäure, das Zinnoxid (Zinn-

säure), Mangandioxyd, die Sulfide der schweren Metalle etc., die dann die gleichen Reaktionen zeigen, wie die künstlichen und die natürlichen Humuskörper. Es braucht also zwischen den verschiedenen künstlichen und natürlichen Humussäuren keine größere Verwandtschaft zu bestehen, wie etwa zwischen der colloidalen Kieselsäure und dem colloidalen Mangandioxydhydrat, die beide auch den Humussäuren sehr in ihrem Verhalten gleichen.

Beim Übergang in den Colloidal-Zustand werden nicht alle chemischen Anziehungskräfte zerstört. Man unterscheidet auch bei den Colloidstoffen solche mit negativer und positiver elektrischer Ladung, also mit mehr sauren und mehr basischen Eigenschaften. Außerdem besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen Colloiden, die nach dem Ausfällen sich wieder leicht lösen, wenn man die ursprünglichen Verhältnisse wieder herstellt („reversible“ Colloide) und anderen, die nach der Ausfällung unlöslich bleiben („irreversible“ Colloide).

Hier werden wir uns naturgemäß nur mit solchen Colloidstoffen befassen, die den Humussäuren ähnlich sind, die also durch ihre Eigenschaften zu beweisen vermögen, daß die Humussäuren ebenfalls Colloide sind.

Diese Colloide sind gleich nach der Ausfällung (Coagulation) reversibel, besonders wenn ihnen eine Spur freies Alkali beigemengt ist. Durch Wasserverlust aber werden sie vollkommen in Wasser unlöslich. Die Lösungen der Colloide in Wasser sind nur Scheinlösungen. Denn im Ultramikroskop konnte man erkennen, daß das Colloid in dem Lösungsmittel nur in äußerst feiner Verteilung schwimmt. Es ballt sich sofort wieder zu groben Massen zusammen, wenn man in diese Lösung einen geeigneten Elektrolyten bringt, oder wenn man dem Colloid in irgend einer Weise einen Teil des Wassers entzieht.

In „gelöstem“ (richtiger in seinem fein zerteilten Zustand) heißt das Colloid „Sol“; in ungelöstem, besser in seinem coaguliertem Zustand heißt das Colloid „Gel“. Dieses hat, frisch gefällt, meistens das Aussehen einer Gallerte, die „unglaublich große Mengen Wasser“ enthält (s. S. 56). Die Kieselsäuregallerte enthält 90%, die Humussäuregallerte 93—95% Wasser.

Das Wasser ist nicht chemisch, sondern mechanisch an die Substanz des Colloids gebunden, denn der Wassergehalt des feuchten Gels steigt und fällt mit dem Dampfdruck. Wird das Wasser durch scharfes Trocknen entfernt, so schrumpft das Gel außerordentlich zusammen und liefert einen amorphen, hornartigen oder glasglänzenden Rückstand von muscheligen Burch; Humussäure ganz ebenso wie

Kieselsäure und ähnliche Colloide. Das Colloid kann auch durch den elektrischen Strom oder durch Gefrieren unlöslich und irreversibel für Wasser werden. Sprengel hat schon 1826 beide Vorgänge auf Entwässerung zurückgeführt (s. S. 56).

Bei der Elektrolyse scheidet sich die Humussäure wie andere Säuren am positiven Pol (Anode) ab. Es ist dies aber kein Beweis ihrer Säurenatur, wie Sprengel glaubte. Man fand später, daß die verschiedensten Substanzen neutraler Beschaffenheit, wie Quarz, Feldspat, Ton, Stärke, Glykogen, wenn sie nur im Wasser fein verteilt sind, zur positiven Elektrode wandern. Auch die Torfteilchen des nassen Moores sammeln sich um den positiven Pol, worauf das bekannte Entwässerungsverfahren für Torf, die „Elektroosmose“ des Grafen Schwerin beruht. (55)

Beim Gefrieren scheidet sich das Colloid nur dann vollkommen aus, wenn das Wasser vollständig zu Eis erstarrt und frei von Elektrolyten ist, welche die Lösung des Colloids begünstigen. Durch den hohen Druck bei der Eisbildung wird nach Lottermoser das Wasser aus dem Colloid ausgepreßt und so das irreversible Gel zwischen den Eiskristallen in Plättchenform abgeschieden. Die Humussäure verhält sich hier genau so, wie die meisten anderen Colloide. (56)

Auch das Ausfällen der Humussäure-Colloide mit Mineralsäuren aus wässriger und alkalischer Lösung scheint auf teilweiser Wasserentziehung zu beruhen. Hat doch Fröh beobachtet, daß die mikroskopischen Sakkulmuskügelchen auf Zusatz von Salzsäure, ähnlich wie beim Trocknen zusammenschrumpfen und auf Zusatz von Kalilauge wieder aufquellen. Mit der Vergrößerung der Oberfläche durch Aufquellen müssen die Colloidteilchen die Fähigkeit erlangen, sich besser in einer Flüssigkeit zu verteilen; mit der Verkleinerung der Oberfläche durch Zusammenschrumpfen müssen sie an dieser Fähigkeit einbüßen und aus dem colloidalgelösten in den ungelösten Zustand übergehen. Je konzentrierter die Mineralsäure ist, um so mehr wird dem Colloid Wasser entzogen, um so leichter muß die Ausscheidung erfolgen und um so wasserärmer muß das Ausscheidungsprodukt werden. Deshalb erhielt Sprengel beim Füllen mit verdünnten Säuren eine noch sehr wasserhaltige und reversible Humussäure, dagegen Berthelot und André beim Behandeln der Kohlenhydrate mit konzentrierter Salzsäure eine sehr wasserarme, schwer lösliche Humussäure, ein „Anhydrid“. Deshalb erhält man auch nach Conrad und Guthzeit um so mehr unlösliches Humin, je konzentrierter die Säure ist, die man beim Kochen der Zuckerlösung verwendet. Die öfters ausgesprochene Ansicht, daß das Humin ein „Anhydrid“ der Humussäure ist oder

ein Gemisch von Anhydriden, wird hiedurch in einem gewissen Sinn bestätigt. Das Humin ist eben nichts anderes, als die irreversible Modifikation der colloidalen Humusstoffe, die man durch Entwässerung des Sols erhält und die man ebenso gut durch Gefrieren, wie durch Trocknen der Gallerte, oder durch starke Säuren oder durch den elektrischen Strom herstellen kann.

Die Ausscheidung der amorphen Substanzen (Colloide) aus ihren Lösungen erfolgt nur in den ersten Stadien in Form von Kügelchen, (Globuliten, Tropfen), später nehmen diese Gebilde eine wabenförmige, zellenartige Struktur an, ähnlich dem Seifenschaum. Solche Strukturen haben Sestini und Fröh schon 1881 und 1883 an den Humusstoffen beobachtet (s. S. 76, 74), später sind sie von Bütschli, Hardy, Quincke bei den verschiedensten Colloidkörpern nachgewiesen worden: so bei Eiweiß, das durch Hitze geronnen war, bei gefällter Kieselsäure, bei Gelatine, die Sublimat oder Formaldehyd coaguliert hatte, bei Niederschlägen, die aus Lösungen von Kupferchlorid, Nickel- und Eisenchlorür mit Ferrocyankalium erzeugt wurden etc. Selbst in fester amorpher Kieselsäure, wie sie in der Natur als Hydrophan, Opal, Tabaschir vorkommt, kann man nach Bütschli noch die gleiche Mikrostruktur erkennen. (57)

Diese eigentümliche feinkörnige oder wabenartige Struktur ist bereits in der Flüssigkeit ausgebildet, bevor noch das Colloid gefällt ist. (58) Das Colloid muß deshalb mit außerordentlich großer Oberfläche in der Flüssigkeit verteilt sein. Hat ein solches Colloidteilchen einen Durchmesser von ein Milliontel Zentimeter, so wird ein Zehntelgramm der colloid gelösten Substanz von spec. Gewicht 1 eine Oberfläche von 100 Quadratmeter einnehmen. (59) Unter solchen Umständen vermag das Colloid durch rein mechanische Oberflächenanziehung Wirkungen zu entfalten, die chemischen Reaktionen ganz ähnlich sind. Wie pulverisierte Kohle und andere stark poröse Körper durch ihre große Oberflächenentwicklung Gase verdichten, flüssige und feste Körper aus ihren Lösungen nehmen, auch chemische Verbindungen bilden und zerlegen können, ebenso wird das Colloid mit seiner enorm großen Oberfläche alle Stoffe mehr oder minder an sich ziehen, die in seiner Umgebung gelöst sind. Es wird auch ebenso wie Kohle — je nach seiner chemischen Individualität bestimmte chemische Umsetzungen veranlassen. (60)

Die Verbindungen, die durch Oberflächenanziehung entstehen, hat man zum Unterschied von chemischen Verbindungen Absorptions-Verbindungen (van Bemmelen) oder Adsorptions-Verbindungen (R. Zsigmondy) genannt. Sie unterscheiden sich von den chemischen Verbindungen vor allem durch ihre wechselnde Zusammensetzung.

Denn bei ihrer Entstehung tritt die chemische Verwandtschaft vorerst in den Hintergrund gegenüber der Oberflächenanziehung. Die Absorptionsverbindung stellt vor allem einen Gleichgewichtszustand dar, der sich zwischen der Oberfläche des Sols und der umgebenden Lösung eingestellt hat. Deshalb bildet das Colloid mit Säuren eben so gut Verbindungen als mit Salzen und Basen. So wird die Humussäure auch aus ihrer wäßrigen Lösung mit Salzsäure gefällt. Berzelius hat diesen Niederschlag schon als eine Verbindung mit Salzsäure erklärt. Behandelt man ihn aber mit viel Wasser, so wird das Gleichgewicht zwischen Colloid und Salzsäure gestört; die Humussäure bildet jetzt allmählich eine Absorptionsverbindung mit Wasser, in dem Maße, als die Salzsäure durch Auswaschen entfernt wird und dabei verteilt sie sich in dem Wasser, indem sie aus dem Gelzustand wieder in den Solzustand übergeht (vgl. Sprengel S. 56). In ähnlicher Weise kann auch die Kieselsäure mit Salzsäure gefällt und eine lösliche colloidale Kieselsäure mit Wasser wieder hergestellt werden.

Auch durch eine konzentrierte Salzlösung (Kochsalz etc.) können aus alkalischer Humussäurelösung, wie sie aus dem Torfboden gewonnen wird, Humusstoffe ausgefällt werden, ebenso wie die verschiedensten Colloide sich mit Salzlösungen unter Bildung von Absorptionsverbindungen aus ihren Pseudolösungen ausscheiden.

Wenn das Colloid in einer Flüssigkeit verteilt ist, in welcher Säuren, verschiedene Salze oder auch andere chemische Verbindungen gelöst sind, so hält es von den gelösten Substanzen stets bestimmte Anteile an seiner Oberfläche fest und zieht sie beim Ausfällen mit in den Niederschlag.¹⁾ Darum enthält auch die Humussäure, die aus alkalischem Bodenextrakt mit Salzsäure coaguliert wird, sowohl die Salzsäure als das zur Lösung verwandte Alkali in erheblicher Menge, außerdem aber noch Anteile anderer Substanzen, die durch das Alkali in Lösung gegangen waren, besonders Kalk, Eisen, Tonerde, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Es bereitet große Schwierigkeiten, ja es ist ohne Zersetzung der Humuskörper kaum möglich, mit gewöhnlichen chemischen Mitteln eine „reine aschenfreie natürliche Humussäure“ herzustellen. (s. S. 73, 84 und 90). Ganz ähnlich verhalten sich auch die künstlichen Humussäuren. Sie halten von den Stoffen, die beim Kochen des Zuckers mit verdünnten Säuren sich bilden, hartnäckig einzelne Bestandteile zurück, besonders Lävulinsäure und einen sauren, Silber reduzierenden, flüchtigen

¹⁾ Hat das Sol zellenartige Struktur, so wird das Gel innerhalb der Waben oder Zellen die diffundierbaren Stoffe auch mechanisch eingeschlossen enthalten.

Körper (Ameisensäure?) und wird die Humussäure dann durch Lösen mit Alkali und Fällen mit Salzsäure gereinigt, so sind Salzsäure und Alkali die fast unzertrennlichen Gefährten. Wie die Humussäuren bilden aber auch alle übrigen Colloide organischer wie unorganischer Natur Absorptionsverbindungen in ähnlicher Art. (61) Eine besondere Anziehungskraft üben die Colloide der Humussäure, der Kieselsäure, der Metazinnsäure, des Mangandioxydhydrates, des Arsentrisulfids aber doch auf basische Substanzen aus. Sie bilden nicht nur die früher-erwähnten „Salze“, sondern sie können auch den Karbonaten, Phosphaten und den Salzen anderer schwacher Säuren ihre Basen entziehen.

