

Bis-dichlor-trimethyl-trioxin.

0.2051 g Sbst.: 0.2033 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 0.3033 g AgCl. — 0.1702 g Sbst. in 8.72 g Benzol: 0.414° Gefrierpunktserniedrigung.

C₆H₉O₃Cl₂. Mol.-Gew. Ber. 270. Gef. 286.

Ber. C 26.67, H 2.96, Cl 53.33.

Gef. » 27.04, » 3.23, » 52.85.

Die Substanz krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei 53—54.5° schmelzen. Sie besitzt einen ähnlichen, aber nicht so intensiven Geruch wie das Dichlortrimethyltrioxin. Dieses schmilzt höher, siedet aber niedriger als der Tetrachlorkörper.

86. Sven Odén: Zur Kenntnis der Humussäure des Sphagnum-Torfes.

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Unter den Humussubstanzen sind sowohl neutrale als auch saure Substanzen, wie Humussäure, zu unterscheiden.

Die Resultate verschiedener Forscher, wie Spengel¹⁾, Berzelius²⁾, Hermann³⁾, Detmer⁴⁾, Berthelot und André⁵⁾ u. a., über die Humussäuren sind bezüglich Zusammensetzung und Eigenschaften oft verschieden. Eine Ursache hierfür dürfte im Vorkommen kolloider Stoffe verschiedener Natur zu suchen sein, welche die Trennung einzelner Präparate erschweren, und die oft in größeren Mengen den zu analysierenden Substanzen als Verunreinigungen anhaften.

Spätere Forscher, wie Baumann und Gully⁶⁾, haben nur die kolloide Natur der Humusstoffe hervorgehoben und die Existenz von Humussäuren bestritten, ohne indessen die ausschließlich kolloide Natur der im Humus vorkommenden organischen Stoffe bewiesen zu haben.

Gegen Baumann und Gullys Verneinung der Existenz der Humussäuren wurden von R. Albert⁷⁾ und von A. Rindell⁸⁾ mehrere

¹⁾ Kastners Archiv f. d. ges. Naturlehre 8, 145—220 (Nürnberg 1826).

²⁾ Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. (Dresden und Leipzig 1839), Bd. 8, S. 12 u. ff., 384—429 und an mehreren anderen Stellen.

³⁾ J. pr. [1] 21, 76; 22, 65; 23, 375; 25, 189; 27, 165 [1841—1844].

⁴⁾ L. V. St. 14, 248—300 [1871]. ⁵⁾ A. ch. [6] 25, 364—422 [1892].

⁶⁾ Mitteilungen a. d. k. Bayr. Moorkulturanstalt 3, 52—123 [1909]; 4, 31—156 [1910].

⁷⁾ Zeitschr. für prakt. Geologie 17, 528 [1909].

⁸⁾ Intern. Mitteilungen f. Bodenkunde 1, 67 [1911].

Einwände geltend gemacht, aber keine Versuche über die kolloide und nicht-kolloide Natur der löslichen Humussalze ausgeführt.

In einer an die Kgl. Svenska Vetenskaps Akademie eingereichten Abhandlung »Kolloidkemiska Undersökningar öfver Humusämnen (Kolloidchemische Untersuchungen über Humusstoffe)¹⁾ wurde von mir der Versuch gemacht, die kolloiden von den nicht-kolloiden Bestandteilen des Sphagnumtorfes zu trennen und sie zu charakterisieren.

Es wurde dort hervorgehoben, daß durch Einwirkung von Alkalien auf Humus teils eine Peptisation kolloider Stoffe stattfindet, teils aber, und zwar hauptsächlich, eine wirkliche chemische Bildung von nicht-kolloiden Alkali-Verbindungen eintritt. Eine Entscheidung über die Natur dieser Verbindungen, ob sie als Salze zu betrachten sind oder nicht, wurde jedoch nicht geliefert. Zur Lösung dieser Frage sind die im Folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt.

Zuerst mögen jedoch die Gründe für die nicht-kolloide Natur der Alkalihumate besprochen werden.

