

Weitere Beiträge zur Herstellung stickstoffreicher Humusdünger aus schweizerischen Torfen

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

J. E. RUCKSTUHL

aus Winterthur

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



ZÜRICH 1938

Diss.-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

Leer - Vide - Empty

MEINER LIEBEN MUTTER

Leer - Vide - Empty

Herrn Prof. Dr. A. GUYER,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, bin ich für seine wertvollen Ratschläge und für das mir von ihm stets entgegengebrachte Interesse zu bleibendem Dank verpflichtet.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	9
B. Allgemeiner Teil	12
1. Allgemeine Zusammensetzung von Torf	12
2. Bitumen	13
3. Huminsäuren	14
4. Torfasche	16
5. Vorkommen von Stickstoff im Torf	17
6. Anlagerung von Stickstoff	18
a) Behandlung mit Säuren, Chlor und Ammoniak	18
b) Behandlung mit Stickoxyden	20
c) Behandlung mit Stickoxyden und Ammoniak	22
7. Behandlung des Schwelrückstandes mit Stickoxyden und Ammoniak	24
C. Spezieller Teil	26
1. Analyse des angewandten Torfes	26
2. Behandlung von Torf mit Säuren und Ammoniak	27
3. Behandlung von Torf mit Chlor und Ammoniak	29
4. Behandlung von Torf mit Stickoxyden	31
a) Untersuchung der Reaktion	31
b) Adsorption von Stickoxyden	37
c) Untersuchung des Reaktionsproduktes	39
5. Behandlung von Torf mit Stickoxyden und Ammoniak	40
a) Untersuchung der Reaktion. Apparatives	40
b) Adsorption von Ammoniak	43
c) Untersuchung der Reaktionsprodukte	44
d) Extraktion mit Wasser	47
e) Extraktionsgeschwindigkeit	50
f) Elementarzusammensetzung des löslichen und des unlöslichen Teils	52
g) Wiederholte Behandlung des unlöslichen Teils mit Stickoxyden und Ammoniak	53
h) Verschmelzung des Unlöslichen	55
6. Behandlung des Schwelrückstandes mit Stickoxyden und Ammoniak	55
D. Anhang (Analysenmethoden)	57
E. Zusammenfassung	59

Leer - Vide - Empty

Einleitung

Torf, ein an vielen Orten vorkommendes, organogenes Mineral, dient dem Menschen schon sehr lange Zeit als Brennstoff. Er ist jedoch als solcher ein sehr unedles Produkt, benötigt doch seine künstliche Trocknung größere Energien, als seine Verbrennung ergibt. Man hilft sich dadurch, daß man den Torf durch langes Lagern an Luft und Sonne trocknen läßt und so ein brennbares Produkt von ca. 12 % Wassergehalt erhält. In neuerer Zeit wird auf die verschiedenste Weise versucht, die Entwässerung der Torfe rasch und billig zu gestalten. Das Problem ist jedoch bis heute noch nicht restlos gelöst.

In neuerer Zeit ist die Frage der Torfverwertung sehr aktuell geworden. Neben Verbesserungen seiner Verwendung als Heizstoff durch Bau geeigneter Öfen und Feuerungen oder durch Brikettierung wird heute großes Augenmerk auf die Torfverkohlung gelegt. Neben einem wertvollen Koks, der als veredelter Brennstoff oder zur Gewinnung von Aktivkohle dienen kann, werden wichtige Nebenprodukte, die denen der Braunkohlenschwelerei ähnlich sind, erhalten. Ferner hat auch die Torfvergasung in neuester Zeit große Bedeutung erlangt.

Die kolloidalen Eigenschaften des Torfes und seine starke Adsorptionsfähigkeit werden für die verschiedensten Zwecke technisch ausgenutzt, z. B. zur Abwasserreinigung, zur Emulgierung von Asphalt und Bitumen in der Straßenbautechnik usw.

Gewisse Torfe, die reich an Polysacchariden sind, eignen sich zur Alkoholgewinnung durch Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure und Vergärung.

Zerkleinerter, lufttrockener Torf, Torfmull (Torfstreu) ist als Stallstreumittel durch sein großes Wasseraufsaugevermögen und seine Fähigkeit der Ammoniakbindung und Konservierung der Stickstoffverbindungen der Jauche dem Stroh überlegen. Die größte Bedeutung hat Torfmull jedoch als Bodenverbesserungsmittel in

Gärtnerei, Gemüsebau, Weinbau usw. Er wirkt dabei in verschiedener Hinsicht, durch Auflockerung des Bodens, durch seine hohe Wasserhaltekräft, durch Anreicherung von Humus und durch Verbesserung der Aufnahmefähigkeit der Pflanzen für künstliche Düngemittel¹⁾. Torfmull eignet sich auch sehr gut zur Verpackung und Frischhaltung von Früchten.

Seit einigen Jahren ist die Frage der organischen Düngung sehr aktuell geworden. Dabei bildet neben Braunkohle, Laub und Stroh, sowie den verschiedensten organischen Abfällen (Celluloseindustrie, Zuckerindustrie usw.) Torf eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien. Torf kann entweder mit anorganischen Düngern vermischt oder durch verschiedenartige Behandlung in seiner Düngewirkung verbessert werden. Er korrigiert dabei die physikalischen Eigenschaften zu schwerer oder zu leichter Böden, seine kolloide Beschaffenheit verbessert die Regelung des Wassergehaltes und der Sonnenwärme²⁾, er verhindert die Verarmung des Bodens an Humussubstanzen, hervorgerufen durch die oxydierende Tätigkeit gewisser Bakterien, seine Huminsäuren beeinflussen die Durchlässigkeit der Pflanzenmembran für Nährstoffe³⁾ und seine adsorptiven Eigenschaften beheben Salzsäden, die durch zu hoch bemessene Düngergaben im Boden entstehen können⁴⁾. Einzelne Autoren erwähnen allerdings auch schädigende Wirkungen der reinen Humusdüngung (Säure- und Reduktionswirkung, geringe Benetzbarkeit), die jedoch durch Behandlung mit Ammoniak behoben werden können⁵⁾.

*Makrinoff*⁶⁾ erklärt die günstige Wirkung des Torfes als Düngemittel mit einer Erhöhung der fermentativen Eigenschaften. Sphagnumtorf bindet sowohl bei aerober wie auch bei anaerober

¹⁾ *Lieske*, Brennstoffchemie **12**, 426 (1931); Kolloid-Z. **62**, 234 (1934).

²⁾ *Kissel*, Trans. Fuel Conf., London **1**, 80 (1928); Chim. et Ind. **29** (Sondernummer), 6; *Lemmermann*, Z. f. Pflanzenern., Düngg. und Bodenkunde **A 30**, 1 (1933).

³⁾ *Lieske*, Brennstoffchemie **12**, 426 (1931); Koll.-Z. **62**, 234 (1933).

⁴⁾ *v. Strünck*, Z. f. Pflanzenern., Düngg. und Bodenkunde **A 29**, 117.

⁵⁾ *Lieske*, Brennstoffchemie **12**, 426 (1931); Koll.-Z. **62**, 234 (1933); *Köhn*, Z. f. angew. Ch. **45**, 281 (1932).

⁶⁾ Z. Bakteriöl., Parasitenk. u. Inf.-Krankheiten Abt. **II 89**, 201 (1933).

Kultur Luftstickstoff. Er nimmt an, daß zwischen Cellulose zersetzenden und Stickstoff oxydierenden Bakterien im Torf eine Symbiose besteht. *Lieske und Winter*⁷⁾ stellen ebenfalls fest, daß Huminsubstanzen die Stickstoffbindung durch *Azotobacter* fördern und die Denitrifikation hemmen. Sie nehmen eine katalytische Stickstoffanlagerung im Boden an, indem Braunkohle im Boden Luftstickstoff in einer unbekanntem Form bindet. *Henke*⁸⁾ erklärt als Hauptwert der organischen Düngung die Erhöhung der Wasserkapazität des Bodens und die günstigere Wasserregulierung. *Prossorowskaja*⁹⁾ untersuchte den Einfluß der Huminsäure und ihrer Derivate auf die Aufnahmefähigkeit von Stickstoff, Phosphorsäure, Kalium und Eisen durch die Pflanzen und gelangte zu dem Resultat, daß die stimulierende Wirkung der organischen Substanz positive Wirkung auf das Pflanzenwachstum und damit auf Nährstoffaufnahme und Verwertungsfaktor hat. Nach der Huminsäuredüngung enthält die Pflanze stets mehr Stickstoff, Phosphor und Kalium.

Aus allen diesen Untersuchungen ergibt sich, daß heute die Meinungen über die organische Humusdüngung, wenn auch noch geteilt, so doch immer mehr zur Annahme einer günstigen Wirkung auf die Pflanze hinneigen. Natürlich wird die Wirkung vor allem von der Bodenbeschaffenheit abhängen, d. h. es werden vor allem Böden, welche arm an organischen Stoffen, oder solche, die extrem schwer sind, von einer Humusdüngung profitieren. Die Frage, wie die Wirkung der organischen Düngung ist, d. h. in welcher Hinsicht sie sich am günstigsten auswirkt, ist noch umstritten und hängt natürlich hauptsächlich davon ab, welche Mängel der Boden aufweist. Ziemlich anerkannt ist hingegen heute der Wert der Düngung mit vorbehandelten, vor allem mit stickstoffreichen Humusdüngemitteln.

7) *Brennstoffchemie* 16, 25 (1935).

8) *Braunkohle* 34, 129, 150.

9) *People Commissar. Heavy Ind. USSR. Trans. Sci. Inst. Fertilizers Insectofungicides* Nr. 121, 143 (1936).

B. Allgemeiner Teil

1. Allgemeine Zusammensetzung des Torfes

Die Chemie betrachtet heute Torf als eine Zwischenstufe zwischen Holz und Kohle. Er kann auch als Kohle, die sich noch im Stadium ihrer Bildung aus Pflanzenorganismen befindet, aufgefaßt werden. Während bei Braun- und Steinkohle der Verwandlungsprozeß der organischen Pflanzensubstanz schon abgeschlossen, die Inkohlung schon fortgeschritten ist, kann man im Torf noch alle Stadien der Umwandlung von der lebenden Pflanze über Torf bis gegen das Gebiet der Braunkohle beobachten. Neben nur schwach zersetzten Formelementen von Pflanzen trifft man auf Huminsäuren und andere Produkte einer weitgehenden Zersetzung. Diese Zersetzung nimmt mit der Tiefe der Lagerung zu; von Meter zu Meter einer Torfschicht wird also ihr Charakter wechseln. Daß sich verschiedene Torflager auf Grund ihrer verschiedenen Entstehungsbedingungen stark von einander unterscheiden, ist verständlich. Eine Definition des Begriffes „Torf“ wird deshalb sehr weit gefaßt werden müssen. *Stadnikoff*¹⁾ gibt folgende Definition: „Torf ist ein Konglomerat von Bitumina, Huminsäuren, deren Salzen, verschiedenen andern Produkten der Zersetzung des organischen Materials bei Luftabschluß und noch nicht zersetzten Formelementen der Pflanzen (Blätter, Zweige, Wurzeln).“

Diese Definition zeigt deutlich, mit welcher Mannigfaltigkeit von organischen Verbindungen man zu rechnen hat. Alle Analysenwerte von Torf und Torfprodukten sind deshalb nicht als absolute, sondern als Durchschnittswerte aufzufassen. Ebenso werden alle Reaktionen irgendwelcher Verbindungen mit Torfsubstanzen nie einheitlich, sondern stets sehr mannigfaltig sein, indem nicht nur ein bestimmter Torfbestandteil reagieren wird, sondern sich stets deren verschiedene an der Reaktion beteiligen werden.

¹⁾ *Stadnikoff*, Neuere Torfchemie, Dresden 1930.

Der Übergang von der Holzsubstanz zur Kohle ist durch eine Zunahme des Kohlenstoff- und eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes gekennzeichnet. Dieser Übergang läßt sich auch in Bezug auf die Lagertiefe feststellen. Als mittlere Analysenwerte der Trockensubstanz von Torf kommen ungefähr folgende in Frage:

0 — 40 % Asche	0,1— 3 % Stickstoff
52 — 62 % Kohlenstoff	30 — 38 % Sauerstoff
4 — 6 % Wasserstoff	0 — 2 % Schwefel

Frisch gestochener Torf kann bis 98 % Wasser enthalten, luft-trockener hat ca. 10—40 %.

Die Trockensubstanz läßt sich auf Grund ihrer Löslichkeiten in folgende Gruppen aufteilen:

Bitumina,
Huminsäuren und deren Salze,
andere organische Säuren und deren Salze,
Cellulose,
Lignin,
Asche.

2. Bitumen

Unter Bitumina versteht man die in organischen Lösungsmitteln löslichen Verbindungen. Die Bitumina sind entstanden aus Wachsen, Harzen und Fetten der torfbildenden Pflanzenüberreste. Nach *Stadnikoff* erleiden im Torfmoor außer Lignin, Fetten, Wachsen und Harzen alle in den abgestandenen Organismen enthaltenen Stoffe einen Zersetzungsprozeß, der zu Gasen und wasserlöslichen Substanzen führt, welche fortgewaschen werden. Lignin geht größtenteils in Huminsäuren über, aus den Fetten entstehen durch Hydrolyse Säuren, lediglich die Harze und Wachse bleiben lange Zeit unverändert. So steigt natürlich durch das Fortschreiten des Zersetzungsprozesses der Prozentgehalt an Wachsen, Harzen und Fettsäuren stetig. Auf diese Weise ist es erklärlich, daß der prozentuale Gehalt an Bitumina im Torf (je nach Extraktionsmittel und Extraktionsbedingungen wurden aus Torfen bis 30 % Bitumen extrahiert) viel größer ist als derjenige an Wachsen, Fetten und Harzen in den ursprünglichen Pflanzen.

Genauere Untersuchungen der Bitumina, die erst in neuerer Zeit vorgenommen wurden, ergaben eine Isolierung einzelner Bestandteile, z. B. von Montanwachs, Chlorophyll, Xanthophyll, Carotin²⁾, Phytosterinen, hauptsächlich Derivaten des Betulins³⁾. *Holde* fand⁴⁾, daß es sich durchwegs um Säuren mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen handle, hauptsächlich um die Montan- und die Carboacerinsäure. *Tropsch* und *Stadler*⁵⁾ wiesen ebenfalls das Vorkommen dieser beiden Säuren nach, fanden jedoch darin eine ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen, nämlich die Formeln $C_{27}H_{54}O_2$ für Montansäure und $C_{29}H_{58}O_2$ für Carboacerinsäure.