Die Humussäure soll nach Eichhorn und Heß (s. S. 84, 87) sogar aus Chloriden und Sulfaten unter Aufnahme der Basis freie Salzsäure und Schwefelsäure abspalten. In ähnlicher Weise zersetzt das colloidale Mangandioxyd nach Gorgeu und van Bemmelen das Chlorkalium, Kaliumnitrat und Kaliumsulfat, die Calcium-, Baryum-, Mangan- und Silbersalze. (62) Lindner und Picton haben beobachtet, daß beim Fällen einer colloidalen Lösung von Arsentrisulfid durch Chlorbaryum eine kleine Menge des Baryums mit dem Sulfid ausfällt und eine entsprechende Menge Chlor (Salzsäure) in der Lösung zurückbleibt. Nach Whitney und Ober, die diese Erscheinung weiter verfolgten, werden Calcium-, Strontium- und Kaliumchlorid durch Arsentrisulfid in gleicher Weise zersetzt und zwar ist die Menge des in den Niederschlag eingehenden Metalls proportional der Menge des anwesenden Sulfids. Das Colloid bewirkt eine Hydrolyse des zugesetzten Salzes, indem es nur die Basis absorbiert und die Säure in der Lösung zurückläßt. Sehr interessant ist hierbei, daß die verschiedenen Metalle in diesen colloidalen Niederschlag im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte übergehen. (63)

Trotzdem sind die Metalle Calcium und Baryum, die das Colloid den stärksten Säuren zu entreissen vermag, nur so schwach chemisch gebunden, daß sie durch bloßes Austrocknen oder Gefrieren wieder getrennt werden können (Sprengel S. 59). Das Colloid muß die aufgenommene Basis wieder freilassen, sobald die große Oberfläche zerstört, und damit die Oberflächenwirkung aufgehoben ist. So verhalten sich kristallinische Salze nicht, so verhalten sich auch wirkliche Säuren nicht. van Bemmelen erklärt darum auch rundweg:

Die Humussäuren sind keine organischen Säuren. Sie sind amorph und colloidalen Natur, aus Substanzen des Pflanzenkörpers durch chemische Umsetzungen, Spaltungen, Wasserabspaltungen und Oxydationen entstanden. Da alle diese Änderungen in

verschiedenem Maße von Feuchtigkeit, Luftzutritt, Temperatur, Licht und wahrscheinlich von gewissen Fermenten abhängig sind, so trifft man die Humussubstanzen in der Natur in allen Stadien an. Die Humussubstanzen sind ein amorpher Complex von Zersetzungsprodukten der Kohlenhydrate, Eiweißsubstanzen u. s. w.: Geinsäure, Krensäure (Quellsäure), Apokrensäure, Ulmus- und Humussäure, Ulmin und Humin sind keine einheitlichen Substanzen und die dafür gegebenen Formeln haben keinen Wert. Diese Humusstoffe bilden sowohl mit Säuren als mit Basen Absorptionsverbindungen, am leichtesten aber mit Basen, weshalb man sie Humussäuren genannt habe. Daß hierbei von einer Salzbildung nicht die Rede sein könne, gehe besonders aus dem Verhalten des Bleizuckers gegen die sogenannten Humussäuren hervor. Es wird hierbei Essigsäure frei, aber der Niederschlag hat keine konstante Zusammensetzung. So macht es einen Unterschied, ob die Bleilösung in die Humuslösung gegossen wird, oder umgekehrt, weil dabei die Lösung jeden Augenblick einen anderen Gehalt an Bleizucker hat und weil schon wenig Bleizucker eine größere Menge Humus zu coagulieren vermag. Die Niederschläge, die van Bemmelen mit einer Humuslösung und Bleizucker erzeugte, enthielten zwischen 43 und 52% Bleioxyd. Auch die mit dem Blei abgeschiedene Humussubstanz gab bei der Elementaranalyse inkonstante Zahlen. Das Molekulargewicht aus solchen Absorptionsverbindungen zu berechnen, sei ungereimt. Natürlich gibt es auch keine „freien“ Humussäuren und keine neutralen Salze (wie Kalkhumat etc.). Die neutrale Reaktion der Humusstoffe beweiße nur, daß ihnen der Lackmusfarbstoff die Basis nicht zu entziehen vermag. (64) (Dann dürfte die saure Reaktion der „freien“ Humussäuren darauf zurückzuführen sein, daß dem Lackmuspapier das Alkali entzogen wird. Das Papier wird ja in der Regel durch Neutralisation des roten Farbstoffes mit geringen Mengen von Natronlauge dargestellt. Und der Entzug des Alkalis ist leicht verständlich, wenn man erwägt, daß die colloidalen Substanzen die Basen auch starken Säuren unter Freiwerden der Säure zu entziehen vermögen¹⁾ (s. S. 96).

Die Kalkverbindung der Humussubstanz ist in Wasser und auch in Ammoniak sehr wenig löslich. Wird nun der Kalk dem Humus durch verdünnte Säuren zum großen Teil entzogen, dann kann ein Teil der Humussubstanz (früher Apokrensäure, Humussäure genannt) sich in Ammoniak lösen. Darum wirken auch kohlensaure

¹⁾ Vielleicht glaubt auch van Bemmelen, wie Mulder (s. S. 66), daß die saure Reaktion in gewissen Torfböden von geringen Mengen freier Ameisensäure, Essigsäure etc. hervorgerufen wird.

Alkalien, selbst kohlensaures und phosphorsaures Ammoniak lösend auf die Humussubstanz der Ackererde. Es findet Substitution statt, d. h. Auswechslung zwischen dem Kalk und den Alkalien nach den Gesetzen der Substitution in Absorptionsverbindungen, wie sie Bemmelen durch besondere Versuche festgestellt hat. Dabei kommt bedeutend Humussubstanz (*Matière noire* GrunEAU's) in alkalische Lösung, wenn diese nicht sehr schwach ist. Aus schwacher Lösung könnte das Alkali fast ganz von der Humussubstanz absorbiert und unlöslich gemacht werden.

Ist die Humussubstanz in Alkalien gelöst, dann kommt eine zweite Eigenschaft der Humuscolloide zur Geltung. Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde, z. T. alkalische Erden lösen sich in einem gewissen Maß in dieser alkalischen Humuslösung und können alle neben einander gelöst bleiben. Früher glaubte man an die Bildung von Doppelsalzen. Es sei aber keine Rede von chemischen Verbindungen nach bestimmten Proportionen, nur von flüssigen, colloidalen Molenkomplexen. Auch lösliche Eiweißstoffe könnten auf dieselbe Weise Glyzerin, Zucker, Basen und Salze in Lösung halten, die sonst in Wasser unlöslich bleiben. Wird die Lösung zur Trockene verdampft, dann bleibt in der Humussubstanz sehr viel Ammoniak absorptiv gebunden zurück, gleichzeitig auch Kieselsäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd, Tonerde und Alkalien, auch noch alkalische Erden.

Die Nichtbeachtung der Eigenschaften der Colloide habe Eggertz (s. S. 73) zu der irrtümlichen Annahme geführt, daß in den Humussubstanzen der Ackererde Schwefel, Phosphor, Eisen (möglicher Weise auch Kieselsäure) als intime Bestandteile des organischen Atomkomplexes anwesend seien, die durch gewöhnliche Reaktionen nicht nachgewiesen werden können.

Die Stärke der Bindung von alkalischen Erden durch Humussubstanz gegenüber zersetzenden Agentien sei abhängig von dem eigentümlichen Zustand der Humussubstanz, von diesen Basen selbst, von der Temperatur, von der Konzentration des Agens und von der gebundenen Menge. Werde das Colloid durch Eintrocknen, durch Wärme etc. molekular geändert, dann ändere sich auch wieder die Stärke der Bindung. Die zersetzende Wirkung der Wärme auf die Absorptionsverbindung einer Humussubstanz mit Ammoniak sei noch dadurch kompliziert, daß ein Teil des Ammoniaks (bei ca. 100°) sich noch inniger mit der Humussubstanz verbindet (s. S. 82, 112). Ein gleiches werde bei den colloidalen Hydraten (Absorptionsverbindungen mit Wasser) für das Wasser oder für die Absorptionsverbindungen mit einer Säure für diese Säure beobachtet.

Ähnliche Verhältnisse zeigen Kohle und andere poröse Substanzen. Weil verkohlte Pflanzensubstanz, nachdem sie mit Säure und Wasser extrahiert ist, immer noch mineralische Bestandteile zurückhält, sei auch Rose vor vielen Jahren zu der irrtümlichen Hypothese gekommen, diese Mineralstoffe bildeten einen integrierenden Bestandteil der organischen Substanz. (65)

Die wertvollen Untersuchungen van Bemmelen's und die Lehren der Colloid-Chemie haben in der Bodenkunde nicht die verdiente Anerkennung gefunden. Insbesondere fuhr man fort die „freien Humussäuren“ als pflanzenschädliche Substanzen zu betrachten und es gilt heute noch als eine wichtige Maßregel der Hochmoorkultur, sie zu „neutralisieren“.

Bei der Rolle, welche die „freien Humussäuren“ außerdem bei Aufschließung der Phosphate und anderer Düngemittel spielen, schien es auch von Wichtigkeit, ihre Menge zu bestimmen. Tacke veröffentlichte im Jahre 1897 eine Methode zur Bestimmung der freien Humussäuren, die auf der Zersetzung des kohlensauren Kalkes beruht. Die freien Humussäuren sollen ähnlich wie andere Säuren mit fein verteiltem kohlensauren Kalk Kohlensäure entwickeln, während die Humussäure unter Bildung des Kalksalzes neutralisiert werden soll. Die entwickelte Menge Kohlensäure gibt das Maß für die Acidität des Bodens. (66) Durch weitere Untersuchungen, die Tacke dann gemeinsam mit Minßen ausführte, wurde festgestellt, daß die „Hauptursache für das Löslichwerden der Phosphorsäure aus den unlöslichen Phosphaten die Gegenwart freier Humussäuren ist“, wie bereits Eichhorn und Fleischer angenommen hatten (s. S. 86). Denn es wurde keine Phosphorsäure gelöst, wenn die freie Humussäure zuvor mit Ätzkalk „neutralisiert“ war und die Menge an gelöster Phosphorsäure wurde im allgemeinen um so höher gefunden, je größer der Gehalt des Bodens an freien Humussäuren war. Doch zeigte sich nirgends eine bestimmte Proportionalität zwischen der vorhandenen freien Humussäure und der gelösten Phosphorsäure, ja in manchen Fällen wurde bei geringerem Humussäuregehalt des Bodens mehr Phosphorsäure gelöst als bei höherem. Die größte Menge freier Humussäure enthielt z. B. ein Haidehumus (2,18%); aus der im Algierphosphat gebotenen Phosphorsäure wurden 71,2% gelöst. Abgemulltes Hochmoor, das nur 1,26% freie Säure enthielt, löste dagegen 85,12% der Phosphorsäure des gleichen Phosphates. (67)

Ordnen wir die untersuchten Bodenproben nach ihrem Gehalt an „freien Humussäuren“ und vergleichen wir damit die Menge der gelösten Phosphorsäure, so ergibt sich folgendes interessante Bild für die Löslichkeit des Algierphosphates in der „freien Humussäure“.

Lfd. Nr.	Bezeichnung des Moorbodens.	Gehalt des Moorbodens an freier Humussäure als CO_2 berechnet in Prozent.	Aus Algierphosphat gelöst in Prozenten der gebotenen Phosphorsäure.	Unter Berücksichtigung der absorbierten Phosphorsäure.
1.	Hochmoorfläche, 1896 gemergelt, pro ha 4000 kg Kalk (CaO)	0,18	4,16	9
2.	Land in alter Kultur, vor 1 Jahr mit 4000 kg gebranntem Kalk pro ha gedüngt	0,27	13,60	20,5
3.	Ausgebranntes Moorland, vor 5 Jahren mit Verdener Mergel gedüngt, pro ha 4000 kg Kalk (CaO) entsprechend	0,3	1,28	2,9
4.	Abgetorfte Fläche, vor 1 Jahr gekalkt, (Stärke der Kalkung unbekannt)	0,56	25,92	26,1
5.	Abgetorfte Fläche, vor 2 Jahren gekalkt (Stärke der Kalkung unbekannt)	0,64	24,80	—
6.	Nicht gekalktes Land in alter Kultur . . .	0,80	22,08	42,8
7.	Vor 8 Jahren gekalktes, altes Land (Vegetationsversuch 1897)	0,86	19,36	29,1
8.	In jüngerer Zeit gemergeltes, neu kultiviertes Land (Vegetationsversuch 1897)	1,06	25,76	34,1
9.	Ausgebranntes Moorland ohne Kalk, 6 Jahre in Stallungskultur	1,16	53,28	86,3
10.	Zur Torfstreugewinnung benutzt (abgemulkt), früher altes Ackerland	1,26	85,12	93,7
11.	Ausgebranntes Moorland ohne Kalk, 3 Jahre in Stallungskultur	1,36	58,08	105,1
12.	Ausgebranntes Moorland ohne Kalk, 1 Jahr in Stallungskultur	1,37	68,32	105,7
13.	Völlig ausgebranntes Land	1,82	39,55	72,3
14.	Heidefläche, nicht gebrochen neben 16 . .	1,86	55,36	87,0
15.	Sogenannter Heidehumus von einer nicht kultivierten Fläche	1,92	94,72	100,0
16.	Im letzten Sommer gehackte Hochmoorfläche, vor 2 Jahren aus Heide ungepflügt . . .	2,18	71,20	—

Wir können aus dieser Zusammenstellung nur ersehen, daß das Hochmoor durch alkalische Substanzen in seinem Aufschließungsvermögen für Phosphorsäure sehr stark geschwächt wird (was schon früher festgestellt war, s. S. 86, 88). Auch der Säuregehalt, richtiger die Fähigkeit Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk frei zu machen, ist durch das Kalken zurückgegangen.

Aber merkwürdiger Weise zeigen ungekalkte Böden mit fast ebenso geringem Säuregehalt wie gekalkte mindestens das doppelte Aufschließungsvermögen gegenüber den gekalkten. (Vergl. Boden No. 9, 10 u. 11). Ähnliche Verhältnisse zeigen sich unter den gekalkten Böden selbst: ein Boden, der 1,06% freie Säure enthielt (Boden 8), konnte nicht mehr Phosphorsäure lösen als ein Boden, der nur die Hälfte Säure (0,56%) enthielt (Boden 4).

Alle diese Beispiele, die sich noch erheblich vermehren ließen, spotten jeder chemischen Erklärung; sie werden aber dem Verständ-

nis entschieden näher gebracht, wenn man im „sauren Moorboden“ nicht Säuren von bestimmter Acidität, sondern Colloide im Sinne van Bemmelen's annimmt. Solche Humusstoffe brauchen nicht sauer zu sein. Auch in neutraler Form können sie nach van Bemmelen eine stark anziehende Wirkung auf Basen ausüben.¹⁾ Sie haben die Fähigkeit lösliche und unlösliche Salze zu hydrolisieren; kohlensaurer Kalk wird in doppelt kohlensauren Kalk verwandelt.²⁾ Bei der Tacke'schen Methode wird dann durch Einleiten von Wasserstoff die Kohlensäure ausgetrieben und als Maß für die freie Humussäure betrachtet, obwohl vielleicht gar keine freie Säure vorhanden ist. Phosphorsaurer Kalk oder Dinatriumphosphat werden hydrolisiert, auch ohne freie Säure. Aber die Menge der schließlich gelösten Phosphorsäure hängt hier nicht allein von der Fähigkeit der Humusstoffe ab, Phosphat zu hydrolisieren, sondern auch von ihrer verschiedenen Absorptionskraft für Phosphorsäure. Viele Colloide halten nicht allein Basen, sondern auch Phosphorsäure und ihre Salze fest. Man darf also von vornherein nicht erwarten, daß Kohlensäure und Phosphorsäure im gleichen Verhältnis frei und löslich werden.

Dazu kommt die wichtige Eigenschaft der Colloide, Basen auszutauschen, sobald das Gleichgewicht zwischen Colloid und Lösung gestört wird. Wenn Humusstoffe Kali, Natron, Ammoniak absorbiert enthalten, dann wird Kalk aus dem Kalkcarbonat bei der Humussäurebestimmung Tacke's an die Stelle des Kalis, Natron etc. treten und Kohlensäure frei werden. Diese Kohlensäure verbindet sich aber sofort mit der alkalischen Basis und wird durch Einleiten von Wasserstoff nicht ausgetrieben und im Tacke'schen Apparat nicht als freie Kohlensäure gemessen. Wird dagegen aus phosphorsaurem Kalk durch Austauschen mit Alkalien Phosphorsäure frei, so bildet sich lösliches Kaliumphosphat und diese Phosphorsäure wird als aufgeschlossene Phosphorsäure bestimmt.

