

Fig. 6. Skizze einer Apparatur für die praktische Durchführung.

mäßige Berieselung mit Salzsäure oder Säuregemisch stattfindet; eine feine Zerstäubung statt der Berieselung würde vielleicht ebenso zweckmäßig sein. Auf alle Fälle müssen mehrere Türme hintereinander geschaltet werden, denn wenn auch in dem einen Turm die Hauptreaktion stattfindet, so gehen bei höherer Konzentration der Säure doch Gase unverbunden weiter und kommen erst im nächsten Turm zur Umsetzung. Die dabei entstehenden verdünnten Säuren werden zur Anreicherung immer wieder auf den vorhergehenden Turm aufgegeben. Auf diese Weise muß schließlich am Anfang eine verhältnismäßig konzentrierte Schwefelsäure erhalten werden, während am Ende Salzsäuregas austritt, welches in der üblichen Salzsäureapparatur aufgefangen und absorbiert wird. Praktisch kommt aber weiter noch hinzu, daß man das Chlorgas aus den elektrolytischen Bädern kalt verwendet, während die schwefelige Säure als heißes Röstgas zur Verfügung steht, dessen fühlbare Wärme man zweckmäßig ausnützen wird. Würde man nun das heiße Röstgas und das kalte Chlor direkt im ersten Turm zusammenbringen, so würde die Reaktion zwar etwas lebhafter werden, der Enderfolg wäre aber doch nur eine verdünnte Schwefelsäure, die noch durch Salzsäure, Chlor und schweflige Säure verunreinigt wäre. Will man eine salzsäurefreie Schwefelsäure erzielen, so muß man, wie unsere Versuche zeigen, die Schwefelsäure so weit konzentrieren, daß sie wenigstens auf ein spezifisches Gewicht von 1,6 kommt. Das läßt sich erreichen, wenn noch ein besonderer Turm vorgeschaltet wird, in welchen die heißen Röstgase zunächst allein eintreten, und der mit der Säure des ersten Reaktionsturmes berieselst wird. Hierdurch erreicht man die vollständige Austreibung der Salzsäure und gleichzeitig eine Konzentration der Schwefelsäure ähnlich wie im Gloverturm. Die ablaufende Säure muß dann die Stärke von Groversäure haben, was nach unseren Versuchen erreichbar ist. Diesen Vorschlag des Vorturmes hat schon Tobler (Amer. Pat. 1332581) gemacht; eine Erwähnung dieses Apparaturvorschlags haben wir aber nur bei Coppadoro¹¹⁾ gefunden, in der deutschen Literatur ist derselbe anschließend nicht bekanntgeworden. Die obenstehende Skizze einer für praktische Zwecke geeigneten Apparatur (Fig. 6) haben wir unter Zugrundelegung des Toblerschen Vorschlags angefertigt.

Die heißen Röstgase treten in Turm 1; die Abgase aus Turm 1 und das frische Chlor werden in den Turm 2 eingeführt, in welchem die eigentliche Hauptreaktion vor sich geht. Der Vorturm 1 wird mit dem Säuregemisch von Turm 2 berieselst. Die aus Turm 2 austretenden noch unverbundenen Gase reagieren dann in Turm 3 mit dem Wasser der aus dem ersten Turm ablaufenden und auf Turm 3 gepumpten Salzsäure. Das von Turm 3 ablaufende dünne Säuregemisch wird auf Turm 2 gepumpt. An den Turm 3 schließt sich eine gewöhnliche Salzsäureabsorptionsanlage an, bestehend aus Reihen von irgendwelchen Turills mit dem üblichen Kondensations-schlüfturm 4 für die Beseitigung der letzten Salzsäurereste.