1. Die nicht-kolloide Natur der Alkalihumate.

Die Existenz von Submikronen in Alkalihumat-Lösungen, die ohne besondere Vorsicht dargestellt sind, kann ja natürlich nicht als Beweis ihres kolloiden Charakters angesehen werden, da ja oft verschiedene Stoffe durch kleine Mengen von Kolloiden verunreinigt sind. Es erwies sich auch tatsächlich, daß sich die kolloiden Teilchen entfernen ließen, worüber im nächsten Abschnitt berichtet werden soll.

Als Gründe, welche, zusammen genommen, die nicht-kolloide Natur der Alkalihumate beweisen, seien angeführt:

1. Die ultramikroskopische Untersuchung, welche keine sichtbaren Teilchen erkennen ließ. Daß ein äußerst schwacher Lichtkegel erscheint, macht nur wahrscheinlich, daß die Molekulargröße ziemlich groß ist, da ja echte Lösungen hochmolekularer Stoffe nach den Untersuchungen Lobry de Bruyns²⁾ oft einen Lichtkegel zeigen.

2. Die Unmöglichkeit, durch konzentrierte Salzlösungen (Natriumchlorid, Kaliumchlorid) weder Ausflockung hervorzurufen, noch das ultramikroskopische Bild zu verändern.

3. Die große Diffusionsfähigkeit durch Pergamentpapier-Membranen und die leichte Filtrierbarkeit durch Chamberlain-Filtrierkerzen.

¹⁾ Archiv f. Kemi etc. utg. af K. Svenska Vet. Akad. in Stockholm 4, Nr. 24 [1912].

²⁾ R. 19, 251 [1900]; 23, 155 [1904].

4. Die Beständigkeit der Lösungen beim Schütteln mit Tierkohle oder Bariumsulfat¹⁾.

Da die durch Einwirkung von Alkalien gebildete Lösung somit keine kolloide ist, kann man den Lösungsvorgang nicht als eine Peptisation betrachten. Dagegen muß hervorgehoben werden, daß, wenn die Humussäure selbst frei gemacht wird, sie ähnlich wie mehrere schwer lösliche Substanzen im Solzustand erhalten werden kann.

2. Darstellung einer kolloidfreien Lösung von Ammoniumhumat.

Die Befreiung der alkalischen Humussäure-Lösung von dem kolloiden Humusstoffe und zugleich ihre Reindarstellung, wenigstens in physikalischer Hinsicht, geschah auf folgende Weise.

Der natürliche Torf, welcher aus vermoderten Sphagnaceen bestand, wurde zuerst mit reinem Wasser zu einem dicken Brei verrührt und dann unter Rühren bis zum Sieden des Wassers erhitzt. Man fährt mit diesem Kochen etwa eine halbe Stunde fort, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wird, da die Masse nicht eintrocknen darf. Durch diese Behandlungsweise wird erreicht, daß ein Teil der Humuskolloide in unlösliche Modifikationen übergeht.

Sodann wurde der warme Brei mit 4-normalem Ammoniak im Überschuß angerührt und über Nacht an einem warmen Platz bei etwa 80° stehen gelassen. Dadurch verbindet sich die unlösliche Humussäure mit Ammoniak zu Ammoniumhumat, aber gleichzeitig gehen auch kolloide Stoffe, teils mit, teils ohne Mitwirkung des Ammoniaks in Lösung. Unter diesen letzteren befinden sich harzartige Substanzen²⁾.

Durch Zentrifugieren wurde nun der unlösliche Rest von der Flüssigkeit getrennt. Durch wiederholte Behandlung dieses Restes mit Ammoniak kann man aufs neue Humussäure entziehen, und erst nach 15—20-maliger Behandlung sind die in Ammoniak löslichen Bestandteile, praktisch genommen, entfernt.

Die verschiedenen Ammoniakextrakte, welche eine braune, fast schwarze Flüssigkeit bildeten, wurden dann mit Natriumchlorid bis zur Konzentration 2-fachnormal versetzt und der Ruhe überlassen. Die kolloiden Substanzen flocken hierbei aus; da aber die Koagula fast dasselbe spez. Gewicht wie die Flüssigkeit besitzen und sehr langsam sedimentieren, verfährt man am besten so, daß die Flüssigkeit eine Woche lang so gut wie möglich vor inneren Strömungen geschützt wird, wobei sich das Koagulum auf dem Boden ansammelt. Dann wird die überstehende Lösung vorsichtig abgehebert.