Man kann jetzt verstehen, warum gleichen Mengen entwickelter Kohlensäure oft sehr verschiedene Mengen aufgeschlossener Phosphorsäure gegenüberstehen (s. Tab. S. 100, 122). Aus völlig unberührten Hochmooren muß am meisten Kohlensäure und am meisten Phosphorsäure frei werden. Denn diese Böden sind außerordentlich arm an colloidal gebundenen Basen, insbesondere auch an Alkalien; kommen die colloidalen Humusstoffe eines solchen rohen Hochmoores mit kohlensaurem oder phosphorsaurem Kalk zusammen, so wird Kalk

¹⁾ Selbst Kohle nimmt aus bestimmten schwachen Salzen die Basis auf und setzt die Säure in Freiheit.

²⁾ Kohlensaurer Kalk ist in Wasser etwas löslich und bereits stark dissoziiert.

entzogen und lösliches Bikarbonat und Monocalciumphosphat in ungefähr gleichem Verhältnis gebildet. Das Bikarbonat wird durch Einleiten von Wasserstoff im Tacke'schen Apparat vollkommen zerlegt: der bestimmten Kohlensäure entspricht auch eine ansehnliche Menge aufgeschlossener Phosphorsäure, und Kohlensäure und löslich gemachte Phosphorsäure werden hier in einem erträglich guten Verhältnis zu einander stehen, das nur gestört wird durch die verschiedene Absorption der Phosphorsäure. In den Böden, die längere Zeit in Stalldünger-Kultur standen, sind die Humusstoffe schon teilweise mit Alkalien absorptiv beladen; der kohlensaure Kalk im Tacke'schen Apparat verdrängt Alkalien aus den Humusstoffen; es bilden sich kohlensaure Alkalien, die im Apparat nicht zerlegt werden: die gefundene Kohlensäure kann also nie ein richtiges Maß für die aufgeschlossene Phosphorsäure bilden. Man findet verhältnismäßig wenig Kohlensäure im Vergleich zu der gelösten Phosphorsäure. (So bei Boden 9, 10, 11). Wird endlich ein Hochmoorboden stark gekalkt, so werden sich die colloidalen Humusstoffe mit Basen (Kalk) absorptiv sättigen. Dann wird aus den zugeführten Kalksalzen wenig oder kein Kalk mehr absorbiert, mithin aus kohlensaurem Kalk wenig Kohlensäure frei und aus Kalkphosphat wenig Phosphorsäure aufgeschlossen, wie das auch an den Böden 1—5, 7, 8 zu sehen ist.

Nach allen diesen Überlegungen und nach den früheren Ausführungen auf S. 96 dieser Abhandlung bildet die entwickelte Kohlensäure im Tacke'schen Apparat und die aus Tricalciumphosphat löslich gemachte Phosphorsäure keinen Beweis für die Existenz freier Humussäuren im Hochmoor — wenn van Bemmelen's Annahme richtig ist, daß neutrale Humusstoffe Karbonate und Phosphate hydrolysieren können. — Allein van Bemmelen hat, soweit meine Einsicht reicht, nicht den sicheren und unumstößlichen Beweis geliefert, daß die Humusstoffe im Hochmoor auch wirklich neutrale Substanzen sind. Er hat sich überhaupt nicht mit Hochmoor befaßt, sondern seine Studien teils an einem Niedermoor, teils mit „Humusstoffen“ aus Pflanzen angestellt. Der Vergleich mit diesen Körpern, sowie mit Siliciumoxydhydrat (Kieselsäurehydrat) und Mangandioxydhydrat reicht für eine Beurteilung der Substanzen im Hochmoor nicht aus. Überdies haben die genannten unorganischen Stoffe selbst schwachsaure Eigenschaften. Die Kieselsäure bildet wirkliche krystallinische Salze und vom Mangandioxydhydrat leiten sich die Manganite ab, die gleichfalls als salzartige Verbindungen betrachtet werden können. Wenn der Übergang in den colloidalen Zustand in einer außerordentlichen Vergrößerung der Oberfläche besteht, dann werden sich

nicht allein die physikalischen Kräfte, sondern vielleicht auch die chemischen im Colloid im verstärkten Maß geltend machen. Die schwachen Säuren können als starke erscheinen. So verhält es sich bei den basischen Colloiden; die schwachen Basen Eisenoxydhydrat und Tonerdehydrat erscheinen in colloidalem Zustand als starke Basen und machen aus Chlorammonium Ammoniak frei. (68) Demnach ist es auch gar keine allgemeine Eigenschaft der Colloide, aus Salzen die Säure abzuspalten, vielmehr scheinen Colloidsubstanzen mit sauren Grundeigenschaften aus Salzen die Säure abzuspalten, Colloide mit basischen Grundeigenschaften aber die Basis.

Unter diesen Verhältnissen muß die Frage noch offen bleiben, ob es „freie Säuren“ im Hochmoor gibt oder nicht. Da sich gewisse Stoffe wie Säuren benehmen, darf man vorderhand auch Säuren darin vermuten, freilich hat noch niemand diese Stoffe gesehen oder dargestellt. Ihre Existenz als Humussäure ist seit Mulder fraglich gewesen und van Bemmelen hat uns den Glauben daran fast vollkommen genommen.

Man sollte deshalb heute nicht mehr von freien Humussäuren und ihrer Bestimmung sprechen, sondern höchstens von einem Säuregehalt, einer Acidität des Bodens, die an noch unbekannte Stoffe geknüpft ist. Jedenfalls ist es unbewiesen und unwahrscheinlich, daß Humusstoffe die Ursache der Acidität sind. Eine andere Frage ist, ob die aus Karbonaten abgeschiedene Kohlensäure, oder die aus Tricalciumphosphat aufgeschlossene Phosphorsäure ein richtiges Maß für die Acidität des Bodens sind. Diese Frage wird sich im Laufe der folgenden Abhandlungen von selbst erledigen.

Unverständlich will es uns erscheinen, wenn Berthelot in seinen neuesten Arbeiten (1905) noch an der Existenz seiner künstlichen „Humussäure“ festhält und ihre Eigenschaften wieder auf die Humussäuren des Bodens überträgt. (69) Wir haben mit den „künstlichen Humussäuren“ abgeschlossen; die natürlichen bieten ein solch überreiches Arbeitsfeld, daß es kaum möglich sein wird, je wieder eingehender darauf zurückzukommen.

Rückblick.

I.

Die chemische Zusammensetzung der sog. „natürlichen Humussäuren“ ist außerordentlich wechselnd und weist von vorneherein darauf hin, daß es keine bestimmte chemische Verbindung gibt, die man als Humussäure bezeichnen könnte. Dies ist durch die Untersuchungen von Hermann, Eggertz, Sostegni, Adolf Mayer,

Miklaur mit vollständiger Sicherheit nachgewiesen. Es muß also ein vergebliches Bemühen bleiben, immer wieder nach „reiner Humussäure“ zu fahnden und ihre chemische Konstitution ergründen zu wollen. Viele der untersuchten „Humussäuren“ sind zweifellos nichts anderes als ein Gemenge verschiedener pflanzlicher (hie und da wohl auch tierischer) Zersetzungsprodukte mit teilweise noch konservierten, schwer verweslichen Pflanzenstoffen (Pentosanen, Fetten, Wachsen, Hemicellulosen, Amidosubstanzen, Harzen), die meist unter sich colloidal verbunden und darum schwer zu trennen sind. Und diese Gemenge müssen die mannigfachsten Kombinationen zeigen, weil die Pflanzenstoffe selbst je nach den Pflanzenarten sehr stark varriieren. Nicht ausgeschlossen ist, daß in bestimmten Fällen auch organische Säuren in den Colloidkomplex eingeschlossen sind, die dann das Vorhandensein wirklicher Humus-Säuren vortäuschen können (Harzsäuren, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure). Das was man gewöhnlich Humussäure nennt — das Fällungsprodukt alkalischer Bodenlösungen mit einer Mineralsäure — ist im Boden gar nicht in dieser Form vorhanden, sondern ein Laboratoriumserzeugnis. Erst durch die Behandlung mit Alkalien nimmt die gelöste Bodensubstanz die meisten Eigenschaften an, aus denen man ihre Säurenatur (Bildung von Humaten etc.) gefolgert hat.

II.

Die „künstlichen Humussäuren“, die bei Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Kohlenhydrate und Eiweißkörper entstehen, sind ebenfalls Gemenge und unter sich außerordentlich verschieden. Dies geht besonders aus den Arbeiten von Conrad und Guthzeit, Hoppe-Seyler und Schmiedeberg hervor. Die chemische Zusammensetzung dieser Stoffe wechselt stark je nach den Bedingungen, unter denen sie dargestellt werden. Die Stärke der angewandten Reagentien, die Temperatur, der Luftzutritt, haben darauf den größten Einfluß. Andere Humusstoffe entstehen durch Säuren, andere durch Alkalien, andere aus Kohlenhydraten, andere aus Eiweißkörpern. Diese braunen oder schwarzen Stoffe den natürlichen Humuskörpern gleich zu stellen, ist keinesfalls statthaft, da sie ja unter sich selbst die größten Verschiedenheiten zeigen und sich durch bestimmte chemische Kennzeichen auch von den natürlichen unterscheiden lassen (s. S. 74 u. 112). Daß aus der allmählichen Zersetzung der Pflanzen im Boden ähnliche Humusprodukte auftreten können, wie die sind, welche mit stark verdünnten oder schwachen alkalischen und sauren Substanzen in der Kälte auf Kohlenhydrate und Eiweißkörper entstehen, ist wohl möglich. Doch sind gerade solche künstliche Humussäuren fast gar

nicht untersucht. In der Regel sind sie in der Siedhitze und bei noch höheren Temperaturen, sowie sehr häufig mit konzentrierten Reagentien gewonnen worden.

III.

Die Übereinstimmung, die man in dem Verhalten natürlicher und künstlicher Humussäuren bemerkt, liegt in ihrem physikalischen Zustand. In beiden Fällen handelt es sich um Colloide. Die meisten der eigenartigen Erscheinungen der Colloide wurden an der natürlichen Humussäure schon von Sprengel beobachtet, aber nach dem damaligen Stand des Wissens als chemische Reaktionen beschrieben. Als man die gleichen Erscheinungen an den künstlichen Humussäuren wahrnahm, glaubte man dieselben chemischen Verbindungen vor sich zu haben. Zu diesen Colloidserscheinungen der Humussäuren gehören:

1. Die außerordentlich hohe Wasserkapazität der frisch gefällten Substanz.

2. Das außerordentliche Schwinden dieser Substanz beim Trocknen unter Bildung amorpher, meist glasglänzender scharfkantiger Stücke.

3. Die Wiederauflöslichkeit der frisch gefällten „Humussäure“ und der meisten „Humate“ nach Auswaschen des Fällungsmittels (Reversibilität).

4. Die Coagulation durch Säuren und Salze, durch den elektrischen Strom, durch Gefrieren.

5. Die Erzeugung von Bikarbonaten aus einfach kohlensauren Salzen, von Monophosphaten aus Diphosphaten und Triphosphaten, überhaupt die Abspaltung freier Säure aus Metallsalzen.

6. Die Bildung schwer löslicher und schwer trennbarer Colloidkörper mit anderen organischen und unorganischen Colloiden (Tonerde).

7. Die Verdeckung der Jonenreaktionen colloider Metalloxyde, die in diesen Colloidkomplex eingetreten sind; so kann Eisen nicht mehr mit Ferrocyankalium, Rhodankalium etc., Aluminium nicht mehr mit Schwefelammonium etc. nachgewiesen werden. („Maskierung“ der Metalle.)

8. Die Bildung von Absorptionsverbindungen.

Durch neuere Untersuchungen ist sicher festgestellt, daß andere organische Substanzen, die keine Humusstoffe sind, ja sogar unorganische Verbindungen im Colloidal-Zustand die gleichen Erscheinungen zeigen. Man kann also aus diesen „Colloidreaktionen“ keine chemische Verwandtschaft zwischen künstlichen und natürlichen Humussäuren ableiten. Ja man darf heute wohl annehmen, daß unter

geeigneten Umständen jede chemische Verbindung in den Colloidal-Zustand übergeführt werden kann, (71) wenn auch nicht immer mit den genau gleichen Reaktionen, wie sie die Humussäuren zeigen. Spezifische Ähnlichkeiten finden sich bei künstlichen und natürlichen Humussäuren nur in dem Bestreben der alkalischen Lösungen, Sauerstoff aufzunehmen und sich weiter zu oxydieren, sowie das Ammoniak in der Hitze zu binden. Das sind aber Reaktionen, die bei den verschiedensten organischen Verbindungen ebenfalls auftreten und deshalb gleichfalls keinen Beweis für die Identität der verschiedenen „Humussäuren“ bilden können.

IV.

Es erscheint sehr fraglich, ob wir es bei den sogenannten freien Humussäuren, auch bei denen des Hochmoores, überhaupt mit Säuren zu tun haben. Alle Erscheinungen, aus denen man die Anwesenheit freier Säuren geschlossen hat, können als Colloidreaktionen oder auch als Kapillarerscheinungen aufgefaßt werden, die möglicher Weise von neutralen Körpern herrühren. Ein bindender Nachweis, daß es freie Humussäuren im Hochmoor gibt, liegt nicht vor. Die Reaktion gegen Lackmuspapier wird man nicht dafür ausgeben wollen; es gibt bekanntlich Stoffe, die blaues Lackmuspapier rot und zugleich rotes blau färben (s. auch S. 97). Andererseits aber lassen sich eine Reihe von Tatsachen anführen, die gegen die Säurenatur der sog. „Humussäure“ sprechen.

1. Vor allem bilden die Humussäuren keine wirklichen Salze. Das was man „Humate“ genannt hat, sind keine konstant zusammengesetzten Körper. Jede Darstellung führt zu einer anderen chemischen Konstitution. Ferner zeigen diese „Humate“ nicht die Farbe und Jonenreaktionen der betr. Metallsalze, sondern nur die Eigenschaften der sog. Humussäuren. Eisensalze sind nicht grün oder gelb, Kupfersalze nicht grün oder blau etc., sondern alles ist braun oder schwarz und Eisen, Kupfer, Blei etc. zeigen die Reaktionen nicht mehr, an denen man sonst diese Metalle erkennt. Alle diese Humate sind auch colloid; nicht ein humussaures Salz konnte in krystallinischem Zustand dargestellt werden, dazu kommt, daß diese Humate (so Kalkhumat) schon beim Trocknen oder Gefrieren in ihre Bestandteile auseinanderfallen. Van Bemmelen hat also mit Recht diese Humate nicht als Salze, sondern als colloidale Absorptionsverbindungen bezeichnet.