3. Huminsäuren

Von den wenig zersetzten Pflanzenteilen im Torf läßt sich eine braune strukturlose Masse unterscheiden, die größtenteils wasserunlöslich ist. Diese Substanzen bezeichnet man als Huminstoffe. *Stadnikoff* definiert sie folgendermaßen:

„Huminstoffe stellen amorphe, hell- bis dunkelbraun gefärbte Bildungen mit einer ungeklärten Struktur dar, welche in der Natur bei der Zersetzung des Pflanzenmaterials entstanden sind, in Benzol unlöslich sind und eine deutlich ausgeprägte Verwandtschaft mit dem Wasser, in welchem sie sich lösen oder zumindest stark aufquellen, zu erkennen geben.“

*Sven Odén*⁶⁾ unterscheidet:

Huminsäuren: Wasserstoffionenabspaltung, mit starken Basen Salzbildung.

Fulvosäuren: wasserlöslich, saure Reaktion, kommen in der Natur in geringen Mengen vor.

Humussäure (Hymatomelansäure): in Wasser unlöslich, nur dispergierbar, keine Reaktion auf Lakmus, löslich in wässriger Ammoniaklösung, Ätzalkalien und Alkalicarbonaten.

Humin (Humuskohle): unlöslich in Ätzalkalien.

²⁾ *Johnson* und *Thiessen*, *Fuel Sci. Pract.* **13**, 44 (1934).

³⁾ *Münch*, *Brennstoffchemie* **15**, 193 (1934).

⁴⁾ *Brennstoffchemie* **10**, 101 (1929); **11**, 128 (1930).

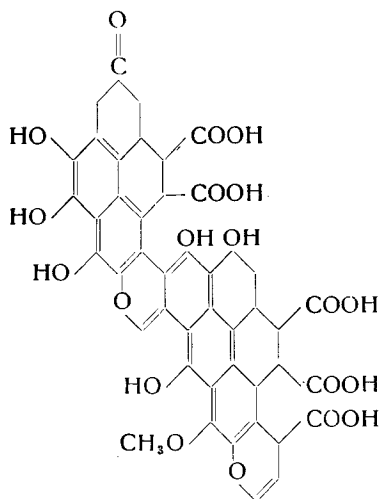
⁵⁾ *Brennstoffchemie* **15**, 201 (1934).

⁶⁾ *Kolloidchem. Beih.* **11**, 105 (1919).

Diese Begriffe sind jedoch in der Literatur nicht überall auseinandergehalten, meist wird der Ausdruck „Huminsäuren“ als Sammelbegriff für alle Huminstoffe, welche saure Eigenschaften aufweisen, angewandt.

Die Hauptmasse der Huminsäuren des Torfes wird durch die Humussäure gebildet.

Die Konstitution der reinen Humussäure ist noch nicht restlos geklärt. Bis vor einiger Zeit war sogar die Frage noch sehr umstritten, ob es sich bei den im Torf gefundenen Huminsäuren um echte Säuren im chemischen Sinne handle, oder ob der „saure Charakter“ dieser Körper nur auf kolloidchemische Adsorptionserscheinungen zurückzuführen sei. Heute wird fast allgemein die erstere Auffassung als die richtige anerkannt. *Furrer*⁷⁾ hat die diesbezügliche Literatur zusammengefaßt⁸⁾. *Fuchs* und Mitarbeiter⁹⁾ gelangten nach langen Untersuchungen zu folgender Formulierung des Humussäuremoleküls:



⁷⁾ Dissertation E. T. H. Zürich 1936.

⁸⁾ Es sei hier nur auf die Arbeiten von *Tacke, Baumann, Gully, Stremme, Odén, Süchting, Marcusson, Jonas, Skene, Stuart, Ostwald, Rödiger, Stadnikoff, Heimann, Mukherjee, Eller, Burian, Fuchs, Lindberg, Clason, Leopold, Stengel, Horn, Daur, Heathcote, Wheeler, Schrader* u. a. verwiesen.

⁹⁾ *Brennstoffchemie* 12, 266 (1931).

Heathcote und *Wheeler*¹⁰⁾ dagegen fanden, daß das Humus-säuremolekül aus Sechsringen bestehe, die durch Pyrrol- oder Furanringe zusammengekettet sind. An diesem Gerüst sind Carboxyl-, Phenol-, Methoxy- und Carbonylgruppen befestigt.

Diese beiden Beispiele zeigen, daß die Meinungen über die Konstitution der Humussäuren heute noch auseinandergehen. Es mag dies teilweise darin begründet sein, daß im Torf eben alle möglichen Übergangsstadien von den verschiedenen Pflanzenorganismen zur Kohle vorliegen, wobei sich die Struktur mit fortschreitender Inkohlung fortwährend ändert. *Bone* und Mitarbeiter¹¹⁾ stellten fest, daß sich die Benzolstruktur der Humuskohlen in der Lignin - Torf - Kohle - Folge erst mit fortschreitender Inkohlung herausbilde. Im Torf fanden sie erst ca. 10—25 % des Kohlenstoffs in Benzolstruktur.

4. Torfasche

Beim Glühen an der Luft hinterläßt die Torfsubstanz Asche. Der Gehalt an Asche schwankt innerhalb sehr großer Grenzen. Er ist einerseits abhängig vom Aschengehalt der torfbildenden Pflanzen, andererseits spielen jedoch auch sekundäre Einflüsse eine große Rolle. Durch Wind können Sand- oder Lehmteilchen den Torfmooren zugeweht werden. Auch durch Wasser kann sekundäre Asche angeschwemmt werden. Eine große Rolle spielen die im Wasser gelösten Salze. Sie können mit den Huminsäuren unter Bildung von Salzen reagieren. Bei dem durchschnittlich großen Kalkgehalt des Wassers im schweizerischen Mittelland ist es erklärlich, daß die Asche der schweizerischen Torfe sehr calciumreich ist. (Bei dem vorliegenden Torf aus Muri wurden z. B. 44 % der Asche als CaO, welches sich bei der Veraschung aus CaCO₃ bildete, gefunden.) Die Asche des Torfes hat insofern eine Bedeutung, als sie sich an verschiedenen Umsetzungen der Torfsubstanz beteiligen kann, sei es infolge der Fähigkeit der Humate, mit alkalischen

¹⁰⁾ J. Chem. Soc., London, 1932, 2839.

¹¹⁾ *Bone, Parsons, Sapiro* und *Groocock*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, No. 895, 148, 492/522 (1935) (Ref.: Brennstoffchemie 16, 249 (1935)).

Salzen zu reagieren, sei es, daß einzelne Aschenbestandteile gewisse Prozesse katalytisch beeinflussen. So wirkt z. B. Eisenoxyd auf Oxydationsprozesse der organischen Torfmasse beschleunigend ein.

5. Vorkommen von Stickstoff im Torf

Beim Bestreben, stickstoffreiche Humusdünger aus Torfen herzustellen, wird natürlich auch der bereits im Torf vorhandene Stickstoff beachtet werden müssen. Er wird zwar meist in unlöslicher Form vorliegen. Es gelingt jedoch, wie später ausgeführt werden wird, durch geeignete Reaktionen einen Teil dieses Stickstoffs in wasserlösliche Form überzuführen.

Die Art des Vorkommens von Stickstoff im Torf ist, entsprechend seinem Vorkommen in Pflanzenorganismen, sehr mannigfaltig. *Holson* und *Page*¹²⁾ fanden die Hälfte des Stickstoffs im Torf in Form von Polypeptiden und Eiweißstoffen. Auch *Odén*¹³⁾ isolierte verschiedene Eiweißstoffe und *Beet*¹⁴⁾ wies NH_2 - und NH -Gruppen nach, welche zum größten Teil in Form von Eiweißkörpern vorlagen. *Waksman* und *Iyer*¹⁵⁾ stellten fest, daß im Torf Proteine in komplexer Bindung mit Lignin vorkommen. Im Torfteer fanden *Keppeler* und *Hofmann*¹⁶⁾ die Hauptmenge der Basen als tertiäre N-Verbindungen. Durch Hydrolyse oder fermentativen Abbau von Proteinen wäre die Entstehung von Aminocarbonsäuren möglich. In Torfen von teilweise tierischem Ursprung liegen beträchtliche Mengen Stickstoff in Form von Chitin vor¹⁶⁾ 17). Pyrrol-derivate wurden verschiedentlich in Huminsäuren nachgewiesen¹⁸⁾ 19). Sie kommen vor als Eiweiß- oder Alkaloidbestandteile. *Johnson* und *Thiessen*²⁰⁾ fanden Chlorophyll und Xanthophyll. Als

¹²⁾ J. agr. Sci. 22, 497.

¹³⁾ Brennstoffchemie 7, 73 (1926).

¹⁴⁾ Fuel 11, 196 (1932).

¹⁵⁾ Soil Sci. 34, 43.

¹⁶⁾ Brennstoffchemie 14, 41 (1933).

¹⁷⁾ *Zwieg* und *Kossendey*, Brennstoffchemie 15, 69 (1934).

¹⁸⁾ *Heathcote* und *Wheeler*, J. Chem. Soc., London 1932, 2839.

¹⁹⁾ *Marcusson*, B. 58, 869 (1925).

²⁰⁾ Fuel Sci. Pract. 13, 44 (1934).

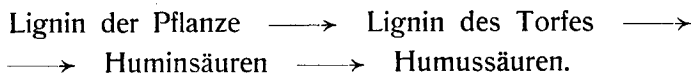
Pflanzen- und Eiweißbestandteile kommen wahrscheinlich auch Indolderivate im Torf vor. Im Torfteer wurden Pyridin- und Chinolinderivate ²¹⁾ nachgewiesen. *Heathcote* und *Wheeler* ²²⁾ fanden in Huminsäuren nucleinartige Verbindungen.

Dies dürften wohl die wichtigsten Stickstoffvorkommen in Torfen sein. Vereinzelt mögen vielleicht noch andere Formen vorkommen. Auch hier werden sich die Verhältnisse von Fall zu Fall ändern, d. h. je nach dem torfbildenden Pflanzen-, bzw. Tiermaterial und je nach den geologischen und klimatischen Bildungsbedingungen werden einmal die einen Gruppen von Stickstoffverbindungen, ein anderes Mal die anderen überwiegen. Auch der Gesamtstickstoffgehalt schwankt stark. Neben fast stickstofffreien Torfen trifft man solche mit bis 3 % Stickstoff. Allgemein ist zu beobachten, daß mit zunehmender Vertorfung der Stickstoffgehalt steigt, was hauptsächlich auf eine Anreicherung von Chitinsubstanzen zurückzuführen ist, welche sich im Gegensatz zu den Pflanzenüberresten nicht zersetzen.

6. Anlagerung von Stickstoff

a) Behandlung mit Säuren, Chlor und Ammoniak.

Da Torf ein Gemisch der verschiedensten organischen Verbindungen darstellt, kann man nicht mit einheitlichen Reaktionen rechnen, denn bei der Einwirkung von Reagentien werden stets die verschiedensten Umsetzungen nebeneinander verlaufen. Die mengenmäßig wichtigsten Anteile des Torfes, Bitumen, Huminsäuren und andere organische Säuren sind zugleich auch die reaktionsfähigsten Verbindungen. Aber gerade diese sind die heterogensten und in ihrer Zusammensetzung unbekanntesten Gruppen. Die Konstitution der reinen Huminsäure ist noch nicht restlos geklärt. Dabei ist zu bedenken, daß im Torf nicht ein einheitliches Produkt vorliegt, sondern alle möglichen Zwischenprodukte der Umwandlung:



²¹⁾ *Keppeler* und *Hofmann*, *Brennstoffchemie* 14, 41 (1933).

²²⁾ *J. Chem. Soc., London*, 1932, 2839.

Eine weitere, beträchtliche Schwierigkeit stellt der Umstand dar, daß die Zusammensetzung der Torfe je nach ihrer Herkunft außerordentlich schwankt. Diese Schwankungen sind durch verschiedene Faktoren bedingt: Alter, Natur des vertorften Pflanzmaterials, Lagerstätte, Lagertiefe, Klima, etc. Selbst Torfproben von demselben Stich ergeben oft bedeutende Unterschiede in den Analysenwerten.

Diese große Mannigfaltigkeit der Anteile bekannter und zum größten Teile unbekannter Konstitution läßt nur schwer Schlüsse auf den Verlauf einer Reaktion zu. Es ist auch nicht wahrscheinlich, daß die Reaktion nur in einer Richtung geht, sondern meistens wirkt das Reaktionsmittel auf verschiedene Gruppen verschieden ein. Es kann daher nur sehr allgemein auf den Reaktionsverlauf geschlossen werden.

Die Behandlung von Torf mit verschiedenen Säuren von verschiedener Konzentration (Salzsäure verd. und conc., Salpetersäure, Schwefelsäure verd. und conc., Mischsäure aus Salpeter- und Schwefelsäure, Phosphorsäure verd. und conc.) ergibt ein ungefähres Bild, in welcher Weise Torf behandelt werden muß, um ihn reaktionsfähig und zur Stickstoffaufnahme geeignet zu erhalten.

Die Einwirkung der verschiedenen Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, auf die Torfsubstanz ist nur gering. Es können einzelne Torfanteile herausgelöst werden. Ein kleiner Teil des Reaktionsmittels wird adsorptiv gebunden. Bei der nachfolgenden Ammoniakierung werden die zurückgebliebene Säure und zum Teil auch die sauren Huminanteile neutralisiert und ferner wird etwas Ammoniak adsorbiert. Auf diese Weise läßt sich wohl eine geringe Stickstoffanlagerung erzielen, sie ist jedoch nicht wesentlich größer als diejenige bei der Ammoniakierung von unbehandeltem Torf.

Die Ammoniakierung nach einer Vorbehandlung mit Salpetersäure vermag größere Mengen Stickstoff zu binden, und zwar sowohl als Ammoniak- und Nitratstickstoff, wie auch in organischer Form. Es wird auch eine große Löslichkeitssteigerung erreicht. Die Einwirkung der Salpetersäure ist vor allem oxydativ, auf gewisse Anteile kann sie jedoch auch nitrierend wirken. Die Reaktion wurde genauer bei der Behandlung von Torf mit Stickoxyden untersucht (s. d.).