Diese Lösung wird nun auf dem Wasserbade eingeeengt, bis sich festes Natriumchlorid abzuscheiden beginnt, und dann die noch heiße Flüssigkeit

¹⁾ Vergl. Vanino, B. 35, 662 [1902].

²⁾ Vergl. Schreiner und Shorey, U. S. A. Department of Agriculture, Bureau of Soils, Bull. Nr. 53 [1909], Nr. 74 [1910].

unter Verwendung eines Vakuums filtriert. Durch diese Behandlung scheiden sich mehrere kolloide Stoffe, oft als eine Haut auf der Flüssigkeit, aus. Diese verstopft bald das Filter, so daß man dieses einige Male erneuern muß.

Nach Beendigung der Filtration läßt man die Flüssigkeit erkalten, versetzt sie dann bis zur deutlich sauren Reaktion mit Salzsäure, läßt sie einige Stunden stehen und scheidet die schleimige, dunkelschwarzbraune Fällung, welche die freie Humussäure nebst harzigen Substanzen enthält, durch Zentrifugieren von der gelben Flüssigkeit ab. Diese enthält außer den anorganischen Salzen die sogenannten Quellsäuren Berzelius'.

Die Fällung wird danach mehrmals mit siedendem Alkohol ausgewaschen, wodurch die harzigen Stoffe entfernt werden. Man darf dieses Auswaschen nicht ins Unbegrenzte fortsetzen, denn die freie Humussäure gibt, ohne sich in Alkohol zu lösen, damit teilweise eine Suspension, die schwer sedimentiert; fünf bis sechs Auswaschungen genügen zur Entfernung der harzigen Stoffe, wobei jedesmal auf 1 g Humussäure ca. 100 ccm Alkohol verwendet wurden.

Die Humussäure wurde dann in Ammoniak gelöst und stellte nun eine von Kolloiden fast ganz freie Ammoniumhumat-Lösung dar. Im Ultramikroskop betrachtet, sieht man bei genügend konzentrierten Lösungen einen sehr schwachen Lichtkegel nebst vereinzelt Submikronen. Durch Filtration durch eine Chamberlain-Filtrierkerze kann man die Lösung von diesen wenigen Submikronen befreien. Wie erwähnt, rührt der schwache Lichtkegel wahrscheinlich von dem hohen Molekulargewicht des Ammoniumhumats her.

3. Darstellung einer Suspension reiner Humussäure.

Wird die Ammoniumhumat-Lösung mit Säuren versetzt, so scheidet sich die freie Humussäure ähnlich wie Kieselsäure unlöslich ab. Die Analogie erstreckt sich auch dahin, daß unter geeigneten Bedingungen diese unlösliche Säure mit Wasser mehr oder weniger beständige Sole zu bilden vermag, und daß sich durch Erhitzen eine chemisch sehr wenig aktive Modifikation bildet.

Will man ein von unorganischen Salzen freies Sol oder eine Suspension der Humussäure bekommen, so kann man natürlich die alkalische Humatlösung mit Säuren versetzen und durch langwieriges Dialysieren die Salze entfernen.

Einfacher gelangt man zum Ziel durch folgendes Verfahren.

Die Ammoniumhumat-Lösung wird durch Salzsäure im Überschuß gefällt. Dadurch koaguliert die freie Humussäure sogleich in ziemlich groben Partikeln. Zwecks Entfernung der Salze wird die Säure zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dann die Humussäure durch Zentrifugieren abgetrennt. Man kann nun ziemlich leicht durch Auswaschen mit reinem Wasser und darauffolgendes Zentrifugieren die Salzsäure entfernen. Mit abnehmendem Salzsäure-Gehalt beginnt die Säure in kolloide Suspension überzugehen; durch langwieriges Zentrifugieren kann man die Humussäure

größtenteils als Bodensatz abtrennen. Man erleidet jedoch durch die nicht sedimentierenden Teilchen einen Verlust an Material.