2. Derartige Absorptionsverbindungen bilden aber auch die sog. Humussäuren mit Säuren (s. S. 95, 98). Will man durchaus die Verbindungen der Humussäure mit Alkalien und Säuren auf chemische

Vorgänge zurückführen, so muß man unsere „Humussäuren“ als amphotere Körper ansehen, die Basen und Säuren zugleich sind und sich sowohl mit Basen als mit Säuren zu salzartigen Körpern vereinigen können. Freilich können auch in den bis jetzt bekannten Verbindungen der Humussäure mit Säuren keine wirklichen Salze erkannt werden. (72)

3. Alle wirklichen Säuren zeichnen sich durch ein gutes Leitungsvermögen für den elektrischen Strom aus, wenn sie in Wasser gelöst werden. Die sog. freien Humussäuren des Hochmoores sind zwar in Wasser wenig löslich; doch zeigen die wässrigen Auszüge die saure Reaktion gegen Lackmus und durch Titration lassen sich ca. 5% der nach Tackes Methode bestimmten freien Säure in der Lösung nachweisen. Diese Säuremenge müßte längst zum Nachweis der Leitfähigkeit genügen, da ja mit der Verdünnung die Leitfähigkeit zunimmt. Als aber ein stark saurer Hochmoortorf auf Ersuchen des Verf. durch die Güte der Herrn Prof. Dr. Muthmann und Dr. Hofer im elektrochemischen Laboratorium an der techn. Hochschule in München geprüft wurde, zeigte sich keine Leitfähigkeit. Bestätigt sich diese Tatsache durch wiederholte Prüfungen, die im Laboratorium der k. Moorkulturanstalt demnächst auszuführen sind, so ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß im rohen Hochmoor keine „freien Humussäuren“ und auch keine anderen freien organischen Säuren vorkommen.

Literatur und Anmerkungen.

1. C. Sprengel, Privatdozent der Chemie und Ökonomie zu Göttingen: über Pflanzenhumus, Humussäure und humussaure Salze in Kastner, Archiv für die gesamte Naturlehre, VIII. Band, Nürnberg 1826. Seite 145—220.

Der Name Sprengel's tritt stets bei der Besprechung der Humussäure in Lehrbüchern gegenüber dem von Mulder in den Hintergrund, wahrscheinlich deshalb, weil Mulder in seiner bekannten „Chemie der Ackerkrume“ die wichtige Arbeit von Sprengel gar nicht erwähnt, sondern seine eigenen Arbeiten als grundlegend hinstellt. Vor Sprengel hatten sich schon von Saussure, Einhof, Hermsstädt, Vauquelin, Braconnot, Proust, Thomson, Smithson, Davy, Berzelius, Klapproth und mehrere andere Chemiker mit Untersuchungen über „Humus“, „Moder“ und „Ulm“ beschäftigt. Körper die mehr oder weniger mit den Humussäuren Sprengels übereinstimmen. Der Name „Humussäure“ stammt von Döbereiner und wurde von Sprengel übernommen (s. die oben angeführte Abhandlung S. 169).

2. Schübler fand auf 100 Gewichtsteile feuchte Humussäure 7.42 Teile trockene, Zennek 7.7 Gewichtsteile s. Schübler, Grundsätze der Agrikulturchemie II. Teil, Leipzig 1838, S. 28.

3. Nach Mulder u. a. soll sich mit Wasser sämtliche gefällte Humussäure wieder auflösen lassen, ebenso verhalten sich die unlöslichen Salze der Humussäuren, s. Journ. für prakt. Chem. 1840, 21. Bd., S. 322 und 350.

4. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, übersetzt von Wöhler 1839, VIII. Band, Seite 389.

5. *ibid.* Seite 390.

6. *ibid.* Seite 13.

7. Malaguti, über die Einwirkung der verdünnten Säuren auf reinen Zucker, Annalen der Pharmacie, XVII. Band, 1836 Seite 52.

8. Nach Berzelius (u. a. O. Seite 393 und 405) werden die Quellsäuren folgendermaßen getrennt und rein dargestellt. Man übersättigt die alkalische Lösung mit Essigsäure, so daß sie deutlich sauer reagiert und versetzt sie dann mit essigsauerm Kupferoxyd, so lange ein brauner Niederschlag von quellsatzsaurem Kupfer entsteht. Man filtriert das quellsatzsaure Kupfer ab, das beim Auswaschen sich löst. Man darf also das Waschwasser nicht mit dem Filtrat vereinigen, in welchem das quellsaure Kupfer gelöst ist. Dieses fällt auf Zusatz von kohlensaurem Ammon beim Erwärmen auf ca. 50° R aus. Dabei ist ein Überschuß von essigsauerm Kupfer erforderlich. So lange die klare Flüssigkeit sich ins grüne zieht, nicht rein blau ist, enthält sie noch quellsaures Kupferoxyd gelöst, dessen Fällung durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Ammon und durch Erwärmen befördert werden kann. Das quellsaure Kupfer hat eine lichtgraugrüne Farbe; falls es bräunlich aussieht, enthält es noch quellsatzsaures Kupfer.

Um nun die Quellsäure rein darzustellen, wird der Niederschlag ausgewaschen, dann in möglichst wenig Wasser eingerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Gewöhnlich erhält man dabei das Schwefelkupfer nicht schwarz, sondern leberbraun und wenn man die Flüssigkeit filtrieren will, geht sie leberbraun durch. Läßt man sie 24 Stunden in einer verkorkten Flasche stehen, so kann sie abfiltriert werden; je mehr Wasser man aber genommen hat, desto später scheidet sich das Schwefelmetall aus der Flüssigkeit ab. Das Schwefelmetall muß schnell gewaschen werden, sonst bildet sich beim Filtrieren saures quellsaures Kupfer, das durch's Filter geht. Erhitzt man die braunes Schwefelmetall enthaltende Flüssigkeit in einer verkorkten Flasche, so wird sie dunkelgrünblau und an dünnen Rändern durchscheinend; allein deshalb läßt sie sich doch nicht leichter filtrieren. In dem Schwefelkupfer, das auf dem Filter bleibt, findet man stets eine Partie Quellsatzsäure, die mit kohlensaurem Natron ausgezogen werden kann. Die filtrierte Quellsäure ist eine blaßgelbe Flüssigkeit, die im luftleeren Raum eingedunstet werden muß.

Aus quellsatzsaurem Kupfer, das durch Füllen mit essigsauerm Kupfer aus essigsaurer Lösung erhalten worden ist, wird die Quellsatzsäure in ähnlicher Weise dargestellt, indem man den noch feuchten Niederschlag in wenig Wasser einrührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelkupfer läßt sich von der Quellsatzsäure noch schwieriger abfiltrieren als von der Quellsäure. Man erhält sie im Filtrat als dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Eindampfen eine schwarze, braune gesprungene Masse hinterläßt. Durch Ausziehen mit wasserfreiem Alkohol kann man sie von einer geringen Beimengung von Salzen, die zurückbleiben, befreien. Mit dem Schwefelmetall bleibt aber auf dem Filter eine andere Portion Quellsatzsäure, die weniger leicht in Wasser löslich ist. Diese wird mit essigsauerm Kali gelöst. Nach dem Verdampfen der Lösung

bleibt sie zurück, wenn man das essigsäure Kali mit Alkohol von 0,86 sp. G. auszieht, wobei das quellsatzsaure Kali zurückbleibt. Dieses kann man in Wasser lösen und dann die Quellsatzsäure mit Salzsäure fällen, wobei sie jedoch nicht vollständig ausfällt. (Da das quellsaure Kali in Alkohol löslich ist, so kann man ein Gemenge von quellsaurem und quellsatzsaurem Kali mit Alkohol von 0,86 sp. G. trennen).

9. Das Kalksalz der Quellsäure fällt in blaßgelben Flocken nieder, wenn man in einer Lösung von quellsaurem Alkali gelöstes Chlorcalcium einfließen läßt. Verfährt man umgekehrt, so bleibt das Kalksalz in Lösung. Die Lösung von quellsaurem Kalk hinterläßt einen gelben Firnis, der „oft mitten innen einen weißen erdigen Rückstand ausmacht.“ Er löst sich wieder vollkommen in Wasser. Die sauren Kalksalze sind löslich, die basischen unlöslich in Wasser. Die quellsatzsauren Erden sind schwarzbraune Niederschläge, die beim Waschen allmählich mit gelber Farbe aufgelöst werden. Verdunstet man die Lösung, so bleibt ein brauner rissiger Rückstand, der sich wieder in Wasser löst. Mit Überschuß an Basis bilden sich ganz unlösliche Salze. Vergl. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, VIII. Band, Seite 400 und 410.

10. Der mit Salzsäure erhaltene gelatinöse Niederschlag der Huminsäure löste sich in essigsäurem Kali und als die Flüssigkeit zur Verjagung der Essigsäure abgedampft war, blieb ein neutrales Salz zurück. Nachdem der Überschuß des essigsäuren Kalis mit Alkohol ausgezogen war, gab das rückständige Salz genau die gleichen Reaktionen gegen Metallsalze wie quellsatzsaures Kali. Sogar der mit essigsäurem Kupfer erzeugte Niederschlag löste sich beim Auswaschen in Wasser wie der von der Quellsatzsäure und aus dem Filtrat und dem Waschwasser konnte quellsaures Kupfer gefällt werden.

Ungeachtet dieser Gleichheiten fanden sich einige Verschiedenheiten, die nicht erlauben, beide Stoffe für identisch zu halten. Erstlich fällt die Quellsatzsäure nicht so vollständig nieder und erscheint nicht gelatinös, sondern als braunes Pulver, welches in Wasser weit löslicher ist. Zweitens ist die Quellsatzsäure vollkommen löslich in Salpetersäure, der gelatinöse Niederschlag der Huminsäure aber nur sehr unvollständig und drittens hat der letztere ein weit geringeres Sättigungsvermögen. (Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, VIII. Band, Seite 412, 413).

11. Berzelius; Lehrbuch 3. Auflage, VIII. Band, Seite 69 und 415 und Mulder, Chemie der Ackerkrume I. Band, Seite 346, 320 und 350.

12. Mulder: Über die Humussubstanzen; Journal für praktische Chemie 1840, 21. Band Seite 203 und 321. Ein ausführliches Referat über diese Abhandlung findet sich unter dem Titel „Untersuchungen über humusartige Materien“ in den Annalen der Pharmazie, herausgegeben von Wöhler und Liebig, 36. Band, 1840, Seite 243.

Anfangs unterschied und beschrieb Mulder auch noch die „Geinsäure“, die jedoch nach Hermann, (Journal für praktische Chemie 1845, 34. Band, Seite 161) ein Gemisch verschiedener Substanzen ist. Mulder scheint auch den Glauben an die Existenz dieser Säure aufgegeben zu haben, denn in seiner „Chemie der Ackerkrume“, deutsch von Müller, Berlin 1861, ist nicht mehr die Rede davon. Die Abhandlung über die Humuskörper findet sich im I. Band dieses Werkes, Seite 311 bis 356. Eine ausführliche Darlegung seiner früheren Ansichten gibt

Mulder in seinem „Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie“, übersetzt von Moleschott, Heidelberg 1844.

13. Journal für praktische Chemie, 1840, 21. Band, Seite 366.

14. Mulder, Chemie der Ackerkrume I. Band, Seite 328. Bezüglich der Zersetzlichkeit der Humussäuren bei höherer Temperatur konstatiert Detmer, daß im Trockenschrank das Gewicht zwar bei 110 bis 120° C abnimmt, dann aber bis 130° C konstant bleibt. Er trocknet deshalb bei 120° C, während Sestini beobachtet, daß schon über 100° C flüchtige Substanzen entweichen. Vergl. D. Landwirtschaftlich. Versuchsstation. XIV, 1871, 259 und XXVII, 1882, 167.

15. Mulder, *ibid.* Seite 319. Bei diesem Prozeß soll Ammoniak aus der Luft gebunden werden.

16. Journal für praktische Chemie 1840, 21. Band, Seite 350. Mulder bezeichnet hier stets die Huminsäure und die Ulminsäure als Ammoniaksalz, wegen des darin enthaltenen Stickstoffes.

17. Journal für praktische Chemie, 1841, Band 22, Seite 65 und Band 23 Seite 375, sowie 1842, Band 25, Seite 189 und Band 27, Seite 165.

18. Die Torfsäure stellte Herrmann in folgender Weise dar: Torf wurde mit einer Lauge von kohlen saurem Natron behandelt, die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und durch essigsäures Kupfer gefällt. Der Niederschlag von torfsaurem Kupfer wurde in Natronlauge gelöst, dann die Torfsäure durch überschüssige Salzsäure gefällt. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag noch feucht in einer konzentrierten Lösung von essigsäurem Natron gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbad verdunstet, wodurch die Humussäure ungelöst bleibt. Das torfsaure Natron wird dann mit Wasser ausgezogen, mit essigsäurem Kupferoxyd gefällt und das torfsaure Kupferoxyd mit Salzsäure zerlegt, wobei das Kupfer in Lösung geht und die Säure zurückbleibt. Journal für praktische Chemie 21. Band, 1841, Seite 76.

19. Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die Quellsäuren von den andern Modersubstanzen, namentlich von den verschiedenen Arten von Humin (Humuskohle) und von dem Nitrolin, die von den Alkalien nicht gelöst werden — von den Humussäuren, die aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt werden — von den Quellsatzsäuren, die in Essigsäure löslich sind, die aber aus der mit Essigsäure übersättigten Flüssigkeit durch essigsäures Kupferoxyd als quellsatzsaures Kupfer niederfallen, und endlich vom Humusextrakt, welches aus seiner Lösung nicht durch essigsäures Kupfer abgeschieden wird, auch dann nicht, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak übersetzt. Hermann, Journal für praktische Chemie, 25, 190.

20. In analoger Weise nennt Hermann auch stickstofffreie Quellsatzsäuren Anitroxykrensäuren. Die Quellsäure, die Sauerstoff aufgenommen hat, heißt Berzelius Quellsatzsäure. Herrmann unterscheidet die Humusoxykrensäure, Torfoxykrensäure und Anitroxykrensäure. Journal für praktische Chemie, 25, Band, Seite 200 und 202.

21. Journal für praktische Chemie 1845, 34, Seite 156.

22. *ibid.* Seite 160.