Ebenfalls eine Oxydationswirkung wurde bei der Behandlung von Torf mit gasförmigem Chlor festgestellt. Sie wirkte sich jedoch nicht so günstig aus wie diejenige mit Salpetersäure. Allerdings lassen sich auch hier größere Mengen Stickstoff anlagern, es zeigt sich jedoch, daß lediglich Ammonchlorid gebildet wird, entstanden durch die Reaktion des Ammoniaks mit dem adsorbierten Chlor und dem Wasser des Torfes. Auch ein „Aufschluß“, eine Löslichkeitssteigerung der organischen Substanz, wie er bei der Salpetersäurebehandlung erreicht wurde, liegt hier nicht vor.

b) Behandlung mit Stickoxyden.

Bei der Einwirkung von Stickoxyden auf Torf sind vor allem zwei Vorgänge zu unterscheiden:

1. Oxydation,
2. Stickstoffeinführung.

Die Oxydation wirkt sich in erster Linie in der Bildung von OH- und COOH-Gruppen aus. Durch energische Bedingungen wird eine Aufspaltung gewisser Anteile, ein oxydativer Abbau erreicht. So lassen sich z. B. die Huminsäuren durch Oxydation weitgehend in Kohlensäure, Wasser und einfachere Säuren überführen²³⁾. Durch energischen oxydativen Abbau mit Salpetersäure wurden als Endprodukte Benzolcarbonsäuren und Nitrophenole erhalten²⁴⁾. Es wurde auch behauptet, daß der Angriff von Salpetersäure nur oxydativer Natur sei²⁵⁾. Dabei wurden Huminsäuren erhalten, welche durch einen geringeren Gehalt an Hydroxylsauerstoff gegenüber Carboxylsauerstoff charakterisiert waren. Neben diesen Huminsäuren wurden lösliche Säuren vom Molekulargewicht 120—140 erhalten. Benzolpentacarbonsäure und Mellithsäure konnten identifiziert werden. *Kreulen*²⁶⁾ bestimmte direkt den Inkohlungsgrad von Kohlen nach der Aktivität der Reaktion:



Diese Oxydation läßt sich jedoch nicht nur bei extremen Reaktions-

²³⁾ *Arnold, Lowy und Thiessen, Fuel Sci. Pract.* **14**, 107 (1935).

²⁴⁾ *Fuchs und Stengel, A.* **478**, 267 (1930).

²⁵⁾ *Jüttner, Smith und Howard, J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2322 (1935).

²⁶⁾ *Brennstoffchemie* **15**, 11 (1934).

bedingungen nachweisen, sondern die Berührung mit Sauerstoff bewirkt schon eine Autoxydation. *Winzer*²⁷⁾ leitete z. B. durch eine Aufschlammung von Braunkohle in wässrigem Ammoniak zwei Wochen lang Sauerstoff und stellte eine Bildung von Carboxyl- und Phenolgruppen fest, die durch das Ammoniak neutralisiert wurden.

Es ist somit anzunehmen, daß durch die Behandlung von Torf mit Stickoxyden die Zahl der OH-Gruppen steigt, sowohl im Sinne der Bildung von Huminsäuren aus Humusstoffen, wie auch im Sinne eines oxydativen Abbaus hochmolekularer Verbindungen zu niedrigeren Säuren und Phenolen. Damit erklärt sich teilweise der Farbumschlag von dunkelbraun in ein helles Braun und die Steigerung der Wasserlöslichkeit auf ca. 45 %. Die Lösung des oxydierten Torfes ist allerdings zum Teil kolloidal. Auf Zusatz von Alkali wird sie klar und dunkelbraun, d. h., die gebildeten Carbonsäuren und Phenole sind teilweise nur kolloidal löslich. Ihre Natriumsalze dagegen lösen sich in Wasser vollkommen.

Die Stickstoffaufnahme wurde ursprünglich als Nitrifizierung aufgefaßt. Es ist auch wahrscheinlich, daß gewisse Bitumenanteile nitriert werden. Huminsäuren dagegen lassen sich nicht nitrieren²⁸⁾. Es können sich Oxoniumverbindungen bilden. Wahrscheinlich ist die Bindung als Nitrosogruppe. *Fuchs*²⁹⁾ nimmt an, daß der Stickstoff als Oximgruppe vorliegt. Eine solche Gruppe kann durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ der Methylketone entstehen und zur Bildung eines Isonitrosoketons führen. Die Reaktionsprodukte wurden identifiziert als Nitrosoderivate einer Oxy-oxo-carbonsäure (Molekulargewicht ca. 1300)³⁰⁾.

Außer der oxydierenden Wirkung der Stickoxyde und der Anlagerung von Stickstoff in chemischer Bindung wurden beträchtliche Mengen von Stickstoff durch Adsorption am Torf fixiert.

Eventuell kommt auch eine Stickstoffaufnahme gewisser Aschenbestandteile in Betracht.

²⁷⁾ Brennstoffchemie 16, 169 (1935).

²⁸⁾ *Arnold, Lowy und Thiessen*, Fuel Sci. Pract. 14, 107 (1935).

²⁹⁾ Brennstoffchemie 9, 178 (1928).

³⁰⁾ *Fuchs und Stengel*, A. 478, 267 (1930).

c) Behandlung mit Stickoxyden und Ammoniak.

Die Möglichkeiten der Reaktion des Ammoniaks mit der mit Stickoxyden behandelten Torfsubstanz sind noch mannigfaltiger als diejenigen der Reaktion von unbehandeltem Torf mit Stickoxyden. Haben wir doch hier als Ausgangsmaterial nicht mehr Torf, also ein Gemisch von zum größten Teil hochmolekularen, organischen Verbindungen, vermischt mit etwas anorganischer Asche, sondern es liegt nun ein viel heterogeneres Gemisch vor. Ein Teil der ursprünglichen hochmolekularen Verbindungen wird noch unverändert vorliegen, es finden sich aber daneben noch alle möglichen Oxydations- und Spaltprodukte. Selbst bei der Behandlung mit Ammoniak sind noch Umwandlungen möglich. Es ist deshalb verständlich, daß es auch hier nur ganz schematisch gelingen wird, die wahrscheinlichsten Reaktionen des Ammoniaks zu klassifizieren.

Die Bindung des Ammoniaks an die mit Stickoxyden vorbehandelte Substanz ist auf folgenden Wegen möglich und wahrscheinlich:

1. Bindung des Ammoniaks an die adsorbierten Stickoxyde unter Bildung von Ammonnitrit und Ammonnitrat.

2. Bindung an saure Aschenbestandteile.

3. Bindung an Reste von Säuren mit niedrigem Molekulargewicht, die bei der Stickoxydbehandlung entstanden sind oder erst jetzt gebildet werden; z. B. Bindung an Kohlensäure unter Bildung von Ammoncarbonat, -bicarbonat, -carbaminat und Harnstoff. Bei der Lagerung ammoniakierter Torfe soll sich die Harnstoffbildung fortsetzen³¹⁾. In nur ammoniakierten Torfen wurden bis 15,5% des Gesamtstickstoffs als Harnstoff-Stickstoff gefunden³²⁾. Der Mechanismus der Harnstoffbildung wird so erklärt, daß eine Decarboxylierung der Ammonsalze, die sich bei der Absättigung der sauren Anteile des Torfes gebildet haben, eintritt, und daß sich aus der freigewordenen Kohlensäure mit überschüssigem Ammoniak Harnstoff bildet, wobei gewisse Torfanteile eine Art kata-

³¹⁾ Davis, Scholl und Miller, Ind. Eng. Chem. 27, 69 (1935).

³²⁾ Pink, Howard und Hilpert, Ind. Eng. Chem. 27, 440 (1935).

lytischer Wirkung ausüben³³⁾. Als Zwischenprodukt wurde Ammoncarbaminat nachgewiesen.

4. Bindung an hochmolekulare organische Säuren, z. B. Huminsäuren, zum entsprechenden Ammonsalz. Die Zahl der sauren Gruppen der Humussubstanzen ist durch die Stickoxydbehandlung vergrößert worden, deshalb werden sich beträchtliche Mengen Ammoniak auf diese Weise anlagern. Damit ergibt sich auch eine Erklärung für die große Steigerung der Wasserlöslichkeit von ca. 45 % auf 70 %. Huminsäuren und ähnliche hochmolekulare Säuren sind wasserunlöslich, ihre Ammonsalze dagegen wasserlöslich. *F. Fischer* und *Bahr*³⁴⁾ stellten fest, daß die Mineralbasen der Braunkohle zum Teil als Humate gebunden sind. Bei der Permutation der Braunkohle mit Alkali- oder Ammonsalzen werden Kohlen erhalten mit wasserlöslichen Eigenschaften, bedingt durch die Bildung von wasserlöslichen Alkali- oder Ammonhumaten.

Beim Ansäuern der Lösung fallen die Humate wieder aus. Der Niederschlag löst sich in 2n Sodalösung. Daraus geht hervor, daß er nur aus Säuren, oder aus Säuren und stark sauren Phenolen besteht. *Dragunow* und *Bachtina*³⁵⁾ schließen aus der NH_4 -Menge eines ammoniakierten Torfes direkt auf die Zahl der COOH -Gruppen.

5. Bindung an Phenolgruppen, deren Zahl bei der Oxydation mit Stickoxyden ebenfalls gestiegen ist. Auch hier dieselbe Erklärung für die Steigerung der Wasserlöslichkeit: Die hochmolekularen Phenole werden durch die Salzbildung mit Ammoniak löslich. Beim Ansäuern der Lösung fallen sie mit den Säuren aus. Es muß sich jedoch um stark saure Phenole, z. B. Nitrophenole handeln; denn sie lösen sich teilweise in 2n Sodalösung, während andere Phenole, die auf diese Weise auch nachgewiesen wurden, bekanntlich nur in Natronlauge löslich sind. Der Beweis, daß die Phenolgruppen bei der Salzbildung der Huminsäuren mitreagieren, wurde von *Stadnikoff* und Mitarbeitern erbracht³⁶⁾.

³³⁾ *Howard, Pink* und *Hilpert*, Ind. Eng. Chem. 27, 1508 (1935).

³⁴⁾ *Brennstoffchemie* 15, 245 (1934).

³⁵⁾ *People Comissar. Heavy Ind. Fertilizers Insectofungicides* Nr. 127, 19 (1936).

³⁶⁾ *Stadnikoff, Ssyskoff* und *Ushakowa*, Koll.-Z. 71, 201 (1935).

6. Bildung von Säureamiden durch Wasserabspaltung aus Ammonsalzen organischer Säuren³⁷⁾.

7. Bindung als Amid- oder Imidstickstoff. Es ist wahrscheinlich, daß sich irgendwelche Amide oder Imide, eventuell Aminosäuren, Aminophenole usw. bilden. In Ammontorfen wurden jedenfalls beträchtliche Mengen Stickstoff als Amid- oder Imidstickstoff gefunden^{38) 37)}.

8. Bildung von Stickstoffringen. Sie ist denkbar, aber ohne Anwendung von Druck unwahrscheinlich. Auf alle Fälle kann es sich nicht um wesentliche Mengen handeln. Immerhin wurden in mit Ammoniak behandelter Dextrose Pyrazine identifiziert³⁹⁾.

9. Adsorption. Nach Absättigung aller sauren Komponenten und aller Reaktionen bleibt stets noch eine beträchtliche Menge Ammoniak adsorptiv im Torf gebunden.

Neben diesen neun Möglichkeiten der Bindung des Ammoniaks an den oxydierten Torf gibt es vielleicht noch andere, spezielle Reaktionen, die nicht vorauszusehen sind, weil eben die Zusammensetzung des Ausgangsproduktes nur wenig bekannt ist. Immerhin werden sie gegenüber den erwähnten Reaktionen nur geringe Bedeutung haben.

7. Behandlung des Torf-Schwelrückstandes mit Stickoxyden und Ammoniak

Die oben beschriebene Oxydation und Ammoniakierung von Torf bedingt reaktionsfähige Verbindungen. Solche finden sich im Torf vor allem in den Humussubstanzen, als Huminsäuren und andere Säuren von niedrigerem Molekulargewicht, im Bitumen und in einzelnen Pflanzenüberresten. Es ist daher nicht zu erwarten, daß sich nach diesen Methoden, auch unter energischen Bedin-

³⁷⁾ *Howard, Pink und Hilpert*, Ind. Eng. Chem. **27**, 1508 (1935).

³⁸⁾ *Scholl und Davis*, Ind. Eng. Chem. **25**, 1074 (1933).

³⁹⁾ *Pink, Howard und Hilpert*, Ind. Eng. Chem. **27**, 440 (1935).

gungen, wesentliche Mengen von Stickstoff in einem Torf-Halbkoks anlagern lassen. Durch Adsorption können geringe Mengen von Stickoxyden aufgenommen werden, die nachher mit Ammoniak reagieren, und etwas Ammoniak wird ebenfalls adsorbiert werden. Die Adsorptionsfähigkeit des Halbkokes ist jedoch viel geringer als diejenige von Torf, da sich mit der Verschwelung natürlich auch die physikalische Beschaffenheit des Produktes grundlegend verändert hat; speziell wurden wahrscheinlich reaktionsfähige Seitenketten abgespalten.

C. Spezieller Teil

1. Analyse des angewandten Torfes

Für die vorliegenden Versuche wurde als Ausgangsmaterial ein lufttrockener Torf aus Muri (Aargau) verwendet. Es handelt sich um einen Rasentorf, der mit Hochmoortorf überschichtet ist. Ein Gemisch aus verschiedenen Schichten wird unter dem Namen „Muri-Harttorf“ in den Handel gebracht.

Eine Analyse dieses Ausgangsmaterials ergab folgende Werte:

13,3 % Wasser	} (auf wasserfreie Substanz berechnet)
2,2 % Stickstoff	
0,7 % Schwefel	
37,8 % Koks	
8,2 % Asche	

Die Asche wurde ebenfalls analysiert und ergab im Mittel folgende Resultate:

28 % SiO_2	44 % CaO
7,5 % SO_3	16 % Fe_2O_3

Der große Gehalt an CaO ist wohl zu einem beträchtlichen Teil auf den verhältnismäßig großen Kalkgehalt des Wassers im schweizerischen Mittelland zurückzuführen. Da Humusstoffe die Eigenschaft besitzen, bei der Behandlung mit Salzen Basenaustauschreaktionen einzugehen¹⁾, können sich im Laufe der Zeit größere Mengen Calcium aus dem Wasser als Calciumhumat anlagern. Ca wird deshalb vermutlich, außer als Gyps, vorwiegend als Humat gebunden sein. Der große Calciumgehalt wird sich bei der Verwendung des Torfes als Düngemittel, besonders für saure Böden, sehr günstig auswirken.

¹⁾ F. Fischer und Bahr, Brennstoffchemie 15, 245 (1934).