Über den Reinheitsgrad, gemessen durch die elektrische Leitfähigkeit der Suspension, gibt folgende Tabelle 1 Aufschluß:

Zum Auswaschen von 1 g Humussäure wurden jedesmal 200 ccm Wasser verwendet.

Tabelle 1. Reinigung der Humussäure durch Auswaschen.

	Leitfähigkeit in rez. Ohm	Bemerkungen
Nach dem 1. Auswaschen	276.2×10^{-5}	Washwasser frei von Humussäure
» » 2. »	17.4×10^{-5}	do.
• » 3. »	2.08×10^{-5}	Washwasser mit kleinen Mengen Humussäure
» » 4. »	1.05×10^{-5}	Die Humussäure suspendiert sich ziemlich reichlich im Washwasser
» » 5. »	0.99×10^{-5}	
» » 6. »	0.85×10^{-5}	Die Humussäure sedimentiert nur durch anhaltendes Zentrifugieren
• » 7. »	0.87×10^{-5}	
Die Leitfähigkeit des Wassers	0.20×10^{-5}	

Aus diesen Messungen geht hervor, daß die Humussäure durch fortschreitendes Waschen einen Grenzwert der Leitfähigkeit von ca. 0.7×10^{-5} annimmt (wenn man die Leitfähigkeit des Wassers in Abzug bringt) und somit eine gewisse Löslichkeit besitzt. In Wasser aufgeschlämmt, gibt die Humussäure eine langsam sedimentierende Suspension, welche bei den folgenden Versuchen benutzt wurde.

4. Die Existenz von Humat-Ionen.

Die vorhergehenden Untersuchungen hatten gezeigt, daß die Alkalien mit Humussäuren Verbindungen von nicht-kolloider Natur eingehen, gaben jedoch keinen Aufschluß über die Natur dieser Verbindungen.

Da die Säurenatur der Humussäure, wie erwähnt, in neuester Zeit bestritten wurde, habe ich, um Klarheit hierüber zu bekommen, den nachstehenden Versuch angestellt, dem folgende Betrachtung zugrunde liegt.

Wenn in einer wäßrigen Lösung die Leitfähigkeit einer schwachen Base, z. B. $\text{NH}_4(\text{OH})$, betrachtet wird, so wird die Leitung durch die Ionen NH_4^+ und OH^- besorgt. Da die Dissoziation jedoch schwach ist, so wird der Leitfähigkeitswert trotz der großen Beweglichkeit der OH^- -Ionen klein ausfallen. Setzt man nun die Humussuspension hinzu, so können drei Fälle eintreten:

1. Die Humussubstanz bleibt ohne Einwirkung auf die Base. — In diesem Falle wird die Leitfähigkeit gleich der Summe des durch den Wasserzusatz entsprechend verdünnten Ammoniaks und der Leitfähigkeit der Suspension.

2. Die kolloide Humussubstanz adsorbiert die Base, wodurch die Leitfähigkeit vermindert wird.

3. Die Humussubstanz bildet ein Ammoniumsalz. Trotzdem die sehr beweglichen OH'-Ionen durch die weniger beweglichen Humat-Ionen ersetzt werden, muß, da das gebildete Salz viel weitgehender dissoziiert ist als die schwache Base, eine Vermehrung der Leitfähigkeit eintreten.

Die Versuche wurden etwas abgeändert so ausgeführt, daß abgemessene Mengen 0.182-n. Ammoniak einerseits zu 100 ccm einer Humussuspension, enthaltend 0.1775 g organische Trockensubstanz, andererseits zu reinem Wasser zugesetzt wurden und die resp. Leitfähigkeiten bei 17° gemessen wurden. Die Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Zugesetztes NH ₃	Normalität	Leitfähigkeit in rez. Ohm		Differenz
		der Wasser- lösung	der Humat- lösung	
0 ccm	—	2×10^{-6}	9×10^{-6}	—
2 »	0.00357	65.8×10^{-6}	216.4×10^{-6}	150.6×10^{-6}
4 »	0.00700	93.3×10^{-6}	270.8×10^{-6}	177.5×10^{-6}
6 »	0.01030	113.3×10^{-6}	299.9×10^{-6}	186.6×10^{-6}
8 »	0.01348	130.1×10^{-6}	317.1×10^{-6}	187.0×10^{-6}
10 »	0.01654	144.9×10^{-6}	332.1×10^{-6}	187.2×10^{-6}