23. Folgende Tabelle zeigt die chemische Zusammensetzung und die chemischen Formeln der Humusstoffe nach Hermann.

	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Stick- stoff	Chem. Formel	Bemerk- ungen
	Prozent	Prozent	Prozent		
I. Indifferente Humus- körper					
1. Humusextrakt . . .	57,6	4,56	4,50	$C_{32}H_{32}O_{11}N_2$	
II. Durch Mineralsäuren fällbare Säuren (Humus- säuren),					
a) auch durch Essigsäure fällbar,					
2. Holzhumussäure . .	58,33	5,22	6,47	$C_{70}H_{70}O_{25}N_7$	
3. Metahumussäure . .	58,03	5,00	6,77	$C_{50}H_{50}O_{22}N_5$	
4. Zuckerhumussäure .	57,48	4,76	6,98	$C_{30}H_{30}O_{12}N_3$	
5. Anitrohumussäure .	57,48	4,76	—	$C_{30}H_{30}O_{15}$	(nach Malaguti)
b. In Essigsäure löslich (Satzsäuren)					
6. Anitrosatzsäure	nicht	rein dargestellt		$C_{30}H_{34}O_{12}$	
7. Torfsatzsäure . . .	63,10	4,31	7,73	$C_{30}H_{34}C_9N_3$	(Torf- säure aus Torf)
8. Ackersatzsäure (u. 9. Polarsatzsäure)	62,90	4,31	5,40	$C_{30}H_{24}O_6N_6$ (chem. Zu- sammensetz- ung der Porlasäure unbekannt)	
III. Durch Mineralsäuren nicht fällbare Säuren,					
a) durch Metallsalze in alkalischer Lösung fällbar (Quellsäuren),					
10. Humusquellsäure . .	53,11	4,47	6,60	$C_{15}H_{15}O_9N_2$	
11. Torfquellsäure . . .	42,85	5,30	6,25	$C_{12}H_{24}O_{12}N_2$	
12. Anitrokrensäure	kann nicht rein erhalten werden			$C_{15}H_{24}O_{11}$	
b) durch Metallsalze aus schwach mit Essig- säure übersäuerten Flüssigkeiten fällbar (Quellsatzsäuren oder Oxykrensäuren)					
13. Torfoxykrensäure . .	61,07	2,43	11,60	$C_{12}H_6O_4N_2$	
14. Humusoxykren- säure	?	?	?	?	
15. Anitroxykrensäure	?	?	?	$C_{12}H_6O_6?$	

24. Detmer, W. Die natürlichen Humuskörper des Bodens und ihre landwirtschaftliche Bedeutung, Dissertation abgedruckt in „Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen“ XIV. Band, 1871, Seite 248—300. Die Ausführungen über die Humussäuren Seite 250—275.

25. Eggertz, Meddelanden från Königl. Landbrucks-Akademiens Experimentalfält Nr. 3, Stockholm 1888, Seite 1—66. Für unsere Ausführungen stand nur das Referat von J. Sebelien in Biedermann's Zentralblatt für Agrikulturchemie XVIII. Band 1889, Seite 75—80 zur Verfügung.

26. Die Fällungen, die starke Mineralsäuren in alkalischen Auszügen von Böden (Torf) hervorbringen, die zuvor schon mit Salzsäure behandelt waren (die natürlichen Humussäuren), lösen sich fast vollständig in kohlensauren

Mittell. d. k. Bayr. Moorkulturanstalt, Heft 3.

Alkalien, in oxalsaurem und phosphorsaurem Ammoniak, dagegen nicht in Chlorammonium, salpetersaurem oder schwefelsaurem Ammoniak, auch nicht in schwefelsaurem oder phosphorsaurem Kali. Mit ammoniakalischer Chlorealciumlösung entstehen in den gelösten Humussäuren Niederschläge, die ganz unlöslich in Wasser und kaustischen Alkalien sind, sich dagegen in Chlorammonium etwas, in salpetersaurem besser und noch besser in schwefelsaurem Ammoniak lösen. Die Kalkfällungen werden, wie bereits bekannt war, von oxalsaurem und kohlsaurem Ammoniak, sowie von Soda und schwefelsaurem Kali zersetzt unter Bildung einer löslichen Verbindung der Humussubstanzen mit dem Alkali (und einer unlöslichen des Kalksalzes). Der Kalkhumus wird von phosphorsaurem Ammoniak mit brauner Farbe gelöst, ohne daß Kalk gefällt wird.

27. Nach der Übersetzung von Sebelien unterscheidet Eggertz Mullkörper und Humuskörper. Die Mullkörper sind die Verbindungen, die sich aus den natürlich vorkommenden Verwesungsprodukten oder aus schon vorher mit schwacher Salzsäure extrahierten Böden durch Ausziehen mit Ammoniak oder Kalilauge und Fällen mit Säure nach der Methode Grandeau's darstellen lassen; Humuskörper sind dagegen die entsprechenden Verbindungen, die künstlich aus Kohlenhydraten durch Behandlung mit Säuren dargestellt werden. Wir haben die Mullkörper als natürliche und die Humuskörper als künstliche Humussäuren bezeichnet, im Anschluß an die vorhergehende Darstellung und um keine Verwirrung durch diese neuen Bezeichnungen anzurichten, die vielfach im anderen Sinn gebraucht werden. — Werden die „Ammoniaksalze“ künstlicher oder natürlicher Humussäuren einer Temperatur von 110° C ausgesetzt, so entsteht eine stark stickstoffhaltige Substanz, aus welcher der Stickstoff nicht mehr durch Kalilauge zu entfernen ist, vgl. auch Berthelot und André S. 82.

Über die Form des Stickstoffes in der natürlichen Humussäure vgl. auch Sestini, „Der die Humussäure begleitende Stickstoffgehalt“, D. Landw. Versuchsst. 1899, 51, S. 153. Der Stickstoff ist nicht als Amid-Stickstoff, sondern zum Teil als Ammoniak-Stickstoff, zum Teil in Amidosäuren vorhanden.

28. Die natürlichen „Humussäuren“ enthalten, wenn sie in der Kälte gewonnen werden, auch stets geringere Mengen Kohlenstoff als die künstlichen. Erst durch Erhitzen mit Säuren reichern sie sich an Kohlenstoff an. Vgl. Miklauz. Beiträge zur Kenntnis der Humussubstanzen, Zeitschr. f. Moorkultur und Torfverwertung VI. 1908, S. 297. Nach Robertson, Irvin und Dobson (The Bio-Chemical Journal II. 1907. 458) sollen ferner die natürlichen Humussäuren niemals mehr als 1.71—2.47% Oxyalkyl-Gruppen (OCH_3) enthalten, während in künstlichen Säuren 6.47% gefunden wurden. Nach Sestini liefern natürliche Humuskörper bedeutend mehr Furfurol als künstliche. (Beide Quellen zitiert nach Miklauz S. 292).

29. Grote und Tollens: Über die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Säure, Liebig's Annalen der Chemie und Pharm. 1875, 175, Seite 181, ferner: Über die Bildung von Lävulinsäure aus verschiedenen Kohlenhydraten, ibid. 1880, 205, Seite 226. Von den Produkten, die durch Einwirkung der Alkalien auf Kohlenhydrate sich bilden, seien noch genannt: Glykolsäure, Milchsäure, Saccharin, Glycerinsäure, Saccharinsäure, Glykonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, Aldehyd, Aceton, Brenzkatechin.

30. Sestini: Über die Ulminverbindungen, welche bei Einwirkung von Säuren auf Zucker erzielt werden. Die landwirtschaftlich. Versuchsstationen, 26. Band, 1881, Seite 285, ferner: Über die Zusammensetzung der Ulminverbindungen, *ibid.* 27, 1882, Seite 163.

Die Sacculminsäure wird bereitet, indem man den Sacculus mit einer kalten 5%igen Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron behandelt. Der Stoff schwillt stark auf und löst sich zum Teil, indem er eine Flüssigkeit von intensiv brauner Farbe bildet, welche man sorgfältig filtriert und mit Salz- oder Schwefelsäure übersättigt; den reichlichen braunen flockigen Niederschlag sammelt man auf einem Papierfilter und wäscht sorgfältig so lange, bis im Waschwasser jede Spur von Schwefel- oder Salzsäure verschwindet; nachdem man ihn sodann ein wenig zwischen Papier getrocknet, bringt man ihn in eine Glaskapsel und läßt ihn in der Nähe eines Gefäßes mit Schwefelsäure von 66° B vollständig trocknen.

Die schlammige Sacculminsäure kann nicht im Ofen bei 100° getrocknet werden, ohne sie einige ihrer Eigenschaften verlieren zu machen; besonders nicht, ohne ihre Löslichkeit im Alkohol zu verringern.

Die Sacculminsäure stellt sich, wenn sie bei niederer Temperatur und im Beisein von Schwefelsäure getrocknet wird, in schwarzen, glänzenden Stückchen dar, löst sich ein wenig im Wasser, welches sie braungelb färbt, in größerer Menge im wässrigen Alkohol und sie löst sich auch sehr gut im Alkohol von 90%, den sie intensiv färbt; sehr wenig dagegen löst sie sich im absoluten Alkohol, gar nicht im Äther.

Um sie nun möglichst rein zu erhalten, setzt man zur hydroalkoholischen Lösung Äther, soviel, daß ungefähr die Hälfte der Sacculminsäure ausfällt. Sie ist in diesem Zustand halbfüssig und wird neben Schwefelsäure von 66 B wieder getrocknet. Solange sie noch feucht ist, löst sie sich in jedem Verhältnis in Alkohol von 85° und die Lösung ist granatfarbig, im Reflex rotbraun und reagiert immer sauer gegen Lackmuspapier.

Die Formel für die Sacculminsäure ist nach Sestini $C_{41}H_{40}O_{16}$; das Sacculmin kann als Anhydrid aufgefaßt werden und enthält nur um ein Molekül Wasser weniger.

31. Fröh: Über Torf und Dopplerit. Zürich 1883, S. Wurster & Cie., Seite 50 und ff.

32. Max Conrad: Über Acetopropionsäure und ihre Identität mit Lävulin-säure, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin 1878, Seite 2177.

33. M. Conrad und M. Guthzeit: Über die Zersetzung des Zuckers durch Erhitzen mit verdünnten Säuren. *ibid.* 1885, Seite 439 und: Über die Entstehung und Zusammensetzung der Humussubstanzen, *ibid.* 1886, Seite 2850. Diese Autoren legen keinen besonderen Wert darauf, aus den Analysen der Huminstoffe chemische Formeln abzuleiten. Die mit Salzsäure dargestellten Humusstoffe würden ungefähr der Formel $C_{48}H_{34}O_{17}$ (berechnet C=65,3, H=3,85%) entsprechen, die mit Schwefelsäure gewonnenen der Formel $C_{51}H_{38}O_{19}$ (berechnet C=64,0, H=4,0%) (Berichte 1887, Seite 443). Wie viel sich Huminsubstanz bei Anwendung von Salzsäure und Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen bildet und wie diese Huminsubstanz in ihrer chemischen Zusammensetzung wechselt, zeigt die nachstehende Tabelle der Verfasser.

A. Zersetzung der Zuckerarten durch Schwefelsäure.

	Zucker	Ver- dünnte Säure	Gehalt an H ₂ SO ₄	Ausbeute anHumin- substanz	Zusammensetzung der Huminsubstanz	
	Gramm	Kubik- zenti- meter	Gramm	Gramm	Kohlen- stoff p. Ct.	Wasser- stoff p. Ct.
1. Rohrzucker . . .	20,0	50	3,57	2,6	63,5	4,2
2. Galactose	10,5	25	1,80	0,17	—	—
3. Lävulose	10,5	25	1,80	2,6	63,3	4,1
"	10,5	20	1,7	2,9	63,3	4,6
4. Dextrose	10,5	50	3,5	0,13	—	—
"	10,5	25	1,75	0,20	62,3	4,4
"	10,5	25	8,6	0,95	—	—
"	10,5	25	11,8	2,40	63,7	4,6
"	10,5	25	15,2	3,00	—	—
"	10,5	25	23,2	3,20	65,17	4,5

B. Zersetzung der Zuckerarten durch Salzsäure.

	Zucker	Ver- dünnte Salzsäure	Gehalt an HCl	Ausbeute anHumin- substanz	Zusammensetzung der Huminsubstanz	
	Gramm	Kubik- zenti- meter	Gramm	Gramm	Kohlen- stoff p. Ct.	Wasser- stoff p. Ct.
1. Rohrzucker . . .	20	60	4,49	3,65	65,5	4,5
"	20	50	5,11	3,80	—	—
"	20	50	9,40	5,40	—	—
2. Milchzucker . . .	21	50	4,90	3,70	—	—
"	21	50	4,87	3,94	—	—
3. Maltose	10,5	50	4,87	1,35	65,2	4,5
"	10,5	50	4,87	1,33	65,2	4,2
4. Arabinose	10,5	50	4,85	3,94	65,6	4,1
"	10,5	50	4,85	4,30	65,8	4,0
5. Lävulose	10,5	50	4,87	2,05	64,1	4,4
"	10,5	50	4,34	2,00	63,7	4,3
6. Galactose	10,5	50	4,87	1,60	63,2	3,7
"	10,5	50	4,84	1,77	63,8	4,2
7. Dextrose	10,5	50	4,78	1,00	64,6	4,2
"	10,5	150	15,0	0,93	65,1	4,6
"	10,5	50	9,6	1,79	—	—
"	10,5	50	17,0	4,15	66,4	4,1
"	10,5	50	22,0	4,50	66,5	4,0

34. Péligot. *Annal. d. Chem.* **30**. 75.

35. Kiliani. *Ber. d. d. chem. Ges.* **15**. 701.

36. Nencki und Sieber. *Journal für prakt. Chemie.* N. F. **24**. 1881. S. 500
haben die Einwirkung verdünnter Alkalien bei Brutttemperatur auf Glykose,
Maltose, Milchzucker und Rohrzucker, sowie auf Proteinsubstanzen (Cafein,
Gelatine) untersucht. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Fruktose und andere
Zuckerarten, vgl. Lippmann, *Die Chemie die Zuckerarten*, 3. Aufl.
1904. Nach diesem wichtigen Quellenwerk sind auch die Autoren sub 34, 35, 37,
39, 40 und 42 zitiert.

37. Pélégot. *Compt. rend.* 89. 918 und 90. 1141. *Annal. d. Chem.* 218. 361.
38. Schade. *Zeitschr. f. physikal. Chem.* 57. 1907. S. 1. Die zuerst erschienene Arbeit von Schade wurde allerdings angegriffen von G. Buchner, *Ber.* 1906. 39. S. 4217. Es soll hier keine „Gärung ohne Enzyme“ sondern Oxydation des Zuckers vorliegen.

39. Schützenberger. *Chem. Zbl.* 76. 470.

40. Pélégot. *Compt. rend.* 89. 918 und 90. 1141. Kiliani. *Ber. d. d. ch. Ges.* 15. 701 und 7953 und Liebigs *Annalen* 218. 361.

41. Schermbeck A. J. van. Mitteilungen über den Humus, *Zeitschr. f. Forst- und Jagdw.* 35. 1903. S. 660.

42. Emmerling. *Chem. Zentralbl.* 80. 807. Emmerling u. Loges *Ber. d. d. chem. Ges.* 16. 837.

43. Hierzu vergleiche Hoppe-Seyler: Über Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften, *Zeitschrift für physiologische Chemie*, 13. Band, 1889, Seite 66—121. Verfasser unterscheidet sowohl von den Gerbstoffroten (aus denen man ja bekanntlich die Ulminsäure dargestellt hat) als von den Huminsubstanzen drei Gruppen nach ihrer Löslichkeit in Kalilauge und Alkohol:

1. Stoffe, die weder in Alkohol noch in Kalilauge löslich sind, sich mit Alkali zu schleimigen, schwierig auszuwaschenden Massen verbinden, dabei beharrlich Alkali festhalten und beim Schmelzen mit Ätzkali in Körper der beiden anderen Gruppen übergeführt werden. Hieber Mulder's Ulmin und Humin.