2. Behandlung von Torf mit Säuren und Ammoniak

Zur Orientierung, in welcher Weise Torf vorbehandelt werden muß, um nachher bei der Behandlung mit Ammoniak möglichst viel Stickstoff in löslicher Form aufzunehmen, wurde Torf mit verschiedenen Säuren von verschiedener Konzentration behandelt.

8 Proben von je 10 g Torf wurden in je 250 ccm Säure aufgeschlämmt, und zwar in:

- a) 2n Salzsäure,
- b) conc. Salzsäure (1,19),
- c) 2n Salpetersäure,
- d) 2n Schwefelsäure,
- e) conc. Schwefelsäure (52° Bé),
- f) Mischsäure aus 2n Schwefelsäure und 2n Salpetersäure,
- g) 2n Phosphorsäure,
- h) conc. Phosphorsäure.

Unter häufigem Umschütteln wurde bei Zimmertemperatur 20 Stunden stehen gelassen, hierauf filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die trockenen Proben wurden nun mit einem Überschuß von gasförmigem Ammoniak behandelt und auf Stickstoff analysiert.

Die Filtrate zeigten eine gelbe Färbung; beim Versuch mit Salpetersäure war die Färbung besonders intensiv; sie wiesen auch einen Geruch nach Stickoxyden auf.

Schließlich wurden die erhaltenen Produkte mit kaltem Wasser extrahiert und Rückstand und Lösung ebenfalls auf Stickstoff analysiert.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Einwirkung sowohl von verdünnter, wie auch von konzentrierter Salzsäure, verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure, verdünnter und konzentrierter Phosphorsäure, nicht geeignet ist, den Torf in eine Form zu bringen, die ihn zu einer Ammoniakaufnahme befähigt. Die Säuren lösen einzelne, wenige Substanzen aus dem Torf heraus. Durch die Ammoniakierung wird ein kleiner Teil des Torfes wasserlöslich. Lediglich adsorptiv wird ziemlich viel Ammoniak angelagert. Die Menge

des aufgenommenen Stickstoffs ist jedoch nirgends größer als diejenige bei der Behandlung von Torf mit Ammoniak, ohne vorherige Reaktion mit Säuren ²⁾. Bei der Behandlung mit Phosphorsäure war im wasserlöslichen Teile keine Phosphorsäure nachzuweisen.

Tabelle 1.
Behandlung von Torf mit Säuren und Ammoniak.
Wasserlöslichkeit der Produkte.

Torf behandelt mit		behandelter Torf	Stickstoffgehalt			
			organ. Stickstoff	Nitratstickstoff	Ammoniakstickstoff	Total
			%	% N	% N	% N
2n Salzsäure und Ammoniak	total	100	1,2	0,1	3,8	5,1
	wasserlöslich	23,2	0,0	0,1	2,4	2,5
	wasserunlöslich	76,8	1,2	0,0	1,4	2,6
konz. Salzsäure und Ammoniak	total	100	1,6	0,1	3,9	5,6
	wasserlöslich	25	0,2	0,0	2,4	2,6
	wasserunlöslich	75	1,4	0,1	1,5	3,0
2n Salpetersäure und Ammoniak	total	100	2,3	0,8	4,6	7,7
	wasserlöslich	58,8	1,3	0,3	3,9	5,5
	wasserunlöslich	41,2	1,0	0,5	0,7	2,2
2n Schwefelsäure und Ammoniak	total	100	1,3	0,2	3,7	5,2
	wasserlöslich	20,3	0,0	0,2	2,3	2,5
	wasserunlöslich	79,7	1,3	0,0	1,4	2,7
2n Salpetersäure, 2n Schwefelsäure und Ammoniak	total	100	1,8	0,5	3,4	5,7
	wasserlöslich	27,2	0,5	0,5	2,2	3,2
	wasserunlöslich	72,8	1,3	0,0	1,2	2,5
konz. Schwefelsäure und Ammoniak	total	100	2,0	0,0	4,5	6,5
	wasserlöslich	16,5	0,3	0,0	2,9	3,2
	wasserunlöslich	83,5	1,7	0,0	1,6	3,3
2n Phosphorsäure und Ammoniak	total	100	1,6	0,0	2,7	4,3
	wasserlöslich	18,5	0,6	0,0	0,7	1,3
	wasserunlöslich	81,5	0,9	0,0	2,0	2,9
konz. Phosphorsäure und Ammoniak	total	100	1,7	0,1	2,7	4,5
	wasserlöslich	19,9	0,6	0,0	0,8	1,4
	wasserunlöslich	80,1	1,0	0,0	1,9	2,9

Weit bessere Resultate liefert hingegen die Vorbehandlung mit Salpetersäure. Es werden wesentlich größere Mengen Stickstoff gebunden, und zwar sowohl in organischer Form, wie auch als Nitrat-

²⁾ Schrenk, Dissertation E. T. H., Zürich 1936.

und Ammonium-Ion. Wichtig ist dabei, daß aller angelagerte Stickstoff in löslicher Form vorliegt. Diese günstige Wirkung der Salpetersäure erklärt sich mit einer partiellen Oxydation der Torfsubstanz, durch welche die Reaktionsfähigkeit verschiedener organischer Verbindungen des Torfes gesteigert wird.

Auch in der Wirkung der Mischsäure (Salpeter- und Schwefelsäure) zeigt sich die oxydierende Wirkung der Salpetersäure, allerdings in viel geringerem Maße als bei der reinen Salpetersäure. Die Beimischung von Schwefelsäure wirkt sich also ungünstig aus, sowohl in Bezug auf Stickstoffaufnahme, wie auch in Bezug auf die Wasserlöslichkeit des Endproduktes.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Versuche deutlich ergaben, daß eine vermehrte Stickstoffaufnahme und eine Steigerung der Wasserlöslichkeit der Stickstoffverbindungen am besten durch eine Vorbehandlung mit Salpetersäure erreicht wird. Die Wirkung dieser Säure beruht hauptsächlich auf ihrer oxydierenden Wirkung auf die Torfsubstanzen.

3. Behandlung von Torf mit Chlor und Ammoniak

Analog der Behandlung mit Säuren wurde eine Torfprobe erst mit gasförmigem Chlor und hierauf mit Ammoniak behandelt, auf Stickstoff analysiert, mit kaltem Wasser extrahiert und in Lösung und Rückstand ebenfalls der Stickstoff bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgezeichnet.

Tabelle 2.

Behandlung von Torf mit Chlor und Ammoniak.
Wasserlöslichkeit der Produkte.

Torf behandelt mit		behandelter Torf %	organ. Stickstoff % N	Ammoniak- stickstoff % N	Nitrat- stickstoff % N	Stickstoff total % N
Chlor und Ammoniak	total	100	2,0	5,7	0,0	7,7
	wasserlöslich	37,3	0,7	5,1	0,0	5,8
	wasserunlöslich	62,7	1,3	0,6	0,0	1,9

Aus Tabelle 2 ergibt sich, daß der Torf nach der Chlorbehandlung ziemlich viel Stickstoff als Ammoniumion und als adsorbiertes Ammoniak aufzunehmen vermag. Dieser Wert übertrifft sogar denjenigen bei der Behandlung mit Salpetersäure (s. Tab. 1). Allerdings wird hier weniger Stickstoff in organischer Form gebunden und gar keiner als Nitration. Die Wasserlöslichkeit des Produktes ist gering, immerhin sind ca. $\frac{3}{4}$ des Gesamtstickstoffs im löslichen Anteil enthalten. Die Wirkung des Chlors auf den Torf ist, ähnlich wie diejenige der Salpetersäure, eine oxydierende. Dies ist auch an der starken Farbaufhellung und der Erwärmung des Torfes bei der Reaktion mit Chlor zu erkennen.

Bindung des Ammoniaks im chlorbehandelten Torf.

Die großen Mengen von Stickstoff, welche von einem chlorbehandelten Torf als Ammoniumion aufgenommen werden, lassen vermuten, daß es sich hauptsächlich um eine Bildung von Ammonchlorid handle. Um dies zu bestätigen, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Durch lufttrockenen Torf einerseits und mit Chlor behandelten Torf andererseits wurde Ammoniak im Überschuß geleitet und hierauf mit Luft gut nachgespült. Dann wurden die Produkte mit kaltem Wasser extrahiert und die beiden Lösungen auf NH_4^- - Ion analysiert. Die Differenz der beiden Analysenresultate ergab die Mehraufnahme an löslichem Ammoniumion, die durch die Chlorbehandlung erzielt worden war.

Im Extrakt des mit Chlor und Ammoniak behandelten Torfes wurde nun noch die Chlormenge nach der Methode von *Warunis*³⁾ (Aufschluß mit KOH und Na_2O_2 , Fällung als AgCl) bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß das Verhältnis von NH_4^- zu Cl' genau dem Verhältnis der Molekulargewichte von NH_4^- und Cl' entspricht. Die Mehraufnahme von Ammoniak in einem mit Chlor behandelten Torf beruht demnach auf einer Bildung von Ammonchlorid.

³⁾ Ch.-Z. 35, 906 (1911).

Tabelle 3.

Bindung des Ammoniaks im chlorbehandelten Torf.

Wasserlöslicher Anteil von	% NH ₄	% Cl
Torf behandelt mit <i>Chlor</i> und Ammoniak	4,28	6,63
Torf behandelt mit Ammoniak	0,94	—
Differenz = <i>Mehraufnahme</i> , erzielt durch die Chlorbehandlung	3,34	6,63
Aequivalente Menge für <i>Ammonchlorid</i> (theoretisch)	3,37	6,63

4. Behandlung von Torf mit Stickoxyden

a) Untersuchung der Reaktion.

Die partielle Oxydation von Torf, welche ihn befähigt, größere Mengen Ammoniak aufzunehmen und so zu einem stickstoffreichen Humusdüngemittel zu werden, wird nur dann technisch brauchbar sein, wenn ein billiges Oxydationsmittel, das sich in einfacher Weise mit dem Torf in Reaktion bringen läßt, zur Verfügung steht. Dazu eignet sich das Stickstoffdioxid, welches durch katalytische Oxydation von Ammoniak zugänglich ist, sehr gut.

Damit das Stickstoffdioxid als Oxydationsmittel brauchbar ist, dürfen seine Verluste nur sehr gering sein, d. h., den Stickoxyden soll nur die Rolle der Sauerstoffübertragung zufallen, ähnlich wie beim Schwefelsäure-Kammerverfahren. Es sollen also der Reaktion nur diejenigen Mengen Stickoxyde zugeführt werden müssen, welche durch Adsorption oder Bindung im Torf angelagert werden und so einen Düngewert darstellen. Es ist demnach zu beweisen, daß das Stickstoffdioxid im Torf nur zum -Monoxyd — welches sich mit dem Sauerstoff der Luft sofort wieder zum -Dioxyd oxydiert — und nicht zu elementarem Stickstoff reduziert wird. Die Reduktion zu N₂ würde einen Verlust an Stickstoff darstellen.

Diese Untersuchung der Reaktion wurde auf verschiedene Weise versucht.

Zuerst wurde der Torf in einer Zirkulationsapparatur, ähnlich derjenigen von *Furrer*⁴⁾, mit Stickoxyden behandelt. In einem Kreislauf wurden nacheinander ein mit einer bestimmten Menge Torf gefülltes Reaktionsrohr, ein mit Phosphorpentoxyd beschickter Trocknungsapparat, zwei Gasbehälter und eine Zirkulationspumpe aus säurebeständigem Stahl geschaltet. Reaktionsrohr und Trocknungsapparat ließen sich aus dem Kreislauf ausschalten.

Die Reaktion von Torf mit Stickstoffdioxyd ist exotherm. Um eine Entzündung des Torfes zu vermeiden, mußte das Reaktionsgas mit Luft verdünnt werden. Aus einem Gasometer wurde deshalb mit einer besonderen Bürette eine bestimmte Menge NO entnommen, genau gemessen und trocken in die evakuierte Apparatur eingegeben, wobei das Reaktionsrohr ausgeschaltet war. Dann wurde mit trockener Luft auf Atmosphärendruck verdünnt und das Gemisch durch die Pumpe ca. 15 Minuten zirkulieren gelassen. Dabei oxydierte sich das Stickstoffmonoxyd mit dem Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxyd (z. T. auch zu N_2O_4). Nun wurde das Reaktionsrohr eingeschaltet und das Gasgemisch im Kreislauf einige Stunden durch den Torf geleitet. Der Verlauf der Reaktion ließ sich leicht an der Reaktionstemperatur im Torf verfolgen, ebenso ihr Ende.

Nach beendigter Reaktion wurde das Gasgemisch in der Apparatur durch einen Luftstrom hinaus und durch drei hintereinandergeschaltete, mit 25%iger Kalilauge gefüllte Spiralwaschflaschen gespült, bis in der Apparatur keine braunen Gase mehr zu sehen waren. In der Kalilauge wurden die überschüssigen Stickoxyde absorbiert. Ihre Menge ließ sich nach der Methode von Devarda bestimmen.

Nun wurde der oxydierte Torf auf Stickstoff analysiert und eine Stickstoffbilanz aufgestellt:

Waren die Verluste gleich Null, so mußte die Summe aus aufgenommener und überschüssiger Stickoxydmenge gleich sein der angewendeten Menge.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

⁴⁾ Dissertation E. T. H., Zürich 1936.

Es ergaben sich Verluste bis zu 13 % N. Diese Verluste dürften jedoch wahrscheinlich auf folgenden Ursachen beruhen:

1. Undichtigkeiten der Apparatur, speziell der Umlaufpumpe, die an sich sehr gering sind, aber bei mehrstündigem Umleiten doch merkliche Fehler verursachen können.

2. Die Aufnahme der Endgase beim Hinausspülen durch Kalilauge war nicht ganz quantitativ. Bei zu raschem Durchspülen konnten geruchsmäßig Stickoxyde festgestellt werden.

Tabelle 4.

Stickstoffbilanz der Stickoxydbehandlung von Torf.

Versuch Nr.	NO ₂ im Reaktionsgas		N im angew. Torf g N	N im Endprodukt		N-Verlust	
	vor der Reaktion g N	nach der Reaktion g N		g N	% N	g N	% N
	1	1,531	1,046	0,133	0,466	5,4	0,152
2	0,588	0,187	0,165	0,530	5,0	0,036	6,1
3	0,375	0,072	0,165	0,420	4,2	0,048	12,8
4	0,792	0,423	0,116	0,428	4,5	0,057	7,1
5	0,791	0,447	0,116	0,393	5,3	0,067	8,5
6	0,793	0,391	0,132	0,496	4,7	0,038	4,7

Zu bemerken ist, daß in der im Trockenapparat gebildeten Phosphorsäure Stickoxyde adsorbiert wurden, trotzdem der ganze Trockenapparat während der Reaktion in einem Wasserbad auf 100 ° erwärmt wurde. Dieser Stickstoffverlust wurde jedoch jeweils bestimmt und ist in Tabelle 4 korrigiert.