Bei der hohen Temperatur in Turm 1 wird kaum mehr schweflige Säure in der Schwefelsäure zurückbleiben, als in der handelsüblichen Schwefelsäure vorhanden ist. Weiter aber können auf Wunsch auch diese Reste, wie wir gefunden und gezeigt haben, leicht durch einen Luftstrom beseitigt werden. Freies Chlor ist nach unseren Versuchen nicht mehr in der Schwefelsäure anzutreffen.

Sorgt man für einen Chlorüberschuß beim Zusammenbringen der Gase, so wird auch keine schweflige Säure und keine Schwefelsäure

in der erzeugten Salzsäure anzutreffen sein. Die eventuelle Entfernung von Chlor aus Salzsäure kann nach D. R. P. 157044 des Konsortiums durch Ferrochlorid, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide oder Holzkohle vor der Kondensation der Gase geschehen.

Die Höhe der Türme oder die Reaktionsoberfläche im Innern derselben ist natürlich für den Enderfolg von wesentlicher Bedeutung.

Zusammenfassung.

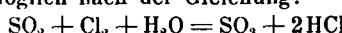
Die Umsetzung von Schwefeldioxyd und Chlor mit Wasser geht quantitativ vor sich. Es entstehen aber zunächst Säurenebel, die nur schwer zu kondensieren sind, und zwar Schwefelsäurenebel schwieriger als Säurenebel.

Für praktische Zwecke benutzt man zur Durchführung der Reaktion anstatt Wasser konzentrierte Salzsäure. Mit zunehmender Anreicherung der Mischsäure an Schwefelsäure nimmt der Salzsäuregehalt des Gemisches ab und verschwindet bei der Erreichung eines spezifischen Gewichtes von 1,6 fast vollständig. Die abgebenden Chlorwasserstoffgase werden für sich in der üblichen Salzsäureapparatur aufgefangen und auf Salzsäure verarbeitet.

Erhöhte Temperatur begünstigt den Reaktionsverlauf, ebenso feinste Zerstäubung des Wassers.

In der erhaltenen Schwefelsäure findet sich stets schweflige Säure gelöst, auch bei Verwendung eines Chlorüberschusses. Die vorhandenen Mengen von Schwefeldioxyd oder Chlor lassen sich durch einen Luftstrom aus der Schwefelsäure leicht fast restlos entfernen.

Es ist nicht möglich nach der Gleichung:



Schwefeltrioxyd herzustellen.

Die durch die Umsetzung:



praktisch erreichbare Konzentration der Schwefelsäure ist die von Kanimersäure oder Groversäure (66—88%).

[A. 78.]

Die Phosphorsäurefrage unter kritischer Berücksichtigung des Aereboe-Wrangellschen Düngungssystems').

Von Prof. Dr. F. HONCAMP, Rostock.

(Eingeg. am 10.5. 1923.)

Die Unentbehrlichkeit der Phosphorsäure als Pflanzennährstoff ist schon durch die ältesten Beobachtungen in der pflanzlichen Mineralstoffphysiologie einwandfrei festgestellt worden. Wie groß und stark das Phosphorsäurebedürfnis der Pflanzen ist und wie schnell sich die Phosphorsäureaufnahme vollzieht, geht nach F. Czapек aus folgendem hervor: „Setzt man einer Wasserkultur das gewöhnlich als Phosphor-

¹¹⁾ Unter dieser Aufschrift ist von O. Lemmermann eine Broschüre herausgegeben worden, in welcher eine Reihe von namhaften Agrikulturchemikern, wie Haselhoff, Hasenbäumer, Lemmermann, Mitscherlich, Nolte, Pfeiffer u. a., zu dem neuen Aereboeschen Düngersystem ohne Ausland-phosphate Stellung genommen haben. Da diese Frage von einschneidender Bedeutung nicht nur für die Phosphate verarbeitende, sondern auch für die gesamte chemische Düngerindustrie sowie für unsere Volks- und Landwirtschaft ist, habe ich in den obigen Ausführungen versucht, einen zusammenfassenden Überblick über den derzeitigen Stand der Phosphorsäurefrage zu geben und aus diesem Grunde auch eine Anzahl anderer einschlägigen Ausführungen und Betrachtungen berücksichtigt.“