2. Stoffe, die in Kalilauge selbst bei großer Verdünnung vollkommen löslich sind und durch Säure aus dieser Lösung als voluminöse wasserreiche, in Alkohol unlösliche Niederschläge gefällt werden. Hieber ein Teil der Gerbstoffrote und der Humin- und Ulminsäuren.

3. Stoffe, die wie die vorigen in Kalilauge leicht löslich sind und nach dem Ausfällen und völligem Auswaschen mit Wasser auch in Alkohol sich leicht lösen. Nach Abdestillieren des Alkohols erstarren sie zu gallertigen, brüchigen Massen, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad wieder schmelzen, durch das Trocknen aber ihre Löslichkeit in Alkohol ganz oder teilweise verlieren. Hieber gehören die Phlobaphene der Rinden und Extrakte, ein Teil der Humin- und Ulminsäuren und Hoppe-Seyler's Hymatomelansäuren, in welche alle Substanzen der 1. und 2. Gruppe durch Schmelzen mit Alkali übergeführt werden.

Über das Vorkommen von Holzgummi (Xylan und von Pentosanen überhaupt im Humus und Torf, vergl. H. v. Feilitzen und Tollens: Über den Gehalt des Torfes an Pentosanen und anderen Kohlenhydraten. *Journal für Landwirtschaft*, 1898, Band 46, Seite 17, sowie R. Miklausz, Beiträge z. Kenntnis d. Humussubstanzen. *Zeitsch. f. Moork. u. Torfverw.* Wien 1908. VI. 308. Sestini (D. landw. Versuchsstationen 1899. 51. Bd. S. 157) fand in der sog. Humussäure aus Torf Pentosane und in „künstlichen Humussäuren“ reine Saccharose.

44. O. Schmiedeberg. Über die Elementarformeln einiger Eiweißstoffe und über die Zusammensetzung und die Natur des Melanins. *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakologie* 39. 1897. S. 1 ferner über Melaninbildung aus Nukleinsäure. *ibid.* 43. 1900. S. 82. Die Grundsubstanz der Nukleinsäure oder richtiger der Nukleotolphosphorsäure zeichnete sich nach Sch. durch große Neigung zur Melaninbildung aus. Mit verdünnter Salzsäure spaltet sich aus der Nukleinsäure die Phosphorsäure leicht ab und es wird wenig Melanin gebildet. Dagegen entstehen die schwarzen Produkte in großer Menge, wenn man die Nukleinsäurepräparate mit konzentrierter Salzsäure

eindampft; dabei verbindet sich dann ein großer Teil der Phosphorsäure mit Melanin.

Nach Langstein (Zeitschr. f. phys. Chem. 31. 1900. 49) ist das Glykosamin Ursache der Melaninbildung des Eieralbumins; doch ist die gleichzeitige Anwesenheit von Ammoniak nötig. Ausführliche Literaturangaben über die Melanoidine s. bei Cohnheim, Chemie der Eiweißstoffe. 2. Aufl. Braunsch. 1904, S. 35.

45. Berthelot und André, Recherches sur les substances humiques, Annal. de chim. et de phys., 1892. Seite 364—422.

Ein solches aus Rohrzucker dargestelltes bei 110° C getrocknetes Anhydrid enthielt 66,41 % Kohlenstoff und 4,57 % Wasserstoff, ein zweites mit Stärke durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure dargestelltes Präparat, das nicht weiter studiert wurde, enthielt 65,7 % Kohlenstoff und 5,0 % Wasserstoff und ein drittes Präparat, das wieder aus Zucker dargestellt, aber bei 100° C getrocknet war, 63,91 % Kohlenstoff und 4,58 % Wasserstoff. Diese Substanz nahm an der Luft nach und nach 1,4 % Wasser auf, wodurch der Kohlenstoffgehalt auf 63 % vermindert, der Wasserstoffgehalt auf 4,7 % erhöht wurde.

Das erst genannte Präparat führt zur Formel des reinen Anhydrids $C_{18}H_{14}O_6$, das letzte zur Formel des Hydrates $C_{18}H_{16}O_7$, die nach den Atomgewichten 62,8 % Kohlenstoff und 4,7 % Wasserstoff erfordern.

Merkwürdig erscheint hierbei, daß das Anhydrid hier sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Säure umgewandelt hat, während doch nach der Theorie der Verfasser, die ursprünglich gebildete Säure, das Hydrat, unter diesen Umständen durch Wasserabspaltung in Anhydrid übergehen soll.

Der Formel des Hydrates ($C_{18}H_{16}O_7$) nähert sich auch die chem. Zusammensetzung der schwarzbraunen Substanz, die man erhält, wenn man die alkalische Lösung des Humussäureanhydrids mit Salzsäure ausfällt.

Die Verf. erhielten aus zwei verschiedenen Präparaten 63,4 bzw. 63,2 % Kohlenstoff und 4,5 % Wasserstoff. Diese Zahlen weisen darauf hin, daß man es hier schon mit einem Gemisch von Anhydrid und Säure zu tun hat. Das oben erwähnte, bei 100° getrocknete Präparat entspricht ebenfalls einem solchen Gemenge, das aus einem Molekül wasserfreier und einem Molekül wasserhaltiger Säure besteht.

46. Um das einbasische Salz darzustellen, wurden 100 g Humussäureanhydrid mit 2 Liter 10 % iger Kalilauge in einem gut verschlossenen Gefäß (zur Abhaltung des Luftsauerstoffes) 4 Tage lang in Berührung gelassen, wobei der unlösliche Teil des Anhydrids beträchtlich anschwell. Man zog die darüber stehende Flüssigkeit ab, ersetzte sie durch reines Wasser und entfernte durch wiederholtes Dekantieren den größten Teil des Alkalis. Dann brachte man die unlösliche Substanz auf ein glattes Filter und wusch mit möglichst wenig kaltem Wasser, bis das Filtrat keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Hierzu waren 8 Liter Wasser nötig. Der Rückstand auf dem Filter war das wasserhaltige einbasische Salz der Humussäure. Berthelot und André l. c. S. 381.

47. Außer Mulder und Hermann hatte besonders auch Simon behauptet, daß die Humussäure die Fähigkeit habe, den freien Stickstoff der Luft zu absorbieren. (Hoffmann, Jahresbericht der Agr. Chemie 1875 und 1876, Seite 6).

48. Berthelot und André: Sur l'oxydation spontanée de l'acide humique et de la terre végétale. Annal. de chim. et de phys. 1892, Seite 420.

49. Prof. Dr. Eichhorn: Einige Beiträge zu den Absorptionserscheinungen in den Ackererden. Landwirtschaftliche Jahrbücher, IV. Band, 1875, Seite 21, ferner: Über die Einwirkung humusreicher Erden auf Salze, Landwirtschaftliche Jahrbücher, VI. Band, 1877, Seite 957. Aus der ersten Abhandlung ist noch besonders hervorzuheben, daß reine Humussäure und mit Salzsäure behandelter Torf aus Chlorammonium und Chlorkaliumlösung viel weniger Ammoniak und Kali aufnehmen, als humussaurer Kalk oder der natürliche Torf. Aus Superphosphatlösungen nimmt die freie Humussäure keine Phosphorsäure auf, wohl aber sehr schnell der humussaurer Kalk (weniger schnell aber vollständig auch saurer, kohlenaurer Kalk und Kreide). Der humussaurer Kalk war durch Schütteln der reinen Humussäure mit überschüssigem Kalkwasser in gut verschlossener Flasche, Filtrieren und Auswaschen des unlöslichen Rückstandes gewonnen.

Aus der zweiten Abhandlung: Überschüssige Humussäure zerlegte den phosphorsaurer Kalk so, daß 8,8 Teile reine Humussäure und 36,6 Teile Hochmoortorf von Lingen nötig waren, um 1 Teil Tricalciumphosphat in lösliches Monocalciumphosphat zu verwandeln. Von Schwefelsäure sind hiezu nur 0,63 T. nötig. Die unlöslich gewordene Kalkmenge entspricht ungefähr einem Salz der Detmer'schen Säure $C_{10}H_{18}O_{21} + 3H_2O$, in welcher ein Molekül Wasser durch Kalk ersetzt ist.

50. Dr. M. Fleischer: Untersuchungen über das Verhalten schwerlöslicher Phosphate im Moorboden und gegen einige schwache Lösungsmittel, Landw. Jahrbücher, 12. Band, 1883, Seite 129. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt:

25 g bzw. 50 g¹⁾ lufttrockenes, fein gemahlenes Moor wurden in einem Becherglas mit der abgewogenen Menge des zu prüfenden Phosphates und einem bei allen Versuchen mit Hochmoor und Niedermoor annähernd gleich bleibenden Wasserquantum²⁾ zu einem dicken Brei angerührt und unter öfterem Umrühren, lose bedeckt 1, 3, 6, 9 u. s. w. Tage stehen gelassen. Nach Ablauf der bemessenen Frist wurde der Brei mit destilliertem Wasser auf einen Trichter gebracht, welcher über einem Glaswoll-Stopfen eine Schicht ausgewaschenen grobkörnigen Sandes enthielt. Der nicht freiwillig ablaufende Teil der Flüssigkeit wurde durch eine kräftig wirkende Luftpumpe abgesogen, der Filterinhalt mit ungefähr gleich bleibenden Mengen destillierten Wassers nachgewaschen, bis das Filtrat etwa den Raum von 1750 bzw. 3500 ccm einnahm. Die genau auf 1750 bzw. 3500 ccm gebrachte Flüssigkeit wurde dann durch Faltenfilter so oft filtriert, bis sie völlig klar ablief und davon abgemessene Teile zur Bestimmung der Phosphorsäure und anderer Bestandteile verwandt.³⁾

Die Ergebnisse der Analysen sind stets auf das Gesamtfiltrat berechnet worden. In mehreren Fällen wurde der Filtrierückstand noch ein oder mehrere Male mit gleichen Flüssigkeitsmengen sehr langsam in der Weise ausgewaschen,

¹⁾ Nur bei einzelnen Proben wurden die angewandten Mengen nach dem Gehalt der Bodenarten an organischer Substanz bemessen und ferner bei einigen Versuchen abgestufte Mengen von Moor verwendet.

²⁾ Bei Hochmoor ungefähr 150, bei Niedermoor etwa 75 ccm auf 25 g lufttrockenes Moor.

³⁾ Die Filtration mußte bei Verwendung gewöhnlichen Filtrierpapiers sehr oft (bis zu 8 Mal) wiederholt werden, um völlig klare Filtrate zu erhalten, ein später angewandtes, sehr dichtes (zum Einlegen von Pflanzen bestimmtes) ungeleimtes Papier, führte dagegen äußerst schnell zum Ziel.

daß man wiederholt Wasser in kleinen Portionen aufgoß, dessen Ablauf durch eine geeignete Vorrichtung auf längere Zeit hemmte, dann ablaufen ließ und absaugte, bis das Filtrat ca. 1750 ccm betrug.

Sehr zu beachten ist, daß solche Versuche nur dann brauchbar und vergleichbar sind, wenn man stets die gleichen Mengen von Phosphat und Torf auf einander wirken läßt. Zwar geht mehr Phosphorsäure in Lösung, wenn man auf eine bestimmte Menge Phosphat eine größere Bodenmenge einwirken läßt. Aber die gelöste Phosphorsäure steht nicht im geraden Verhältnis zu der verwandten Bodenmenge; d. h. die doppelte oder dreifache Menge Boden bringt nicht die doppelte oder dreifache Menge Phosphorsäure in Lösung. So ergaben sich in einem speziellen Versuch folgende Verhältnisse: Wenn die Bodenmenge sich verhielt wie 1:2:3:4 so verhielten sich die gelösten Phosphorsäuremengen

im 1. Extrakt wie	1:1,6:2,0:2,2
im 2. Extrakt wie	1:1,5:1,9:2,7
in Summa beider Extrakte wie	1:1,5:2,0:2,3

Die meiste Phosphorsäure (0,969 g) wurde aus einem Phosphorit (von Groß-Bülten mit 23% Phosphorsäure) ausgezogen, wenn auf 100 T. Sphagnumtorf 15,7 T. Phosphorit = 3,7 T. Phosphorsäure verwendet wurden.

Wurde mehr Phosphorit verwendet, so ging wieder weniger Phosphorsäure in Lösung (wahrscheinlich in Folge Neutralisation der freien Säure durch den im Phosphorit enthaltenen kohlensauen Kalk oder durch Bildung des schwer löslichen Dicalciumphosphates).

51. Dr. R. Kießling: Über den Einfluß, welchen gewisse Salze auf das Aufschließungsvermögen gewisser Moorbildungen ausüben. Landw. Jahrbücher XII, 1883, Seite 192.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Das fein gemahlene Moor wurde nach Zusatz des Phosphorits und des betreffenden Salzes mit so viel Wasser versetzt, daß ein dicker Brei entstand; bei Haidehumus waren hierzu 50 ccm, bei Moostorf 150 ccm erforderlich. Die breiartige Masse blieb dann zur gehörigen Einwirkung der verschiedenen Ingredienzien aufeinander ca. 40 Stunden lang stehen, wurde aber während dieser Zeit möglichst häufig tüchtig durchgerührt. Hierauf wurde der Brei auf ein gut gewaschenes Sandfilter gebracht und allmählich mit ca. 1500 ccm Wasser ausgewaschen, so zwar, daß vor der jedesmaligen weiteren Wasserzugabe, mittelst einer kräftigen Wasserstrahlpumpe so lange abgesogen wurde, als noch irgend etwas abließ. Das natürlich sehr trübe Filtrat wurde nochmals resp. wiederholt filtriert und stets nur die vollkommen klare Lösung zur Untersuchung verwandt. Auf eine völlige Klarheit des Filtrats mußte sorgfältigst gesehen werden, weil schon relativ geringe Mengen suspendierten Phosphorits das Resultat in vielen Fällen erheblich getrübt haben würden. Die in Untersuchung genommene Flüssigkeitsmenge betrug meistens 1000 ccm bis 1600 ccm der Gesamtlösung; sie wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure zunächst stark eingedampft und dann zur Bestimmung des Kalkes und der Phosphorsäure weiter behandelt. Das Sandfilter wurde in der Weise hergerichtet, daß in einen geräumigen Glas-trichter zunächst ein durch einen kreuzförmig geschnittenen Kork gehaltener Bausch Glaswolle und dann eine ca. 8 cm dicke Lage von gesiebttem und gut gewaschenem Wassersand gebracht wurde.

Die Analyse der beiden zu den Versuchen verwandten Moorschichten ergab, auf wasserfreie Substanz berechnet, folgende Zahlen:

	Haidehumus ‰	Moostorf ‰
Organische Stoffe =	95,975	98,302
Darin Stickstoff =	1,326	0,898
Thon, Sand (in konzentrierter siedender Salzsäure unlöslich) =	2,162	0,499
Kieselsäure =	0,615	0,133
Schwefelsäure =	0,257	0,269
Phosphorsäure =	0,074	0,041
Kalk =	0,154	0,203
Magnesia =	0,204	0,252
Eisenoxyd und Tonerde . . . =	0,490	0,159
Kali =	0,046	0,051
Natron =	0,051	0,076
Chlor =	0,016	0,050
Summa =	100,044	100,035
Sauerstoff ab für Chlor =	0,004	0,011
	100,040	100,024

52. W. Heß: Die Einwirkung gewisser als Meliorationsmittel verwendeter Stoffe auf die Zersetzungs Vorgänge im Hochmoorboden, III. Bericht über die Arbeiten der Moorversuchsstation Bremen, herausgegeben von M. Fleischer, Landw. Jahrbücher von Thiel, Berlin 1891, Suppl. 519.