Um diese Fehlerquellen auszumerzen, wurde hierauf versucht, mit einer genaueren Apparatur eine Stickstoffbilanz der Reaktion aufzustellen. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

Als Reaktionsgefäß diente eine durch einen Schliff mit einer Glasplatte verbundene Glasglocke von ca. 12 500 ccm Volumen. Ebenfalls eingeschliffen waren daran ein Gaszu- und -wegleitungs-

rohr. Schliffe erwiesen sich deshalb als unerlässlich, weil alle angewandten Dichtungsmittel (Kork, Gummi, Paraffin usw.) mit den Stickoxyden reagierten und so kleine Stickstoffverluste hervorriefen. Aus dem gleichen Grunde durften die Schliffe nur möglichst schwach eingefettet sein.

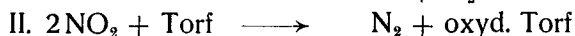
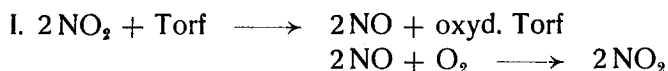
Der Torf wurde in einer Schale in die Glasglocke eingegeben. NO wurde in einem Glasgasometer über Wasser aufbewahrt, ein bestimmtes Volumen davon in einer Gasbürette abgemessen, mit Phosphorpentoxyd getrocknet und in die evakuierte Glocke eingeleitet. Dazu kam ein Überschuß von trockener Luft, deren Sauerstoff mit NO Stickstoffdioxyd (bezw. N_2O_4) bildete.

Nach ca. 10 Tagen wurde die Reaktion unterbrochen, die überschüssigen Stickoxyde mit Luft langsam durch 3 Spiralwaschflaschen mit 25%iger Kalilauge gespült und sowohl diese Lauge, wie auch der Torf auf Stickstoff analysiert. Doch selbst bei ganz langsamem Hinausspülen bzw. Heraussaugen (die Glasglocke hielt nur dicht, wenn darin Atmosphärendruck oder verminderter Druck herrschte) ließen sich in einer vorgeschalteten Waschflasche mit Griebreagens noch Spuren von Stickoxyden nachweisen. In der Folge wurde deshalb nach Beendigung der Reaktion nicht durchgespült, sondern 25%ige Kalilauge in ein Becherglas in die Glocke einfließen und nochmals 10 Tage stehen gelassen. In dieser Zeit wurden die überschüssigen Stickoxyde in der Lauge aufgenommen und konnten darin bestimmt werden. Diese Methode hatte hingegen wieder den Nachteil, daß der Torf feucht wurde, was die Probenahme zur Analyse erschwerte. Die Feuchtigkeit schlug sich auch am Glas nieder und bildete mit den Stickoxyden in der Folge salpetrige und Salpetersäure, die auch wieder ausgespült und bestimmt werden mußten. Auch das wenige Fett reagierte mit den Gasen.

Alle diese Versuche ergaben Stickstoffverluste bis zu 20 %. Da sie jedoch sehr verschieden groß waren, kann man daraus nicht auf einen ungünstigen Verlauf der Reaktion schließen. Eine Blindprobe ohne Torf ergab einen Verlust von 8 % N. Es scheint deshalb, daß sich nach dieser Methode keine genauen Resultate erzielen lassen.

Aus der Druckverminderung in der Glocke läßt sich aus folgenden Gründen nicht auf die Reaktion schließen:

1. Wenn man die beiden möglichen Reaktionen



betrachtet, so sieht man, daß in beiden Fällen eine Volumverminderung auftritt.

2. Das entstehende Reaktionsprodukt adsorbiert beträchtliche Mengen Stickstoffdioxyd, so daß der entstehende Unterdruck viel größer ist, als der Reaktion entspricht.

Eine weitere Methode ergab schließlich zuverlässige Resultate:

Anstatt den gebundenen Stickstoff vor und nach der Reaktion zu bestimmen und aus seiner Verminderung auf eine Bildung von elementarem Stickstoff zu schließen, kann man auch den prozentualen Gehalt des Reaktionsgases an N_2 vor und nach der Reaktion bestimmen, um auf diese Weise eine eventuelle Vermehrung desselben durch die Reaktion zu ermitteln. Dazu wurde folgendermaßen vorgegangen:

In die oben beschriebene Glasglocke wurde in einer Schale Torf und, in einer Ampulle eingeschmolzen, flüssiges N_2O_4 eingegeben und evakuiert. Durch Bewegen der Glocke wurde die Ampulle zertrümmert und so eine stickstofffreie Stickoxydatmosphäre hergestellt. Aus einem Glasgasometer wurde nun die Glocke bis nahezu auf Atmosphärendruck mit aus Kaliumchlorat und Braunstein dargestelltem, nahezu stickstoffreiem Sauerstoff aufgefüllt. Von diesem Gasgemisch wurde sofort eine Probe von ca. 100 ccm entnommen und darin mittels einer Buntebürette der N_2 -Gehalt ermittelt:

Als Sperrflüssigkeit diente 10%ige Kalilauge. Darin lösten sich die Stickoxyde. Der Sauerstoff wurde mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit in 10%iger Kalilauge absorbiert. Der Rest war Stickstoff. Auf diese Weise wurde der Stickstoffgehalt in Prozenten des Sauerstoffgehaltes erhalten, woraus sich derjenige des Stickstoffs, bezogen auf das totale Volumen der Gasprobe, errechnen ließ.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 skizziert.

Nach einigen Tagen (das Ende der Reaktion ließ sich an einem angeschlossenen Manometer dadurch erkennen, daß sich der Druck nicht weiter verminderte) wurde die Glocke mit Sauerstoff bis auf den am Anfang vorhanden gewesenen Unterdruck nachgefüllt, wieder eine Gasprobe entnommen und auf die oben beschriebene Weise analysiert.

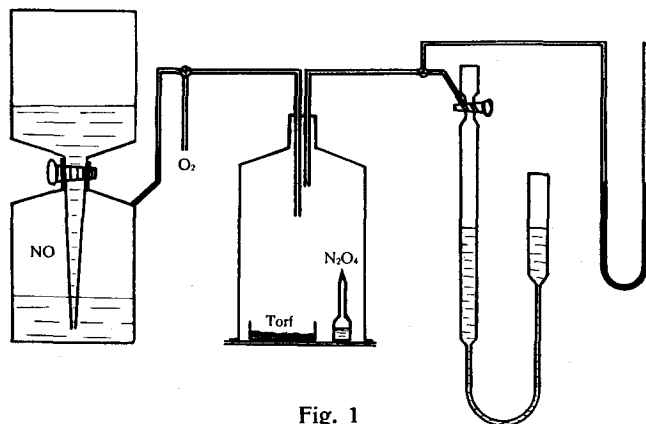


Fig. 1

Dabei ergab sich prozentual eine geringe Zunahme des Gasrestes. Während jedoch beim Ausgangsgasgemisch dieser Rest lediglich aus Stickstoff bestand, lag hier die Möglichkeit vor, daß die Vermehrung des Restgases nicht, oder nicht allein auf einer Bildung von elementarem Stickstoff beruhte, sondern daß ein anderes, mit Lauge und Hydrosulfit nicht absorbierbares Gas bei der Reaktion im Torf verdrängt oder abgespalten worden war. (Z. B. CO , H_2 oder Kohlenwasserstoffe.) Der Gasrest wurde deshalb weiter analysiert. Zur Bestimmung von CO wurde er mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geschüttelt. Hierauf wurden der Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe durch Verbrennung über CuO bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Zunahme von Stickstoff beträgt 3—5,4 Volumprozent der angewandten Stickoxyde. Diese Verluste können auf Analysenfehler

und eventuelle geringe Undichtigkeiten, die sich während der langen Reaktionszeit stark auswirken, zurückgeführt werden.

Die Resultate zeigen jedenfalls, daß, falls wirklich Stickstoffverluste auftreten, was unwahrscheinlich scheint, dieselben nur sehr gering sein können und praktisch kaum von Bedeutung sind.

Tabelle 5.
Stickstoffbilanz der Stickoxydbehandlung von Torf.

Ver- such Nr.	Gasgemisch vor der Reaktion			Gasgemisch nach der Reaktion				N ₂ -Zunahme	
	Stick- oxyde	O ₂	N ₂	Gasrest total	N ₂	CO	H ₂ und Kohlen- wasser- stoffe	bezogen auf die ganze Gas- probe	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	16,7	82,2	1,1	2,8	1,8	0,6	0,4	0,7	4,2
2	14,5	84,7	0,8	2,1	1,3	0,4	0,4	0,5	3,4
3	9,1	89,6	1,3	2,3	1,8	0,3	0,2	0,5	5,5
4	8,0	91,1	0,9	1,6	1,2	0,25	0,15	0,3	3,7

b) Adsorption von Stickstoffdioxyd.

Die Bestimmung des in Form von adsorbiertem Stickstoffdioxyd, Salpetersäure, salpetriger Säure, Nitraten oder Nitriten vorhandenen Stickstoffs wurde nach der Methode von Devarda (s. Anhang) ausgeführt. Es war nun zu untersuchen, wieviel von diesem Stickstoff adsorptiv gebunden ist. Dazu wurde verschieden vorgegangen:

A. Austreibung im Vakuum.

Eine gewogene Menge des oxydierten Torfes wurde im Vakuum (12 mm Hg) über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei wurde das Vakuum mehrmals unterbrochen und wieder erneuert. Eine neue Devarda-Bestimmung ergab die im Torf verbliebene Menge Nitratstickstoff. Die Differenz zwischen dem Ergebnis dieser und demjenigen der ursprünglichen Devarda-Bestimmung ergab den durch Vakuum austreibbaren NO₂-

Gehalt. Der Gewichtsverlust, abzüglich das Gewicht der ausgetriebenen Stickoxyde, stellte den Wert für das durch Vakuum entfernbare Wasser dar.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

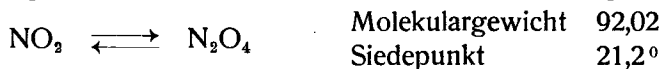
B. Herauslösen mit kaltem Wasser.

Die Extraktion mit kaltem Wasser wird stets größere Werte ergeben als das Austreiben mit Vakuum, weil durch die Behandlung mit Stickoxyden die Torfsubstanz teilweise löslich wird und sich in den löslichen Anteilen wahrscheinlich auch Stickstoff befindet, der sich nach Devarda bestimmen läßt. Die gefundenen Resultate stellen also keine Werte für adsorbierte Stickoxyde dar, sondern sie enthalten noch einen Teil des Nitrastickstoffs. In Tabelle 7 sind sie lediglich zum Vergleich aufgeführt.

C. Verdrängung durch ein anderes Gas.

Von zwei Gasen wird dasjenige stärker adsorbiert, welches den höheren Siedepunkt und bei gleichem Siedepunkt das höhere Molekulargewicht besitzt.

Für die Verdrängung der adsorbierten Stickoxyde bei gewöhnlicher Temperatur ließ sich kein geeignetes Gas, welches die nötigen Eigenschaften besitzt und mit dem Torf nicht reagiert, finden.



(Ein Versuch mit Butan verlief, wie zu erwarten, negativ, indem es nicht gelang, adsorbierte Stickoxyde zu verdrängen.)

Tabelle 6.

Austreiben des adsorbierten NO_2 mit Vakuum.

Versuch. Nr.	1	2	3
Anfangsgehalt an Stickoxyden in % N	2,5	2,5	2,3
Gehalt an Stickoxyden nach der Vakuumbehandlung in % N	1,9	2,0	1,8
Durch Vakuum ausgetriebene Menge in % des Gesamtgehaltes	24	22	24,5
Ausgetriebenes Wasser in %	7,3	7,7	6,9

Tabelle 7.
Extraktion mit kaltem Wasser.

Versuch Nr.	1	2	3
Anfangsgehalt an Stickoxyden in % N	2,5	2,5	2,8
Herausgelöste Menge Stickoxyde in %	1,2	1,1	1,3
Herausgelöste Menge Stickoxyde in % der Gesamtmenge	47,5	44,7	46,5

c) Untersuchung des Reaktionsproduktes.

Bei der Einwirkung von Stickoxyden auf Torf liegt in erster Linie eine Oxydation vor. Die Huminsäuren werden z. Teil in niedrigere Säuren aufgespalten, Humusstoffe zu Huminsäuren oxydiert, usw. (vergl. allgemeiner Teil). Daneben vollzieht sich jedoch auch eine teilweise Nitrierung gewisser Torfanteile, z. B. die Bildung von Nitrophenolen⁵⁾.

Um diese Einwirkung an Hand von Vergleichswerten beweisen zu können, wurde einerseits unbehandelter, andererseits mit Stickoxyden behandelter Torf sowohl mit doppeltnormaler Sodalösung, wie auch mit doppeltnormaler Natronlauge extrahiert und die Löslichkeiten in Gewichtsprozenten des trockenen Ausgangsmaterials bestimmt. Es ergab sich daraus ein relatives Maß der Bildung von Hydroxyl- und Carboxylgruppen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.
Löslichkeit in Sodalösung und Natronlauge.

		2n Na ₂ CO ₃	2n NaOH
unbehandelter Torf	löslich	2,8 %	23,6 %
	unlöslich	97,2 %	76,4 %
mit Stickoxyden behandelter Torf	löslich	82,4 %	89,5 %
	unlöslich	17,6 %	10,5 %

⁵⁾ *Fuchs und Stengel, A. 478, 267 (1930).*

In Sodalösung sind Säuren und stark saure Phenole löslich. Die Löslichkeit der Huminsäuren ist jedoch abhängig von der Korrelation der freien Huminsäuren und ihrer unlöslichen Salze (vor allem Calciumsalze). Sie ist also eine Funktion des Aschengehaltes und der Aschenzusammensetzung. Damit ist erklärlich, daß unbehandelter Torf nur wenig in Sodalösung löslich ist. Der vorliegende Muritorf enthält über 8 % sehr calciumreiche Asche.

In Natronlauge lösen sich Säuren und Phenole.