Die Resultate zeigen, daß die Leitfähigkeit der Humatlösung bedeutend größer ist als die der reinen Ammoniaklösung, und wir haben somit hier den dritten Fall. Wir sind daher berechtigt, die Behandlung mit Alkali als eine wirkliche Neutralisation zu betrachten und die Humussäure als eine echte Säure anzusehen. Die letzte Kolonne der Tabelle enthält die Differenz der Leitfähigkeit und zeigt, daß nach Zugabe von 6 ccm 0.182-n. Ammoniak ($= 38.27 \cdot 10^{-3}$ g NH₄.OH) diese konstant wird, und daß also die Humussäure dann neutralisiert ist.

5. Neutralisation und Äquivalentgewicht der Humussäure.

Da schon Lösungen der Alkalihumate, welche 0.01 g Humussäure pro Liter enthalten, gelbbraun und stärker konzentrierte undurchsichtig schwarzbraun gefärbt sind, kann man natürlich die Neutralisation der Humussäuresuspension nicht durch die gewöhnliche Maßanalyse unter Verwendung von Indicatoren ausführen. Zur Bestimmung

des Äquivalentgewichts der Humussäure wurde das von Kohlrausch¹⁾ angegebene Verfahren unter Verwendung von Leitfähigkeitsmessungen benutzt.

Es wurde eine kohlensäurefreie 0.00520-*n*. Natronlauge bereitet, 100 ccm davon abgemessen und die Lösung portionsweise mit der Humussäuresuspension versetzt, wobei jedesmal die Leitfähigkeit gemessen wurde. Es findet dabei Salzbildung statt, und die rasch wandernden OH'-Ionen werden durch die langsam wandernden Humat-Ionen ersetzt, wodurch die Leitfähigkeit abnimmt. Zugleich wird durch den Wasserzusatz die Lösung verdünnt, weshalb statt der spezifischen die äquivalente Leitfähigkeit hier zu berücksichtigen ist.

Nachdem die Lauge neutralisiert ist, bleibt, da ja die freie Humussäure fast unlöslich ist, die Äquivalent-Leitfähigkeit konstant, resp. es tritt infolge der Verdünnung der Lösung eine kleine Steigerung ein. Der Punkt, an dem die äquivalente Leitfähigkeit am kleinsten ist, entspricht somit der Neutralisation.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Humussäuresuspension enthielt 0.0042 g organische Trockensubstanz pro Kubikzentimeter. Die Trockensubstanz wurde durch Trocknen des Präparats bis zum konstanten Gewicht und dann durch den Glühverlust bestimmt.

Tabelle 3. Neutralisation der Humussäure.

Die erste Kolonne enthält das zugesetzte Volumen H der Suspension in ccm, die zweite das Totalvolumen T der Flüssigkeit in ccm, die dritte das Volumen v in ccm, mit 10^3 multipliziert, in welchem ein Molekül des Natriumhydroxyds gelöst ist, die vierte die spezifische Leitfähigkeit in rez. Ohm mit 10^4 multipliziert, die fünfte die Äquivalentfähigkeit $A = \kappa \cdot v$. Die Versuche wurden bei 17° ausgeführt.

H	T	$v \times 10^3$	$\kappa \times 10^4$	A
0	100	192.3	9.762	187.7
10	110	211.5	6.995	148.0
20	120	230.8	4.198	96.88
30	130	249.6	2.385	59.63
32	132	253.8	2.142	54.37
34	134	257.7	1.962	50.55
36	136	261.5	1.825	47.74
38	138	265.4	1.721	45.66
40	140	269.3	1.640	44.15
42	142	273.1	1.602	43.76
44	144	276.9	1.584	43.87
46	146	280.8	1.561	43.82
48	148	284.6	1.555	44.25
50	150	288.5	1.552	44.78

¹⁾ s. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen (3. Aufl., Leipzig 1910), S. 494.