Heß hat seine Versuche in Glaszylindern angestellt, in denen er 300 g lufttrockenes Moor mit den betreffenden Salzen (je 45 g Calcium- und Kaliumsulfat, 38 g Chlorkalium, 208 g Kainit, 35 g Ammoniumsulfat) ¹⁾ mischte und nach Zusatz von Wasser (bis zur breiartigen Konsistenz) 15 Monate in einer Glasveranda stehen ließ. Die Gefäße waren mit einem feinen Gazeüberzug versehen. Um die natürlichen Verhältnisse möglichst nachzuahmen, wurde sehr unregelmäßig mit destilliertem Wasser begossen, so daß das Moor zeitweise mehr oder weniger eingetrocknet war. Der Inhalt der Gefäße wurde schließlich mit 6,38 l Wasser verdünnt und nach nochmaligem 4 wöchentlichem Stehen filtriert, wobei meist klare und wenig gefärbte Flüssigkeiten erhalten wurden. Die Extrakte reagierten sämtlich sauer. Die Säuremenge wurde durch Titrieren festgestellt und auf Schwefelsäure (SO_4H_2 oder $\text{SO}_3?$) umgerechnet. Sie betrug auf 100 g Moor-Trockensubstanz:

	bei Haideerde	bei Moostorf
im Extrakt allein ohne Salzzusatz	0,0811	0,0210
bei Zusatz von schwefelsaurem Kalk	0,2434	0,1746
„ „ „ „ Kali	0,2300	0,1402
„ „ „ Chlorkalium	0,1623	0,1192
„ „ „ Kainit	0,3245	0,2104
„ „ „ Ammonsulfat	0,2705	0,2243

Die „Humussäure“ im Haidehumus ist mithin leichter löslich in Wasser und hat in allen Fällen ohne Ausnahme mehr freie Säure aus den Salzen abge-

¹⁾ Die Zahlen sind hier abgerundet; sie sind so berechnet, daß der darin enthaltene Kalk bzw. das Kali und Ammoniak 14,41 g Calciumoxyd-äquivalent, waren.

spalten als die des Moostorfes. Man sollte demnach glauben, die Heide-Humussäure müsse auch mehr Phosphorsäure aus Tricalciumphosphat löslich machen, was aber nach den Versuchen von Kibling nicht der Fall ist. — Heß hatte bei seinen Versuchen dieselben Moorböden (Haidehumus und Moostorf) benützt wie Kibling. Analyse siehe oben.

52 a. Adolf Mayer, Ueber die Humussäuren des Bleisandes und Ortsteins. D. Landw. Versuchsstationen. 1904. 60. S. 475. Wie neuere Untersuchungen von Miklauz zeigen (70), wird durch Kochen mit Salzsäure der Kohlenstoff in den Humuspräparaten angereichert. Da Mayer die Humussäure des Bleisandes durch Kochen, die des Ortsteins in der Kälte gewonnen hat, könnten möglicherweise die beobachteten Differenzen auch durch die Darstellungsmethode verursacht worden sein.

53. Sostegni: Einige Untersuchungen über die aus Torf gewonnenen Humuskörper. Landwirtschaftliche Versuchsstationen, 32. Band, 1886, Seite 9.

54. G. J. Mulder, Professor an der Universität Utrecht. Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie, Heidelberg 1844, Seite 161.

55. Man nennt diese elektrische Fortführung mechanischer Suspensionen jetzt in der Regel elektrische Kataphorese. Näheres hierüber vergl. Allgemeine Chemie der Colloide von Dr. Artur Müller, Leipzig 1907 Seite 36 und ff. Hier auch ausführliche Literaturangaben.

56. Lottermoser: Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 1908, Seite 3976. Über diesen Gegenstand vergl. auch Bobertag, Feist und Fischer (Ber. 1908, Seite 41, Seite 3675) sowie Gutbier und Flury (Ber. 1908, 4259).

57. Über die Struktur der Colloide und Gele ist zu vergleichen:

O. Bütschli: Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Proto- plasma, Leipzig 1892; ferner von demselben Verfasser: Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung. Göttingen 1896, ferner verschiedene Abhandlungen in den Verhandlungen des naturhistorischen Vereins zu Heidelberg, besonders: Über die künstliche Nachahmung der karyokinatischen Figur, 5. Band, 1892, Seite 28. Über den feineren Bau der Stärkekörner, V. 1893, Seite 89. Vorläufiger Bericht über fortgesetzte Untersuchungen an Gerinnungsschäumen, Sphärokrystallen und die Struktur von Cellulose und Chitinmembranen, 5. Band, Seite 230. Über Strukturen künstlicher und natürlicher quellbarer Substanzen, Seite 360. Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregele (Tabaschir, Hydröphan, Opal), 6. Band, Seite 287. Tabaschir ist ein Kieselsäure-Gel, das sich in den Internodialhöhlen älterer Halme von Bambusa arundinacea findet, van Bemmelen: Die Bildung der Gele und ihre Struktur. Zeitschrift für anorganische Chemie, 18. Band, 1898, Seite 14—36. Diese Abhandlung ist besonders instruktiv und berücksichtigt die bis dahin vorhandene Literatur. Im übrigen findet sich eine kurze zusammenfassende Darstellung dieser Verhältnisse in dem unter Nr. 55 angegebenen Werk von A. Müller auf Seite 85 und ff, wo die sämtliche Literatur bis 1907 zu finden ist und auch die gegenteiligen Ansichten vorgetragen werden.

58. Wenigstens nach Bütschli. Gewisse Colloide sollen nach anderen Autoren homogene Lösungen bilden, s. A. Müller a. a. O.

59. H. Freundlich, Kapillarchemie und Physiologie. Habilitationsvorlesung, Dresden 1907. Steinkopf und Springer Seite 27.

60. Über chemische Reaktionen, die bei der Absorption gewisser Stoffe durch Kohle eintreten, vergl. Herbert Freundlich: Über die Absorption in Lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie, 57. Band, 1907, Seite 385. Es wurden Oxydationserscheinungen beobachtet bei der Absorption von Ameisensäure, Citronensäure, Mandelsäure, Glycerin; Chlor wurde in Chlorwasserstoff verwandelt, organische Säuren in alkoholischer Lösung wurden esterifiziert, Phenylthioharnstoff wurde zersetzt.

61. Näheres hierüber bei A. Müller a. a. O., Seite 111 u. ff.

62. van Bemmelen: Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde. Die Landwirtschaftlichen Versuchsstationen, 35. Band, 1888, Seite 83 u. Gorgeu Annal. de Chim. et de Phys. 66. 1868. 159 u. Compt. rend. 110. 1890. 1134.

63. W. R. Whitney und Ober: Über die Ausfällung der Colloide durch Elektrolyte. Zeitschrift für physikalische Chemie, 39. Band, 1902, Seite 630—634.

64. van Bemmelen: Die Absorptionsverbindungen etc. (s. unter Nr. 62), Seite 113, Note.

65. van Bemmelen: Die Zusammensetzung der Ackererde etc. Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen, 37. Band, 1890, Seite 349 und ff.

66. B. Tacke: Über die Bestimmung der freien Humussäure im Moorboden. Chem. Zeitung 1897, S. 174.

67. B. Tacke u. Minssen: Die Löslichkeit der Phosphorsäure aus Thomasmehl und Rohphosphaten im Hochmoorboden und die Abhängigkeit derselben von dem Gehalt des Bodens an freier Humussäure. Landw. Jahrbücher 1898. Suppl. Mitteilungen über die Arbeiten der Moorversuchstation Bremen. IV. Bericht, Seite 392.

Aus der nachfolgenden Tabelle geht hervor, daß Thomasmehl und präpariertes Phosphatmehl mit den Humussäuren kein günstigeres Resultat geliefert haben, als Algierphosphat. Ein fast regelmäßiges Ansteigen der gelösten Phosphorsäure mit der Zunahme der freien „Humussäure“ kann man nur bei dem präparierten Phosphatmehl Boden 9—16 beobachten, wenn man Rücksicht auf die absorbierte Phosphorsäure nimmt. Allein auch hier fehlt jede Proportionalität zwischen der frei gemachten Kohlensäure und der gelösten Phosphorsäure.

Nr. des Bodens	Bezeichnung des Bodens	Gehalt der Moortrocken- substanz an freien Humus- säuren als CO ₂ ber. %	In Prozenten der gebotenen Phosphor- säure gelöst aus		Gelöste Phosphor- säure unter Berücksich- tigung der absorbierten Phosphor- säure	
			Tho- mas- mehl 1	präp. Phos- phat- mehl	Tho- mas- mehl 1 %	präp. Phos- phat- mehl %
1	Hochmoorfläche, 1896 gemergelt, pro ha 4000 kg Kalk (CaO)	0,18	7,68	—	16,7	—
2	Land in alter Kultur, vor 1 Jahr mit 4000 kg gebranntem Kalk pro ha gedüngt	0,27	12,00	0,80	18,1	1,2
3	Ausgebr. Moorland vor 5 Jahren mit Verdener Mergel gedüngt, pro ha 4000 kg Kalk (CaO entsprechend)	0,30	6,08	0,80	13,6	1,8
4	Abgetorfte Fläche, vor 1 Jahr gekalkt (Stärke der Kalkung unbekannt)	0,56	30,40	8,64	30,6	8,7
5	Abgetorfte Fläche, vor 2 Jahren gekalkt (Stärke der Kalkung unbekannt)	0,64	24,48	5,12	—	—
6	Nichtgekalktes Land in alter Kultur	0,80	11,68	8,32	22,6	16,1
7	Vor 8 Jahren gekalktes, altes Land (Vegetationsversuch 1897)	0,86	15,04	5,12	22,6	7,7
8	In jüngerer Zeit gemergeltes, neu kultiviertes Land (Vegetationsversuch 1897)	1,06	18,08	5,28	23,9	7,0
9	Ausgebranntes Moorland ohne Kalk, ¹⁾ 6 Jahre in Stallungkultur	1,16	31,20	27,68	50,6	44,8
10	Zur Torfstreugewinnung benutzt (abgemulkt), früher altes Ackerland	1,26	65,76	56,00	71,9	61,3
11	Ausgebranntes Moorland ohne Kalk, 3 Jahre in Stallungkultur	1,36	39,36	34,08	71,2	61,6
12	Ausgebranntes Moorland ohne Kalk, 1 Jahr in Stallungkultur	1,37	42,88	42,56	66,3	65,8
13	Völlig ausgebranntes Land	1,82	58,37	40,90	106,8	74,8
14	Heidefläche, nicht gebrochen neben 16	1,86	50,24	54,72	79,7	86,8
15	Sogenannter Heidehumus von einer nichtkultivierten Fläche	1,92	76,00	84,16	80,2	88,9
16	Im letzten Sommer gehackte Hochmoor- Fläche, vor 2 Jahren aus Heide umgepflügt	2,18	57,28	—	—	—

68. R. Warrington: Ueber die absorbierende Kraft des Eisenoxys und der Tonerde in Bodenarten. Journal of Chem. Soc. (2) 6. B. S. 1 hier nach Journal für prakt. Chem (1) 104 Bd. 1868, 316. Eisenoxydhydrat und Tonerde-

¹⁾ Ohne Kalk bedeutet: Ohne Zufuhr irgend welcher kalkhaltiger Melio- rationsmittel als gebr. Kalk, Mergel u. dergl.

hydrat nehmen auch aus kohlensaurem Kali mehr Kohlensäure auf, als Kali. — Eisenoxyd besitzt nach Warrington eine größere Absorptionskraft als Tonerde.

69. Berthelot. Untersuchungen über die durch die Humussubstanzen gebildeten unlöslichen Alkaliverbindungen und ihre Rolle in der Pflanzenphysiologie und in der Landwirtschaft. *Compt. rend.* 1905. T. 141 S. 433, 798 und 1182, hier nach Biederm. Zentralbl. f. Agrik. Chem. 1906, 35, S. 581.

Aus dieser Untersuchung sei nur als Nachtrag zu S. 84 das Verhalten des essigsauren Kalis und Kalkes gegenüber der künstlichen Humussäure mitgeteilt. Aus 10 g einer frisch hergestellten, aber getrockneten künstlichen Humussäure (C. 66,4 %, H. 4,6 %) wurden durch Destillation mit 100 ccm einer 1 %igen Lösung von essigsaurem Kali 0,049 g Essigsäure gewonnen. Im Rückstand verblieben 0,071 g Kali bei der Humussäure in unlöslichem Zustand. Aus Chlorkalium konnte keine Salzsäure unter denselben Umständen gewonnen werden. Eine durch Einwirkung von Luft und Licht beim Aufbewahren gebleichte, im Jahre 1890 dargestellte Humussäure lieferte aus essigsaurem Kali unter denselben Versuchsbedingungen 0,082 freie Säure und fixierte 0,119 Kali im Rückstand. Im letzten Fall wurde allerdings 75 ccm abdestilliert und im ersten nur 35 ccm. Bei einer zweitägigen kalten Digestion von 10 g dieser Humussäure mit 25 ccm essigsaurer Kalklösung (1 Mol = 4 l) wurden 0,17 g Essigsäure ausgeschieden und 0,49 g CaO fixiert, mithin ungefähr die der frei gewordenen Essigsäure entsprechende Menge. In der Holzkohle sollen ähnliche Säuren vorhanden sein, die das Kali noch energischer festhalten, als künstliche Humussäure.

70. Miklauz, Rudolf. Beiträge zur Kenntnis der Humussubstanzen. *Zeitschr. für Moorkultur und Torfverwertung*, Wien. 1908 VI. 285.

71. Vgl. Szillard B., Beiträge zur allgem. Colloidchemie. Dresden 1908 Th. Steinkopff. S. 22 und Ostwald, W., Grundzüge der allgemeinen Chemie 4. Aufl. 1909. S. 548.

72. So vertritt denn auch Jordis (*Zeitschr. f. Elektrochemie* 1904. 10. Bd. S. 509) die Ansicht, daß Hydrosole keine reinen Stoffe, sondern Analoga chemischer Verbindungen in verdünnter wässriger Lösung seien und mindestens aus je einem, meist jedoch aus mehreren basischen und sauren Bestandteilen zusammengesetzt seien. Dieser amphoteren Eigenschaft entspricht dann die beobachtete Tatsache, daß die Colloide sich mit Basen und Säuren vereinigen können. Freilich sind dieser Ansicht von Lottermoser (*Journ. f. prakt. Chem.* (2) 73. 1906. S. 374) gewichtige Bedenken entgegengestellt worden. Vgl. über Jordis' Theorie Arthur Müller, *Allg. Chemie der Colloide*, S. 174, sowie Jordis, *Zeitschr. f. Colloidchemie*, Bd. 2. u. 3.