Der mit Stickoxyden behandelte Torf weist sowohl in Natriumcarbonatlösung, wie auch in Natronlauge eine viel größere Löslichkeit auf. Dies stimmt überein mit der Annahme, daß bei der Stickoxydbehandlung eine weitgehende Oxydation der Humussubstanzen unter Bildung von Carboxyl- und Hydroxylgruppen eintritt. Diese Erscheinung wurde auch von *Heathcote* und *Wheeler* ⁶⁾ beobachtet. Sie fanden, daß die Humine, die normalerweise unlöslich sind, durch gelinde Oxydation alkalilöslich werden. Durch die Oxydation werden Carboxylgruppen gebildet.

Es ist auch wahrscheinlich, daß durch die kombinierte Oxydation und Nitrierung Nitrophenole entstehen, die ebenfalls sodalöslich sind. Es werden also im sodalöslichen Spaltprodukte der Huminsäuren unveränderte und neugebildete Huminsäuren und Nitrophenole vorliegen. Der Mehrwert des Laugelöslichen stellt ein Maß für die übrigen Phenole dar, die entweder unverändert geblieben sind, oder sich neu gebildet haben.

5. Behandlung von Torf mit Stickoxyden und Ammoniak

a) Untersuchung der Reaktion. Apparatives.

Wie aus dem allgemeinen Teil hervorgeht, kann die Anlagerung von Ammoniak an einen mit Stickoxyden vorbehandelten Torf auf sehr verschiedene Arten vor sich gehen. In erster Linie handelt es sich um eine Absättigung der verschiedenen sauren Bestandteile. Ammoniak kann jedoch auch mit der durch die Stickoxydbehandlung reaktionsfähiger gemachten neutralen Torfsubstanz

⁶⁾ J. Chem. Soc., London, 1932, 2839.

reagieren. Schließlich wird eine beträchtliche Menge Ammoniak adsorbiert. Auch ein unbehandelter Torf nimmt ziemlich viel Ammoniak auf. Durch die partielle Oxydation und Nitrierung der Torfsubstanz steigt jedoch die Zahl der sauren Gruppen und die Reaktionsfähigkeit, womit die viel größere Aufnahmefähigkeit für Ammoniak erklärt ist. Eine wichtige Rolle spielen natürlich auch die adsorbierten Stickoxyde, welche ihrerseits mit Ammoniak unter Bildung von Ammonnitrat (event. -nitrit) reagieren.

Um ein Maximum der Stickstoffanlagerung zu erreichen, ist es notwendig, den fein gemahlene Torf sowohl mit den Stickoxyden, wie auch nachher mit dem Ammoniak in möglichst innige Berührung zu bringen. Während bei den bisherigen Versuchen das Reaktionsgas durch einen mit durch Glaswolle gelockerten Torf beschickten Turm geleitet wurde, wurde nunmehr versucht, auch den Torf zu bewegen und so eine fortwährende Durchmischung zu erreichen. Nur so läßt sich eine homogene Reaktion des Torfpulvers erzielen. Zu diesem Zwecke wurde folgende Apparatur (Fig. 2) entworfen und angewandt:

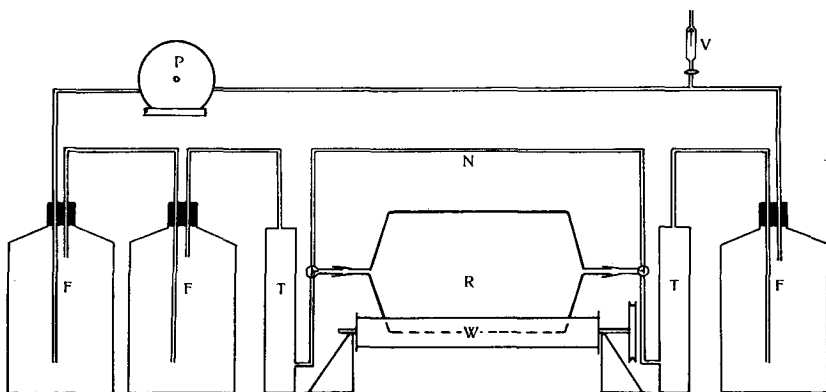


Fig. 2

Als Reaktionsgefäß diente eine Glastrommel R von 19 cm Durchmesser und 35 cm Länge. An beiden Enden waren mit Schliffen versehene, genau zentrierte Glasrohre eingeschmolzen. In diesen Schliffen rotierte die mit 500 g Torf und 500 g Raschig-

ringen (zur Lockerung) gefüllte Reaktionstrommel. Sie war auf zwei durch einen Motor angetriebenen Walzen W gelagert. Durch langsames Rotieren wurde der Torf fortwährend gemischt und damit gleichmäßig zur Reaktion gebracht. Durch Chlorcalciumtürme T vor und hinter der Trommel wurde das bei der Reaktion gebildete Wasser entfernt. Drei Zehnliterflaschen F dienten zur Vergrößerung des Gasraumes der Kreislaufapparatur. In diese wurde das Reaktionsgas eingefüllt und durch die Pumpe P im Kreislauf immer wieder durch den Torf geschickt, bis es aufgebraucht war. Ein Nebenschluß N erlaubte, unter Ausschaltung der Reaktionstrommel, die Gase zur Durchmischung zirkulieren zu lassen. Ein Ventil V hielt die ganze Apparatur unter Atmosphärendruck.

Tabelle 9.
Vergleich der Mittelwerte von Analysen
früherer und neuer Torfdüngemittel.

		Frühere Produkte	Neue Produkte
		%	%
Torfdüngemittel	organischer Stickstoff	2,6	3,3
	Nitratstickstoff	2,0	2,3
	Ammoniakstickstoff	6,3	7,9
	Stickstoff total	10,9	13,5
davon löslich	total	56,0	73,0
	organischer Stickstoff	1,6	2,9
	Nitratstickstoff	1,7	1,9
	Ammoniakstickstoff	5,8	7,7
davon unlöslich	total	44,0	27,0
	organischer Stickstoff	1,0	0,3
	Nitratstickstoff	0,1	0,2
	Ammoniakstickstoff	0,5	0,3
	Stickstoff total	1,6	0,8

Der Torf wurde so nacheinander mit Stickoxyden und Ammoniak behandelt. In beiden Fällen ließ sich das Ende der Reaktion durch das Abkühlen des erwärmten Torfes feststellen.

Nach der Behandlung mit Stickoxyden wurde die ganze Apparatur mit Luft gründlich durchgespült, um die nicht gebundenen oder adsorbierten Stickoxyde zu verdrängen. Dieselben hätten sonst bei der nachfolgenden Behandlung mit Ammoniak unter Bildung von Ammonnitrat reagiert und damit zu hohe Werte für die Stickstoffaufnahme des Torfes ergeben. Ebenso wurde das Produkt nach der Ammoniakbehandlung gründlich durchlüftet, um den starken Ammoniakgeruch zu eliminieren.

Mit dieser Versuchsanordnung wurden sowohl in Bezug auf die Stickstoffaufnahme wie auch in Bezug auf die Wasserlöslichkeit wesentlich bessere Produkte erhalten. In Tabelle 9 findet sich eine Gegenüberstellung von mittleren Analysenwerten früherer und neuer Versuche^{?)}.

b) Adsorption von Ammoniak.

Um das adsorbierte Ammoniak zu bestimmen, wurde die Methode der Gasverdrängung benutzt.

Von zwei Gasen wird dasjenige stärker adsorbiert, das den höheren Siedepunkt und bei gleichem Siedepunkt das höhere Molekulargewicht besitzt.

Um das adsorbierte Ammoniak (Mol.-Gewicht 17,032, Sdp. —33,4°) aus dem Torf zu verdrängen, muß also ein Gas angewendet werden, welches ein höheres Molekulargewicht und einen höheren Siedepunkt besitzt. Es darf ferner nicht mit dem Torf reagieren.

Als verdrängendes Gas wurde Butan (Mol.-Gewicht 58,8, Sdp. +1°) gewählt.

Butan wurde einige Stunden durch eine Schicht des mit Stickoxyden und Ammoniak behandelten Torfes und durch eine mit titrierter Säure beschickte Waschflasche geleitet. Das ausgetriebene Ammoniak wurde von der Säure aufgefangen und aus deren Aciditätsverlust ergab sich eine Kontrolle der Resultate. Nach Beendigung des Versuches wurde die Torfprobe auf Ammoniakstickstoff analysiert.

^{?)} S. auch: *Furrer*, Dissertation E. T. H., Zürich 1936.

Als Vergleich wurde auch versucht, das Ammoniak durch Stickstoff zu verdrängen.

Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

Bestimmung des adsorbierten Ammoniaks.

Ver- such Nr.	Durchgeleitetes Gas		Ammoniakstickstoff			Ausgetriebene Menge in % des Anfangs- gehaltes
	Butan	N ₂	Anfangs- gehalt	End- gehalt	ausge- trieben	% N
	Std.	Std.	% N	% N	% N	
1	4	—	6,0	5,4	0,6	10,0
2	5	—	6,0	5,3	0,7	11,7
3	12	—	6,0	5,15	0,85	14,2
4	—	5	6,0	5,6	0,4	6,7
5	—	15	6,0	5,5	0,5	8,3

Aus Tabelle 10 geht hervor, daß Ammoniak nur langsam durch Butan verdrängt wird. Es dauert mehr als 10 Stunden, bis kein Ammoniak mehr weggeht.

Stickstoff verdrängt trotz seinem tiefen Siedepunkt ebenfalls einen beträchtlichen Teil des Ammoniaks.

c) Untersuchung der Reaktionsprodukte.

I. Analysengang.

Aus der im allgemeinen Teil beschriebenen Reaktion von Stickoxyden und Ammoniak mit Torf geht hervor, daß sich der genauen Stickstoffanalyse außerordentliche Schwierigkeiten entgegenstellen. Eine Aufteilung des Gesamtstickstoffs in sämtliche Bindungsarten gelang denn auch bis heute noch nicht und es scheint fraglich, ob sie überhaupt jemals möglich sein wird. Dagegen wurde versucht, eine teilweise Aufteilung des Gesamtstickstoffs und damit Werte für gewisse Bindungsarten zu erhalten.

Am weitesten in der Analyse von Ammontorfen gingen *Scholl* und *Davis*⁸⁾. Sie teilten den gefundenen Gesamtstickstoff, den sie nach *Kjeldahl* erhielten, auf in:

⁸⁾ Ind. Eng. Chem. 25, 1074 (1933).

Ammoniumstickstoff,
Amidstickstoff,
Imidstickstoff und
andere Stickstoffformen.

Sie geben dabei allerdings zum Voraus zu, daß ihre Methode wegen der komplexen Zusammensetzung von Torf ungenau sei, daß die Resultate aber zuletzt doch einen Einblick in den Charakter des Stickstoffs geben.

In der Tat ist diese Analysenmethode mit sehr großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, so daß die Fehlergrenzen sehr groß werden. Außerdem sind die Begriffe Amid- und Imidstickstoff nicht genau den gefundenen Werten entsprechend und können deshalb nur ein ungenaues Bild der Verhältnisse geben.

Da es somit unmöglich ist, den Gesamtstickstoff genau in die verschiedenen Bindungsarten aufzuteilen, wurde für die vorliegenden Werte ein Analysengang gewählt, der zwar keine vollständige Aufteilung bietet, der jedoch stets relativ einfach durchzuführen ist, genaue und genau definierte Werte ergibt und damit immerhin brauchbare Vergleichswerte liefert.

Der Gesamtstickstoff wurde nach der Methode von *Dumas* oder, bei Abwesenheit von Nitratstickstoff, nach *Kjeldahl* ermittelt. Die Methode von *Kjeldahl* versagt, wenn der Stickstoff als Nitrat oder sonst in einer höheren Oxydationsstufe (organische Nitro-, Nitroso- oder Azogruppe) vorliegt⁹⁾; da z. B. im Falle der Nitrate die Schwefelsäure beim Aufschluß die Salpetersäure freisetzt.

Als Ammoniakstickstoff wurde derjenige Stickstoffwert bezeichnet, der durch Destillation mit Kalilauge erhalten wurde.

Die Methode von *Devarda* ergab die Summe von Ammoniak- und Nitratstickstoff.

Die Differenz zwischen Gesamtstickstoff und Devardastickstoff wurde als organischer Stickstoff bezeichnet.

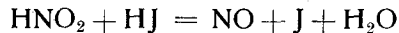
⁹⁾ *Furrer*, Dissertation E. T. H., Zürich 1936; *Mitscherlich* und *Beutelsbacher*, Bodenk. und Pflanzenern. 3, 195 (1937).

Die Analysenresultate der verschiedenen Produkte sind zusammen mit den Werten der Wasserlöslichkeit in Tabelle 12 (Seite 49) zusammengestellt.

II. Analyse des sogenannten Nitratstickstoffs.

Der als Nitratstickstoff bezeichnete Stickstoffgehalt eines oxydierten und ammoniakierten Torfes wird größtenteils als Ammonnitrat vorliegen, gebildet aus adsorbierten Stickoxyden und Ammoniak. Es ist jedoch möglich, daß nicht nur Nitrat- sondern auch Nitritstickstoff vorliegt. Bei der Analyse nach *Devarda* werden beide Arten zu Ammoniak reduziert und lassen sich daher nicht unterscheiden. Die Anwesenheit von Nitritstickstoff muß deshalb auf eine andere Weise festgestellt werden¹⁰⁾:

Jodwasserstoffsäure reduziert salpetrige Säure zu Stickoxyd nach der Gleichung:



Salpetersäure wird von Jodwasserstoffsäure nicht reduziert, läßt sich jedoch eventuell in der gleichen Probe durch Reduktion zu Stickoxyd mit salzsaurer Eisenchlorürlösung bestimmen.

Die Ausführung der Analyse geschah in folgender Weise:

Die Probe (Torfdünger oder dessen wässrige Lösung) wurde in einen mit aufgesetztem Tropftrichter und Gaszu- und -ableitungsröhr versehenen Rundkolben gegeben. Dann wurde die Luft durch längeres Durchleiten von reiner Kohlensäure verdrängt. Hierauf wurde der Kohlensäurestrom verlangsamt, an das Gasableitungsröhr eine mit 12%iger Natronlauge beschickte Buntbürette angeschlossen und aus dem Tropftrichter nacheinander 15 ccm 5%ige Kaliumjodidlösung und 20 ccm 2 n Salzsäure zugegeben. Die Reduktion wurde durch langsames Erwärmen des Kolbens bis zum Sieden der Flüssigkeit beschleunigt und nach ihrer Beendigung das gebildete NO durch einen starken Kohlensäurestrom in die Bürette gespült. Das gebildete Volumen Stickoxyd wurde in Prozente Stickstoff, als Nitrit vorliegend, umgerechnet.