Das zur Neutralisation von 100 ccm 0.00520-n. Natronlauge (= $11.95 \cdot 10^{-3}$ g Natrium) erforderliche Volumen der Humussäuresuspension beträgt somit etwa 42 ccm. Dies entspricht einer organischen Trockensubstanzmenge von 0.1764 g, was einem Äquivalentgewicht von etwa 339 entspricht. Dieser Wert muß auf wenigstens 5% als unsicher betrachtet werden. Da die Untersuchungen in chemischer Hinsicht nicht mit bestimmt einheitlichem Material ausgeführt waren, macht der Wert ja keinen anderen Anspruch, als die Größenordnung des Äquivalentgewichts auszudrücken. Durch Fällung einer neutralen Natriumhumatlösung mit Calciumchlorid wurde das unlösliche Calciumhumat dargestellt. Nach gründlichem Auswaschen wurde es analysiert und ergab als Äquivalentgewicht des Humations den Wert 345.

7. Der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit des Natriumhumats und die Basizität der Humussäure.

Einige Versuche wurden auch angestellt, um die Äquivalent-Leitfähigkeit des Natriumhumates bei unendlicher Verdünnung zu bestimmen. Zu diesen Versuchen wurde eine mit Humussäuresuspension neutralisierte Natronlauge mit Leitfähigkeits-Wasser ($\alpha = 1.10^{-6}$) in einer Serie verdünnt und die Leitfähigkeiten bestimmt. Die Schwierigkeiten, eine mäßig konzentrierte, reine und neutrale Natriumhumatlösung herzustellen, machen indessen die Ergebnisse etwas unsicher, weshalb sie hier nicht wiedergegeben werden sollen. Die Serie wurde von $v = 128$ l bis $v = 2048$ l ausgeführt und ergab als Grenzwert der molaren Leitfähigkeit¹⁾ bei 15° $\mathcal{A}_\infty = 83$, während eine zweite Serie bei 17° $\mathcal{A}_\infty = 90$ ergab. Obwohl nicht behauptet werden kann, daß diese Lösungen völlig rein waren, zeigen diese Werte doch, daß sich das Natriumhumat nicht abnorm, sondern analog den anderen organischen Natriumsalzen verhält.

Bekanntlich hat Ostwald²⁾ für die Natriumsalze der Säuren Beziehungen zwischen dem Anwachsen der Äquivalent-Leitfähigkeit beim Verdünnen und ihrer Basizität gefunden, und zwar so, daß bei äquivalenten Natriumsalzlösungen die Zunahme der Leitfähigkeit annähernd proportional der Wertigkeit des Anions ist.

¹⁾ Durch graphische Extrapolation nach Kohlrausch (Z. El. Ch. 13, 333 [1907]) s. Ostwald-Luther, l. c. S. 481.

²⁾ Ph. Ch. 1, 105 [1887]; Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl., II. Bd., 1. T., S. 696 (3. Abdruck, Leipzig 1911).

Empirisch wurde gefunden, daß die Differenz \mathcal{L} der Äquivalent-Leitfähigkeiten für $v = 32$ l und $v = 32 \times 2^5$ l gleich $2n \times 5$ ist, wo n die Wertigkeit des Anions bedeutet.

Es ist mir zwar nicht gelungen, reine Natriumhumat-Lösungen von genügend großer Konzentration zur Bestimmung von \mathcal{L} darzustellen, ein empirischer Vergleich zwischen den Ergebnissen Ostwalds über die Äquivalent-Leitfähigkeiten von Natriumsalzen verschiedener Basizität und meinen Leitfähigkeits-Kurven des Natriumhumats machen es aber sehr wahrscheinlich, daß die Humussäure eine dreibasische Säure ist. Unter Verwendung des früher bestimmten Äquivalentgewichts der Humussäure 339 würde dies das Molekulargewicht 1017, also rund 1000 ergeben.