Pflanzenpathologische Wandtafeln. Eine Sammlung kolorierter Tafeln für den Unterricht. Herausgegeben von Dr. Carl Freiherr v. Tubeuf, o. ö. Professor an der Kgl. Universität München. Grösse der farbigen Tafel 80:100 cm. Preis der Tafel in Rolle verpackt Mk. 4.—; auf Leinen Mk. 5.—; auf Leinen mit Stäben Mk. 6.—; Preis der Texthefte je 60 Pfg.

Bereits erschienen sind:

- Tafel I: Die Mistel (*Viscum album* L.) Bearbeitet von Professor Dr. v. Tubeuf.
" II: Die Fuseladern unserer Obstbäume. Von Geheimrat Direktor Dr. Aderhold-Berlin.
" III: *Lathraea squamaria*. Von Univ.-Professor Dr. Heinricher-Innsbruck.
" IV, V: Die Rostarten des Getreides. Von Prof. Dr. Eriksson-Stockholm.
" VI: Erysipheen (Mehltauipilze). Von Professor Dr. Neger-Tharandt.

Atlas der Krankheiten und Beschädigungen unserer landwirtschaftlichen Kulturpflanzen.

Herausgegeben von

Dr. O. v. Kirchner,

und

H. Boltschäuer,

Prof. an d. landw. Hochschule Hohenheim.

Sekundarlehrer in Ulm-Weil.

Vollständig in 6 Serien (126 kolorierte Tafeln).

Preis in Mappe mit Schutzkarton Mk. 68.—; Preis als Wandtafel ausgabe Mk. 85.—.

Daraus einzeln:

- | | |
|--|--|
| I. Serie: Getreide. 20 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 10.—. | IV. Serie: Gemüse- und Küchenpflanzen. 12 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 7.—. |
| II. Serie: Hülsenfrüchte, Futtergräser und Futterkräuter. 22 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 12.—. | V. Serie: Obstbäume. 30 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 15.—. |
| III. Serie: Wurzel- und Handelsgewächse. 22 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 12.—. | VI. Serie: Weinstock und Beerenobst. 20 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 12.—. |

Jede Serie ist einzeln käuflich und auch in Wandtafel ausgabe zu beziehen.

Die Lagerung der Getreide.

Entstehung und Verhütung mit besonderer Berücksichtigung der Züchtung auf Standfestigkeit.

Von Professor Dr. C. Kraus in München.

(Landwirtschaftl. Laboratorium und Versuchsfeld der Kgl. techn. Hochschule in München und Kgl. Saatgutanstalt in Weißenhofen).

Preis brosch. M 12.—, in Leinwand geb. M 13.—.

„Alle Landwirte, besonders aber die Getreidezüchter werden in dem trefflich ausgestatteten Buch einen Schatz wertvoller Darstellungen und Anregungen finden und allen, die sich wissenschaftlich mit den Fragen des Getreidebaues und der Getreidezüchtung zu beschäftigen haben, wird das Kraus'sche Werk unentbehrlich sein.“
Prof. Dr. Edler, Jena.

Die Krankheiten und Beschädigungen unserer landwirtschaftlichen Kulturpflanzen.

(Getreide, Hülsenfrüchte, Futter-Gräser und -Kräuter, Wurzelgewächse, Handelsgewächse, Gemüse- und Küchenpflanzen, Obstbäume, Beerenobstgewächse, Weinstock).

Eine Anleitung zu ihrer Erkennung und Bekämpfung für Landwirte und Gärtner.

Von Dr. O. v. Kirchner,

Professor der Botanik an der Kgl. württ. landw. Hochschule Hohenheim.

2. vollständig umgearbeitete Auflage. — Preis in Leinwand gebunden M 15.50.

Tierwelt und Landwirtschaft.

Des Landwirts Freunde und Feinde unter den freilebenden Tieren.

Von Professor Dr. G. Rörig,

Regierungsrat an der Kgl. biol. Anstalt für Land- und Forstwirtschaft Dahlem bei Berlin.

Mit 99 farb. Abbildungen auf 5 Tafeln und 439 Textabbildungen.

Preis in Leinwand gebunden Mk. 10.— 418 Seiten Gr. Oktav-Format.

Krankheiten und Beschädigungen der Nutz- und Zierpflanzen des Gartenbaues.

Professor Dr. Fr. Krüger
Dozent für Pflanzentränkheiten an der
Kgl. Landwirtsch. Hochschule Berlin.

Von
und

Professor Dr. G. Rörig.
Regierungsrat an der Kgl. biol. Anstalt für
Land- und Forstwirtschaft Dahlem bei Berlin.

Mit 4 Farbentafeln und 224 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis in Leinwand gebunden M 6.—.

Schutz der Weinrebe gegen Frühjahrserfroste.

Leichtverständliche Darstellung der verschiedenen Frostwehrmethoden des In- und Auslandes,
nebst Anleitung zur Behandlung frostbeschädigter Reben.

Von Prof. Dr. G. Lüftner und Dr. E. Molz, Weisenheim a. Rh.

Mit 27 Textabbild. Preis geb. M 3.—.

Botanische Wandtafeln. Eine Sammlung kolorierter, für Unterrichtszwecke bestimmter Tafeln. Herausgegeben von Dr. H. Ross, Kgl. Kustos am botan. Museum in München und H. Morin, Kgl. Gymnasiallehrer in München.

Inhalt des jetzt vollständig vorliegenden Tafelwerkes:

- Blatt 1: **Biologie der Blüte:** A. Bestäubung durch Insekten.
" 2: **Feuerbohne** (*Phaseolus multiflorus* Willd.).
" 3: **Kirsche und Apfel** (Steinobst und Kernobst).
" 4: **Kartoffel** (*Solanum tuberosum* L.).
" 5: **Haselnuss** (*Corylus Avellana* L.).

- Blatt 6: **Oberhaut mit Spaltöffnungen.**
" 7: **Biologie der Blüte:** B. Bestäubung durch den Wind.
" 8: **Biologie der Blüte:** C. Falterblumen.
" 9: **Kreuzblütler.**
" 10: **Verbreitungsmittel der Früchte und Samen.**

Preis der kompletten Ausgabe (10 Blatt) mit Text: Ausgabe auf Papier: Mk. 30.—; auf Papyrolin (Leinen): Mk. 40.—. Preis der einzelnen Tafel: Ausgabe auf Papier: Mk. 2.80; auf Papyrolin (Leinen): Mk. 4.—. Preis jedes Textheftes: 50 Pfg. Mit Stäben versehen kostet jede Tafel Mk. 1.— mehr.

Grösse der farbigen Tafeln 80 : 100 cm.

Illustrierte Handbücher sukkulenter Pflanzen.

Herausgegeben von Alwin Berger.

Kurator des Hanbury'schen botanischen Gartens zu La Mortola (Riviera).

Band I.

Sukkulente Euphorbien.

Beschreibung und Anleitung zum Bestimmen der kultivierten Arten, mit kurzen Angaben über die Kultur.

Mit 33 Abbildungen.

Preis brosch. M 2.50, geb. M 3.—.

Band II.

Mesembrianthemem u. Portulacaceen

Beschreibung und Anleitung zum Bestimmen der kultivierten Arten, nebst Angaben über die Kultur.

Mit 67 Abbildungen.

Preis brosch. M 5.—, geb. M 5.80.

Pflanzenpathologische Wandtafeln. Eine Sammlung kolorierter Tafeln für den Unterricht. Herausgegeben von Dr. Carl Freiherr v. Tubeuf, o. ö. Professor an der Kgl. Universität München. Grösse der farbigen Tafel 80:100 cm. Preis der Tafel in Rolle verpackt Mk. 4.—; auf Leinen Mk. 5.—; auf Leinen mit Stäben Mk. 6.—; Preis der Texthefte je 60 Pfg.

Bereits erschienen sind:

- Tafel I: Die Mistel (*Viscum album* L.) Bearbeitet von Professor Dr. v. Tubeuf.
" II: Die Fuschadlen unserer Obstbäume. Von Geheimrat Direktor Dr. Aderhold-Berlin.
" III: *Lathraea squamaria*. Von Univ.-Professor Dr. Heinricher-Innsbruck.
" IV, V: Die Rostarten des Getreides. Von Prof. Dr. Eriksson-Stockholm.
" VI: Erysipheen (Mehltauipilze). Von Professor Dr. Neger-Tharandt.

Atlas der Krankheiten und Beschädigungen unserer landwirtschaftlichen Kulturpflanzen.

Herausgegeben von

Dr. O. v. Kirdner,

und

H. Boltschäuer,

Prof. an d. landw. Hochschule Hohenheim.

Sekundarlehrer in Amtstheil.

Vollständig in 6 Serien (126 kolorierte Tafeln).

Preis in Mappe mit Schutzkarton Mk. 68.—; Preis als Wandtafel ausgabe Mk. 85.—.

Daraus einzeln:

- I. Serie: **Getreide.** 20 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 10.—.
II. Serie: **Hallenfrüchte, Futtergräser und Futterkräuter.** 22 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 12.—.
III. Serie: **Wurzel- und Handelsgewächse.** 22 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 12.—.
IV. Serie: **Gemüse- und Küchenpflanzen.** 12 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 7.—.
V. Serie: **Obstbäume.** 30 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 15.—.
VI. Serie: **Weinstock und Beerenobst.** 20 Tafeln mit Text. Preis in Mappe Mk. 12.—.

Jede Serie ist einzeln käuflich und auch in Wandtafel ausgabe zu beziehen.

Die Lagerung der Getreide.

Entstehung und Verhütung mit besonderer Berücksichtigung der Züchtung auf Standfestigkeit.

Von Professor Dr. C. Kraus in München.

(Landwirtschaftl. Laboratorium und Versuchsfeld der Kgl. techn. Hochschule in München und Kgl. Saatgutanstalt in Weihenstephan).

Preis brosch. M 12.—, in Leinwand geb. M 13.—.

„Alle Landwirte, besonders aber die Getreidezüchter werden in dem trefflich ausgestatteten Buch einen Schatz wertvoller Darstellungen und Anregungen finden und allen, die sich wissenschaftlich mit den Fragen des Getreidebaues und der Getreidezüchtung zu beschäftigen haben, wird das Kraus'sche Werk unentbehrlich sein.“

Prof. Dr. Edler, Jena.

Die Krankheiten und Beschädigungen unserer landwirtschaftlichen Kulturpflanzen.

(Getreide, Hülsenfrüchte, Futter-Gräser und -Kräuter, Wurzelgewächse, Handelsgewächse, Gemüse- und Küchenpflanzen, Obstbäume, Beerenobstgewächse, Weinstock). Eine Anleitung zu ihrer Erkennung und Bekämpfung für Landwirte und Gärtner.

Von Dr. O. v. Kirdner,

Professor der Botanik an der Kgl. württ. landw. Hochschule Hohenheim.

2. vollständig umgearbeitete Auflage. — Preis in Leinwand gebunden M 15.50.

Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten.

Organ für die Gesamtinteressen des Pflanzenschutzes. Herausgegeben von Geh. Regierungsrat Professor Dr. **Paul Sorauer**. Jährlich erscheinen ca. acht Hefte, je vier Druckbogen stark, mit lithographierten Tafeln und in den Text gedruckten Abbildungen. Preis des Jahrgangs Mk. 20.—. Empfohlen vom K. preuss. Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten und vom K. und K. österr. Ackerbauministerium. Jahrgang I—XVIII, wovon noch ein kleiner Vorrat vorhanden ist, stehen zu dem ermäßigten Preis von Mk. 225.— (statt Mk. 275.—) zur Verfügung.

Naturwissenschaftliche Zeitschrift für Forst- und Landwirtschaft.

Zugleich Organ für naturwissenschaftliche Arbeiten aus der botanischen, zoologischen, chemisch-bodenkundlichen und meteorologischen Abteilung der Kgl. Bayer. Forstlichen Versuchsanstalt in München, der Kgl. Bayer. Agrikulturbotanischen Anstalt in München, der Kgl. Bayer. Moorkulturanstalt in München, der landwirtschaftlichen Abteilung der Kgl. Bayer. Technischen Hochschule in München, der landwirtschaftlichen Abteilung der Kgl. Bayer. Akademie in Weihenstephan, sowie der Kgl. Bayer. Saatzuchtanstalt in Weihenstephan.

Herausgegeben von Dr. **Carl Freiherr von Tubeuf**, Professor an der Universität München.

Jährlich erscheinen 12 Hefte von ca. 3 Druckbogen mit Farbentafeln und in den Text gedruckten Abbildungen. Preis pro Jahrgang Mk. 14.—.

Die Jahrgänge 1903, 1904, 1905 und 1906 zu Mk. 9.—, der Jahrgang 1907 und 1908 zu Mk. 12.— zur Verfügung.

ermäßigten Preis von je Mk. 12.— zur Verfügung.

Fühling's landwirtschaftliche

wirkung hervorragender Gelehrter

Praktiker herausgegeben von Professor Dr. **Edler**, Direktor des landwirtschaftlichen Instituts der Universität Jena. Monatlich 2 Hefte à 2—2½ Druckbogen. Preis pro Quartal Mk. 3.—.

Die Jahrgänge 1900—1905 stehen zum ermäßigten Preis von je Mk. 6.—, der Jahrgang 1906, 1907 u. 1908 zu Mk. 8.— statt Mk. 12.— zur Verfügung.

Praktische Blätter für Pflanzenbau und Pflanzenschutz.

Organ der Kgl. Bayerischen agrikulturbotanischen Anstalt in München. Herausgegeben von Prof. Dr. **E. Hiltner**. Monatlich 1 Nummer mit 12 Seiten gr. 8°, mit zahlreichen Abbildungen. Preis für den Jahrgang Mk. 3.—.

Die Jahrgänge 1903, 1904, 1905, 1906, 1907 und 1908 stehen zum ermäßigten Preis von je Mk. 2.20 zur Verfügung.

Mitteilungen der K. Bayer. Moorkulturanstalt.

Herausgegeben von Professor Dr. **Baumann**, München. Heft 1 und 2 à Mk. 5.—.

Deutsche Obstbauzeitung.

53. Jahrgang der Pomologischen Monatshefte. Zeitschrift für Förderung und Hebung der Obstkunde, Obstkultur und Obstbenutzung. Organ des deutschen Pomologenvereins. Jährlich 24 Hefte à 16 Seiten. Mit Textabbildungen und farbigen und schwarzen Fruchtbildern. Preis pro Jahrgang Mk. 6.50.

ger Zeitschriften, welche durch alle Buchhandlungen, sowie anstalten zu beziehen sind, stehen kostenlos zur Verfügung.

H. Hofbuchdruckerei Ungeheuer & Ulmer, Ludwigsburg.