¹⁰⁾ *Meisenheimer und Heim*, B. 38, 3834.

Als Kontrolle wurden vor und nach der Reduktion Devarda-Bestimmungen ausgeführt, die innerhalb der Fehlergrenzen einen erhaltenen Stickoxydwerten entsprechende Differenz ergaben. Die Resultate sind in Tabelle 11 aufgezeichnet.

Tabelle 11.
Analyse des sogenannten Nitratstickstoffes.

Ausgangsprodukt	reduziert zu NO	Devarda-Bestimmung	
		vor der Reduktion	nach mit HJ
	% N	% N	% N
1. Wässerige Lösung des Torfdüngers	0,3	8,4	8,1
2. Wässerige Lösung des Torfdüngers	0,3	8,4	8,0
3. Lufttrockener Torfdünger	0,2	8,5	8,2

Tabelle 11 zeigt, daß tatsächlich geringe Mengen Nitritstickstoff vorliegen. Es wäre allerdings auch denkbar, daß z. B. Nitrosokörper bei der Reduktion Stickoxyd gebildet haben, und so falsche Ergebnisse vortäuschen. Jedenfalls handelt es sich um sehr geringe Mengen, die wahrscheinlich beim Lagern des Produktes verschwinden.

d) Extraktion mit Wasser.

Von großer Wichtigkeit für den Wert der Produkte als Düngemittel ist ihre Löslichkeit in Wasser, speziell die Löslichkeit der Stickstoffverbindungen. Es wurden deshalb Extraktionen durchgeführt und sowohl der unlösliche, wie auch der lösliche Teil auf Stickstoff analysiert. Um möglichst analoge Bedingungen zu haben, wie sie nachher für die Pflanze vorliegen, wurde mit Wasser von Zimmertemperatur extrahiert.

Im Soxhletapparat ließ sich nicht bei 20° extrahieren, weil sich stets diejenigen Teile erwärmten, welche das zu extrahierende Material enthielten. Er wurde deshalb entsprechend abgeändert und es ergab sich die folgende Versuchsanordnung (Fig. 3):

Aus dem Rundkolben R wurde das Wasser überdestilliert, kondensierte im Kühler K und tropfte kalt auf die Substanz in der Extraktionshülse E. Sobald der Flüssigkeitsspiegel die Höhe h

erreichte, wurde das Wasser durch Heberwirkung in den Kolben R hinübergesaugt; lediglich im Verbindungsrohr V blieb Wasser als Sperrflüssigkeit zurück. Durch das lange Kochen eventuell freigesetztes und entweichendes Ammoniak wurde in der mit titrierter Säure versehenen Vorlage S aufgefangen, bestimmt und zu den Werten für Ammoniakstickstoff des löslichen Anteils addiert.

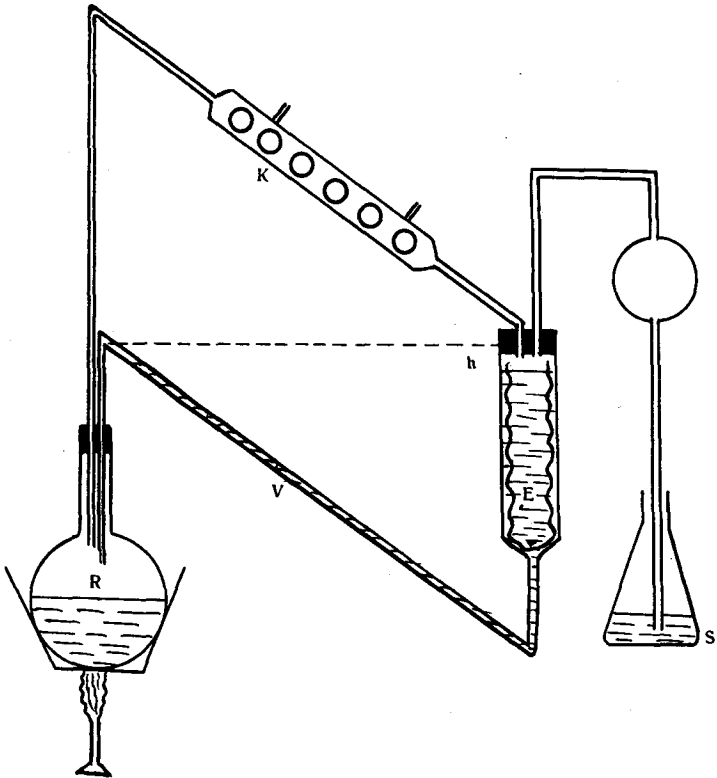


Fig. 3

Auf diese Weise wurde bis zur Farblosigkeit der Flüssigkeit in V extrahiert, was ca. 48 Stunden dauerte. Der unlösliche Rückstand in der Extraktionshülse wurde getrocknet, gewogen und so die Löslichkeit des Produktes erhalten.

Auf diese Weise wurden die in Tabelle 12 eingetragenen Werte erhalten. Sie sind alle auf wasserfreie Substanz berechnet.

Besonders zu beachten ist, daß die Stickstoffwerte des löslichen und des unlöslichen Teils auf trockene Ausgangssubstanz bezogen sind und nicht z. B. auf die 50 % löslicher oder unlöslicher Substanz.

Tabelle 12.

Analysen und Löslichkeiten von Torf, von mit Stickoxyden behandeltem Torf und von mit Stickoxyden und Ammoniak behandeltem Torf.

	Versuch	Löslichkeit	Stickstoff				Asche	Wasser	
			org. N	Nitrat N	Ammoniak N	N Total			
	Nr.	%	%	%	%	%	%		
<i>Unbehandelter Torf</i>	1	—	1,2	0,7	0,3	2,2	8,2	13,3	
	Lösliches	1a	0,5	0,0	0,0	0,1	0,0	—	
		1b	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	
	Unlösliches	1a	99,5	1,1	0,7	0,4	2,2	8,2	—
		1b	100,0	1,4	0,6	0,3	2,3	8,2	—
	<i>Mit NO₂ behandelter Torf</i>	1	—	0,8	3,0	0,6	4,4	7,2	12,5
2		—	0,7	3,2	0,6	4,5	7,0	12,0	
Lösliches ¹¹⁾		1	46,0	0,1	2,4	0,5	3,0	4,2	—
		2	43,5	0,1	2,6	0,5	3,2	4,0	—
Unlösliches		1	54,0	0,6	0,7	0,2	1,5	4,0	—
		2	56,5	0,7	0,7	0,2	1,6	4,1	—
<i>Mit NO₂ und NH₃ behandelter Torf</i>	1	—	3,3	2,3	7,7	13,3	6,7	10,0	
	2	—	3,3	2,9	8,4	14,6	7,1	14,0	
	Lösliches	1	72,0	2,9	1,7	7,5	12,1	2,5	—
		2	78,0	3,3	2,2	7,8	13,3	2,6	—
	Unlösliches	1	28,0	0,3	0,2	0,3	0,8	7,0	—
		2	22,0	0,3	0,1	0,3	0,7	7,2	—

Interessant ist die Löslichkeit der Asche. Während die unveränderte Torfasche unlöslich ist (die löslichen Verbindungen werden im Torfmoor größtenteils ausgewaschen), ist die Asche des mit Stickoxyden behandelten Torfes zur Hälfte wasserlöslich geworden. Dies ist wohl auf ihren großen Calciumgehalt zurückzuführen. Das Calcium, das zum größten Teil als Humat gebunden

¹¹⁾ Teilweise kolloide Lösung.

war, reagierte mit den Stickoxyden unter Bildung von Calciumnitrat. Durch die darauffolgende Behandlung mit Ammoniak verliert die Asche wieder einen Teil ihrer Löslichkeit. Das Calciumnitrat scheint sich zum Teil wieder zu zersetzen und das Calcium sich mit irgendwelchen Säureresten zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen.

Die Gehalte an Wasser sind natürlich zufällige Werte. Sie werden durch mehr oder weniger langes Zirkulieren der trockenen Gase verschieden hoch.

e) Extraktionsgeschwindigkeit.

Um zu entscheiden, ob eventuell eine Shank'sche Auslaugerei des Produktes in Frage käme, mußte ermittelt werden, wieviel Wasser nötig ist, um praktisch allen löslichen Stickstoff herauszulösen. Dies wurde auf folgende Weise untersucht (Fig. 4):

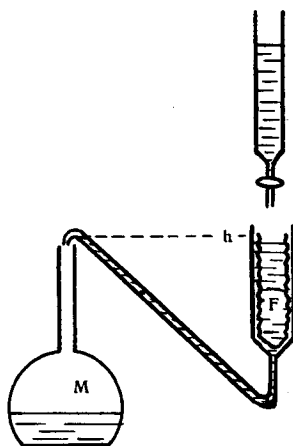


Fig. 4

In eine Filterhülle F wurden 5 g des Torfdüngemittels eingewogen. Hierauf wurde Wasser von Zimmertemperatur langsam zugetropft (ca. 8 Tropfen pro Minute). Hatte der Wasserstand die Höhe h erreicht, so begann die Lösung in den Meßkolben M zu tropfen. Je 50 ccm Lösung wurden nun nach der Methode von *Devarda* auf Stickstoff analysiert. Die Resultate sind in Tabelle 13 und in Fig. 4 graphisch aufgetragen. Es handelt sich hier um Werte

für Nitrat- und Ammoniakstickstoff. Es ist jedoch anzunehmen, daß der Verlauf der Lösung des organischen Stickstoffs das gleiche Bild zeigt; denn bei 1200 ccm ist auch praktisch aller lösliche organische Stickstoff gelöst.

Tabelle 13.
Extraktionsgeschwindigkeit.

Wasser		Stickstoff		
Probe ccm	Total ccm	% N gelöst	% des gesamten N gelöst	Total % N gelöst
50	50	3,41	36,7	36,7
50	100	1,13	12,2	48,9
50	150	1,05	11,3	60,2
50	200	0,73	7,8	68,0
50	250	0,59	6,4	74,4
50	300	0,42	4,5	78,9
50	350	0,39	4,2	83,1
50	400	0,35	3,8	86,9
100	500	0,25	2,7	89,6
100	600	0,28	3,0	92,6
100	700	0,20	2,2	94,8
100	800	0,15	1,6	96,4
100	900	0,10	1,1	97,5
100	1000	0,05	0,6	98,1
100	1100	0,05	0,6	98,7
100	1200	0,03	0,5	
Total		9,18	99,2	99,2

Total waren 9,3 % Stickstoff löslich. Die Zahlen sind alle auf trockene Substanz berechnet (Wassergehalt des verwendeten Torfdüngers = 10 %).

Die absolute Löslichkeit des Torfdüngers ist ziemlich groß. Ihre genaue Bestimmung ist deshalb schwierig, weil es nicht leicht gelingt, molekular-disperse Lösungen von Kolloiden und Suspensionen abzutrennen. Bei Zugabe von wenig Wasser bildet sich ein schwer filtrierbarer Brei.

Extraktionsgeschwindigkeit.

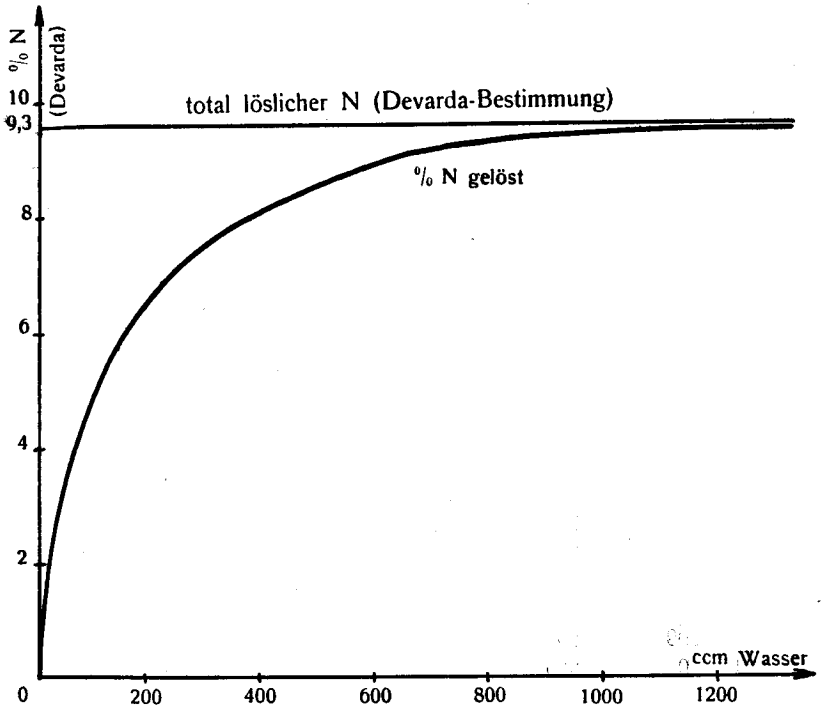


Fig. 5

Die Kurve zeigt, daß sich die stickstoffhaltigen Verbindungen relativ rasch lösen.

Die Löslichkeit wurde ungefähr bestimmt als 35 g Torfdünger pro 100 g Wasser.

f) Elementarzusammensetzung des löslichen und des unlöslichen Anteils.

Um ein ungefähres Bild über die Art der Körper, um die es sich in beiden Fällen handelt, zu bekommen, wurde der unlösliche und der zur Trockne verdampfte lösliche Anteil einer Elementaranalyse unterzogen.

Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 14 in Prozenten und im Verhältnis der Atomgewichte angegeben.

Tabelle 14.

Elementaranalysen des löslichen und des unlöslichen Anteils.

	Asche	C	H	N	O
<i>Lösliches:</i>					
in Prozenten	3,61	36,66	5,15	12,55	42,03
in Atomgewichten		30	51	9	26
<i>Unlösliches:</i>					
in Prozenten	21,19	37,47	5,25	3,55	32,54
in Atomgewichten		31	52	3	21

Es zeigt sich, daß das Verhältnis C : H beim löslichen und beim unlöslichen Teil ungefähr gleich ist. Dagegen ist der Sauerstoffwert im löslichen Anteil größer. Dies ist vor allem auf den grösseren Stickstoffwert zurückzuführen, weil ja ein beträchtlicher Teil des Stickstoffs als Nitratstickstoff vorliegt. Aus diesem Grunde besagen die Analysenwerte des löslichen Teils wenig.

g) Wiederholte Behandlung des unlöslichen Teils mit Stickoxyden und Ammoniak.