Über erneute Messungen mit Humussäure verschiedenen Ursprungs im Zusammenhang mit Elementaranalysen hoffe ich später berichten zu können.

8. Die unlösliche Modifikation der Humussäure.

Wird die gereinigte freie Humussäure bei 100° getrocknet, so schwindet die geleeartige Masse stark und geht unter Wasserverlust in eine harte, spröde Substanz über, welche sich leicht zu einem schwarzen, glänzenden Pulver verreiben läßt. Dieses stellt eine Modifikation dar, welche sich mit Wasser nicht in Suspension überführen läßt und auch in Alkalien nicht direkt löslich ist. Durch längere Einwirkung von Alkalien quillt sie jedoch darin auf und geht teilweise in Lösung unter Bildung des braungefärbten Alkaliumats¹⁾. Dieser langsame Übergang der unlöslichen Modifikation in die lösliche wurde durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt.

Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt: 0.1901 g der getrockneten und gepulverten Humussäure wurden zu 200 ccm Wasser gefügt, wobei sie zu Boden sank, und in einem gut verschlossenen Kolben aus Jenaer Glas aufbewahrt. Dann wurden 4 ccm 0.182-n. Ammoniak zugegeben und die Leitfähigkeit von Zeit zu Zeit gemessen.

Mit dem Steigen der Leitfähigkeit infolge Bildung von Ammoniumhumat wird die anfangs farblose Flüssigkeit braun.

Die Resultate finden sich in Tabelle 4 (S. 660) vor. Sie zeigen, daß die Umwandlung nur sehr langsam verläuft und sich auch nach 46 Tagen keineswegs vollzogen hat, was sich beim Vergleich der aus Tabelle 2 entnommenen Werte der Leitfähigkeit bei totaler Neutralisation des Ammoniaks ergibt.

¹⁾ Vergl. Berthelot und André, l. c.

Tabelle 4.

Übergang der unlöslichen Modifikation der Humussäure
in Ammonium-humat.

Zu 200 ccm Wasser wurden 0.1901 g Säure und 4 ccm 0.182-n. NH_4OH
zugesetzt.

Zeit nach Zusatz von NH_3	Leitfähigkeit K.10 in rez. Ohm	Bemerkungen
0 Stunden	63.32×10^{-6}	Die Lösung farblos
16 »	68.82×10^{-6}	» » schwach gelb
40 »	75.23×10^{-6}	» » deutlich gelb
150 »	95.41×10^{-6}	» » braungelb
200 »	99.01×10^{-6}	» » dunkelbraun
12 Tagen	107.64×10^{-6}	» » »
15 »	113.46×10^{-6}	» » schwarzbraun, undurchsichtig
28 »	131.19×10^{-6}	» » »
45 »	149.93×10^{-6}	» » »
Nach völliger Neutrali- sation des Ammoniaks	216.4×10^{-6})	

Zusammenfassung.

1. Es wurden die verschiedenen Ansichten über die Natur der Humussäure kurz besprochen.

2. Die Gründe gegen die Auffassung, daß die Einwirkung von Alkalien auf die Humussäure als eine Peptisation zu betrachten ist, und die nicht-kolloide Natur der Alkalihumate wurden erwähnt.

3. Die Darstellung einer von Kolloiden freien Ammoniumhumatlösung, sowie die Zubereitung einer von Salzen freien Suspension der Humussäure wurden besprochen.

4. Es wurde durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen, daß die Einwirkung von NH_4OH auf die Humussäure als eine wirkliche Salzbildung zu betrachten ist.

5. Es wurde die Neutralisation von Natronlauge durch Humussäure mittels Leitfähigkeitsbestimmungen verfolgt und das Äquivalentgewicht der Humussäure annähernd auf 339 bestimmt.

6. Die Leitfähigkeitsmessungen von Natriumhumat beim Verdünnen machen es wahrscheinlich, daß die Humussäure eine dreibasische Säure ist.

7. Der Übergang einer in Alkalien unlöslichen, durch Trocknen entstandenen Modifikation der Humussäure in die gewöhnliche unter längerer Einwirkung von Ammoniak wurde studiert.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Januar 1912.

) Aus Tabelle 2 entnommen.