Es war zu untersuchen, ob aus dem Unlöslichen durch nochmalige Oxydation (bezw. Nitrierung) und Ammoniakierung unter energischeren Bedingungen nicht noch ein Teil wasserlöslich erhalten werden könnte, oder ob die einmalige Behandlung ausreichend war.

Bei gewöhnlichen Reaktionsbedingungen ließ sich noch Stickstoff anlagern; diese Anlagerung beruhte jedoch nur auf einer durch Adsorption hervorgerufenen Ammonnitratbildung. Die Löslichkeit wird damit nicht gesteigert. Damit ist der Zweck, den letzten Stickstoffrest der Düngung nutzbar zu machen, nicht erreicht. Es wurde deshalb versucht, durch Steigerung der Reaktions-temperatur eine bessere Einwirkung auf die unlösliche Substanz zu erzielen.

Bei 100° C wurden in einer Zirkulationsapparatur nacheinander mehrere Stunden Stickoxyde und Ammoniak durchgeleitet. Die Reaktionsprodukte wurden auf Stickstoff analysiert und mit

Wasser extrahiert. Vom löslichen wie auch vom unlöslichen Teil wurde der Stickstoffgehalt ebenfalls bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 aufgezeichnet.

Tabelle 15.
Weiterbehandlung des unlöslichen Anteils.

	Löslich- keit ‰	org. N ‰	Nitrat N ‰	Ammoniak N ‰	N Total ‰
<i>Ausgangsprodukt:</i>					
Unlösliches eines Torf- düngers	—	1,8	0,1	1,1	3,1 ¹²⁾
<i>Endprodukt:</i>					
Unlösliches bei 100° nochmals mit NO ₂ und NH ₃ behandelt	—	2,4	1,5	3,1	7,0
Lösliches davon	25,8	0,5	0,7	2,5	3,7
Unlösliches davon	74,2	1,9	0,2	0,6	2,7

Aus Tabelle 15 geht hervor, daß der Gesamtstickstoffgehalt merklich steigt. Wichtig ist vor allem das Ansteigen des Gehalts an organischem Stickstoff auf 2,4 %. An Nitrat- und Ammoniakstickstoff liegt nur eine geringe Vermehrung vor; als Hauptgrund dafür ist die geringere Adsorption bei 100° anzunehmen.

Ungefähr ein Viertel der Substanz läßt sich in lösliche Form überführen. Es zeigt sich jedoch, daß nahezu gleichviel Stickstoff unlöslich bleibt, wie im Ausgangsprodukt. Es wird also wohl neuerdings Stickstoff in löslicher Form angelagert; der vorher unlösliche Stickstoff des Torfdüngemittels ist jedoch nur in geringer Menge löslich geworden.

Mit der Tatsache, daß bei der Verschärfung der Reaktionsbedingungen eine weitere Oxydation und Stickstoffanlagerung möglich ist, ist die Erscheinung erklärt, daß bei der Herstellung

¹²⁾ Beim Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden in Tabelle 12 ist darauf zu achten, daß sich die vorliegenden auf Unlösliches als 100 % gerechnet beziehen, während diejenigen in Tabelle 12 sich auf Torfdünger als Ausgangsprodukt beziehen, wovon 28 bzw. 22 % unlöslich sind.

des Torfdüngers die Analysen und Löslichkeiten der einzelnen Chargen stets schwankten (s. Tab. 12). Die Reaktion wird eben je nach Reaktionsbedingungen etwas mehr oder weniger weit getrieben. In der industriellen Fabrikation wird es eine Frage der Kalkulation sein, wie hochprozentig der Stickstoffdünger hergestellt werden soll, d. h. wie weit sich die Steigerung der Reaktionsbedingungen lohnt.

h) Verschwelung des Unlöslichen.

Eine Verschwelung von 10 g des Unlöslichen (wasserfrei) bei 500° ergab folgende Resultate:

Gas	1265 ccm
Koks	42,6 %
Teer	24,4 %
Wasser	19,1 %

Die große Teerausbeute ist durch die Anreicherung der Bitumenstoffe zu erklären. Durch die Oxydation mit Stickoxyden und die Ammoniakierung werden also, wie auch aus dem allgemeinen Teil ersichtlich ist, vorwiegend die Huminsubstanzen wasserlöslich erhalten. Sie sind auch vom Standpunkt der Düngung die wertvolleren Anteile, weil sie nicht nur die Aufgaben der Humusdüngung (s. Einleitung) erfüllen, sondern weil auch der größte Teil des angelagerten Stickstoffs mit ihnen wasserlöslich wird.

6. Behandlung des Schwelrückstandes mit Stickoxyden und Ammoniak

Eine Verschwelung von Muritorf bei 500° ergibt eine Ausbeute an Halbkoks von 49 % (auf trockene Substanz berechnet). Es wurde nun untersucht, wieweit dieser Schwelrückstand noch zur Oxydation und Stickstoffanlagerung nach den an unverschweltem Torf angewandten Methoden befähigt ist.

Dazu wurde eine Probe des Halbkokes in einer Zirkulationsapparatur mit Stickoxyden behandelt. Im Gegensatz zum analogen Versuch mit unverschweltem Torf wurde weder eine Erwärmung

noch eine Farbänderung beobachtet. Bei der nachfolgenden Behandlung mit Ammoniak wurde eine geringe Erwärmung festgestellt. Sie ist jedoch lediglich auf eine Neutralisation der geringen Mengen von Stickoxyden, welche adsorbiert vorlagen, mit Ammoniak zurückzuführen.

Die Analyse des Endproduktes, die in Tabelle 16 angegeben ist, bestätigte, daß der Schwelrückstand lediglich adsorptiv geringe Mengen von Stickstoff binden kann, und zwar zuerst als NO_2 , welches dann mit Ammoniak Ammonnitrat bildet, und nacher als Ammoniak.

Tabelle 16.

Stickstoffaufnahme eines Muritorf - Schwelrückstandes.

Totaler Stickstoffgehalt des Schwelrückstandes	2,25 % N
Stickstoffgehalt des mit NO_2 und NH_3 behandelten Schwelrückstandes	
Ammoniakstickstoff	2,23 % N
Nitratstickstoff	1,22 % N
organischer Stickstoff	2,32 % N
N total	5,77 % N

Es zeigt sich damit, daß die Oxydation und Stickstoffanlagerung durch Stickoxyd- und Ammoniakbehandlung durch die Bitumina und vor allem durch die Huminsubstanzen bedingt ist, während die Schwelrückstände dazu, zum mindesten unter gelinden Reaktionsbedingungen, zu wenig reaktionsfähig sind.

D. Anhang (Analysenmethoden)

1. Bestimmung des Wassergehaltes

Die Bestimmung des Wassergehaltes im Torf durch Trocknung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur liefert zu niedrige Resultate, weil sich die letzten Reste des kolloidal gebundenen Wassers auf diese Weise nicht abtrennen lassen. Eine Erhöhung der Temperatur auf 100° hat jedoch bereits eine partielle Zersetzung der Torfsubstanz zur Folge.

Genauere Resultate ergab die Methode von *Schlöpfer*¹⁾:

10 gr der Substanz wurden mit ca. 300 ccm Xylol versetzt und destilliert. Das Wasser wird vom Xylol verdrängt und destilliert mit diesem über (120—145°). Nach dem Überdestillieren von ca. 150 ccm Xylol verschwand die Trübung des Destillates, d. h. es war alles Wasser überdestilliert. Das Meßgefäß besteht aus einem in ccm eingeteilten Rohr, an dem oben ein weiteres Gefäß von über 150 ccm angeschlossen ist. Das spezifisch schwerere Wasser sammelt sich im geeichten Rohr an, wo sein Volumen abgelesen werden kann.

2. Bestimmung des Stickstoffgehaltes

a) Gesamtstickstoff.

Bei Abwesenheit von Nitraten wurde zur Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes die Methode von *Kjeldahl*²⁾ angewandt:

Ca. 0,3 gr. Substanz werden mit 20 ccm 96 %iger Schwefelsäure und 10 ccm 20 %igem Oleum unter Beifügung von gleichen Gewichtsteilen Selen und Quecksilberoxyd als Katalysatoren³⁾ aufgeschlossen. Die Lösung wird hierauf mit 30 %iger Natronlauge stark alkalisch gemacht, das Quecksilber mit Natriumsulfid gefällt, der Überschuß des Sulfides durch Kupfersulfat gebunden und das gebildete Ammoniak durch Destillation in titrierte Säure bestimmt.

¹⁾ Z. f. angew. Ch. 27, 52 (1914).

²⁾ *Terres*, Gas- und Wasserfach, 62, 173, 192 (1919).

³⁾ *Beet*, Fuel 11, 196 (1934).

Bei Abwesenheit von Nitratstickstoff wurde der Gesamtstickstoffgehalt nach der Methode von *Dumas* durch Verbrennung ermittelt, wobei die Versuchsanordnung von *Furrer*⁴⁾ übernommen wurde.

Einzelne Werte wurden durch Mikroanalyse bestimmt.

b) Ammoniakstickstoff.

Der in Form von Ammoniumion oder als adsorbiertes Ammoniak gebundene Stickstoff wurde durch Destillation mit Kalilauge und Auffangen des Ammoniaks in titrierter Säure bestimmt.

c) Nitratstickstoff.

Nach der Methode von *Devarda*⁵⁾, alkalische Reduktion des Nitratstickstoffs mit Devarda'scher Legierung und Destillation des gebildeten Ammoniaks in titrierte Säure, wurde die Summe von Nitrat- und Ammoniakstickstoff erhalten, woraus sich durch Subtraktion des vorher bestimmten Wertes für Ammoniakstickstoff die Nitratstickstoffmenge ergab.

Das lästige starke Schäumen während der Reaktion wurde dadurch gemildert, daß erstens einige Tropfen Amylalkohol zugesetzt wurden, und daß ferner die Reaktion nicht in einem Erlenmeyerkolben, sondern in einem Rundkolben vorgenommen wurde. Durch das Erweitern des Gefäßdurchmessers wurde die Schaumbildung an der kritischen Stelle stark zurückgedrängt.

⁴⁾ Dissertation E. T. H., Zürich 1936.

⁵⁾ Z. f. anal. Ch. **33**, 113 (1894).

E. Zusammenfassung

1. Es wurde eine theoretische Übersicht gegeben über die Möglichkeiten der Reaktion von Torf mit Säuren, Chlor, Stickoxyden und Ammoniak. Es ergab sich, daß die Anlagerung von Stickstoff an Torf durch eine vorhergehende partielle Oxydation begünstigt wird. Als Oxydationsmittel wurde Stickstoffdioxid gewählt, welches auf die verschiedenen Teile der Torfsubstanz hauptsächlich oxydierend, daneben aber auch nitrierend einwirkt. Die Oxydation führt zu einer Erhöhung der Zahl der OH-Gruppen. Dadurch wird der Torf befähigt, größere Mengen Ammoniak anzulagern.

2. Torf wurde erst mit verschiedenen Säuren und Chlor, anschließend mit Ammoniak behandelt, die Produkte wurden analysiert, mit Wasser extrahiert und die löslichen und unlöslichen Anteile ebenfalls auf Stickstoff analysiert. Lediglich bei der Vorbehandlung mit Salpetersäure und bei derjenigen mit Chlor wurde eine wesentliche Verbesserung der Stickstoffaufnahme erreicht. Sie ist im ersteren Falle auf eine partielle Oxydation der Torfsubstanz durch die Salpetersäure, im letzteren auf eine Ammonchloridbildung zurückzuführen.

3. Torf wurde mit Stickoxyden behandelt, die Produkte wurden analysiert, mit Wasser extrahiert und löslicher und unlöslicher Teil auf Stickstoff untersucht. Um etwaige Stickstoffverluste zu ermitteln, wurde eine Stickstoffbilanz der Reaktion aufgestellt, welche erwies, daß keine nennenswerten Verluste an Stickstoff zu verzeichnen sind. Die Löslichkeit des Produktes in Sodalösung und Natronlauge wurde bestimmt. Sie war gegenüber derjenigen von unbehandeltem Torf stark gestiegen, was auf eine Bildung von —OH, bzw. —COOH-Gruppen hinweist. Damit ist die oxydative Einwirkung der Stickoxyde auf den Torf bewiesen. Das adsorbierte Stickstoffdioxid wurde auf verschiedene Arten zu bestimmen versucht.

4. Torf wurde nach der Reaktion mit Stickoxyden noch mit Ammoniak behandelt. Die Reaktionsprodukte wurden analysiert, mit Wasser extrahiert und löslicher und unlöslicher Teil auf Stickstoff untersucht. Das Produkt wurde in Bezug auf Stickstoffaufnahme und Wasserlöslichkeit durch Anwendung einer geeigneten Apparatur erheblich verbessert. Es wurden so Produkte mit über 14 % Stickstoff erhalten, wobei bis 95 % desselben wasserlöslich vorlagen. Die Geschwindigkeit der Auflösung der stickstoffhaltigen Verbindungen in Wasser wurde ermittelt. Vom löslichen und vom unlöslichen Teil wurde eine Elementaranalyse durchgeführt.

5. Der unlösliche Teil der hergestellten Torfdünger wurde unter energischeren Bedingungen nochmals mit Stickoxyden und Ammoniak behandelt, wobei wiederum einige Prozente Stickstoff angelagert werden konnten. Der im unlöslichen Teil enthaltene Stickstoffrest ließ sich jedoch nicht in wasserlösliche Form überführen.

6. Der unlösliche Teil der hergestellten Torfdünger wurde verschwelt und dabei eine relativ große Teerausbeute erhalten.

7. Der Schwelrückstand eines Torfes wurde mit Stickoxyden und Ammoniak behandelt. Die Stickstoffaufnahme war jedoch nur gering.

Lebenslauf

Ich wurde am 28. Juni 1910 in Winterthur geboren und durchlief daselbst die Primar- und Sekundarschule. Vom Frühling 1928 an bereitete ich mich am Maturitätsinstitut Dr. Tschulok auf die Aufnahmeprüfung der E. T. H. vor. Diese bestand ich im Herbst 1930, worauf ich mich als Studierender an der Abteilung für Chemie einschrieb. Im Frühjahr 1935 bestand ich die Diplomprüfung. Hierauf begann ich die vorliegende Promotionsarbeit und bekleidete daneben seit Juli 1935 die Stelle eines Vorlesungsassistenten für anorg. Technologie bei Herrn Prof. Dr. Guyer.

Zürich, 28. 9. 1937.

J. E. Ruckstuhl.