nahrung dargereichte Monokaliumphosphat KH_2PO_4 , zu und bestimmt die Acidität der Lösung, so kann man selbst in den ersten Entwicklungsstadien der Pflanze schon nach 24 Stunden einen erheblichen Rückgang im Aciditätstiter beobachten, indem die in Wasserstoff und HPO_4^{2-} schwachdissociierten H_2PO_4^- -Ionen mit großer Schnelligkeit zur Resorption gelangen.“ Aus der Tatsache, daß die Phosphorsäure im pflanzlichen Organismus sowohl als Phosphation, als auch in Form wichtiger Kohlenstoffverbindungen, so namentlich in den Proteiden, Globoiden, Lecithinen u. a., regelmäßig vorkommt, folgt ohne weiteres ihre große Bedeutung für den pflanzlichen Stoffwechsel im allgemeinen. Die Pflanze deckt ihren Phosphorsäurebedarf aus dem Boden, in welchem sich letztere in anorganischer Bindung, und zwar vorwiegend als Di-, Tri- und Tetraphosphate des Calciums und Magnesiums, aber auch gelöst in den Bodenwässern als Phosphation und in organischen Verbindungen, wie sie aus den im Ackerboden verbleibenden Wurzel- und Stoppelrückständen resultieren, vorfindet. Daß freilich höherorganisierte Pflanzen ihren Phosphorbedarf aus organischen Phosphorverbindungen zu decken vermögen, wie dies z. B. J. Stoklasa für Hafer aus Glycerophosphorsäure und Lecithinen nachgewiesen haben will, ist nach F. Czapek wohl dahin zu deuten, daß die hier als möglich erkannte Phosphorresorption aus Lezithinen usw. mindestens partiell auf eine Orthophosphorsäureresorption hinausläuft, da diese organischen Phosphorsäureester in Substrate durch Bakterientätigkeit leicht gespalten werden unter Bildung von Phosphorsäure. Was endlich noch die chemische Form anbetrifft, in welcher die Aufnahme dieses so überaus wichtigen Nährstoffes durch die Pflanze erfolgt, so kommen hierfür alle Salze der gewöhnlichen Orthophosphorsäure in Betracht, sofern die Basen nicht pflanzenschädlich und die Salze selbst direkt oder indirekt unter Beihilfe anderer Umstände genügend löslich sind. Die sauerstoffärmeren Säuren des Phosphors, wie Meta- und Pyrophosphorsäure kommen für die Pflanzenernährung nicht in Frage, wenigstens nicht direkt, sondern nur im Wege des Überganges in Orthophosphorsäure.

Wie die Aufnahme der Mineralstoffe und demgemäß auch die der Phosphorsäure im besonderen erfolgt, ist heute eine noch nicht ganz geklärte Frage. Selbstverständlich ergibt sie nur in gelöster Form, und zwar auf dem Wege des osmotischen Stoffaustausches. M. von Wrangell¹⁾ hat nun neuerdings die Ansicht vertreten, daß die Phosphorsäureaufnahme ein wechselseitiges Spiel der Aufnahme von Kationen und Anionen darstelle. Hierdurch soll eine Reaktionsänderung im Boden hervorgerufen werden und diesem Wechselspiel sauer \leftrightarrow alkalisch jedenfalls eine größere Rolle bei der Löslichmachung unlöslicher Stoffe zukommen als z. B. den ausgeschiedenen sauren Wurzelsekreten. Den letzteren schreiben eine Anzahl von Forschern, wie Dyer²⁾, Kunze³⁾, Lemmermann⁴⁾, Pfeiffer⁵⁾, die Löslichmachung gewisser schwerlöslicher Phosphate durch bestimmte Pflanzen zu. Andere wiederum, wie Aberson⁶⁾, Mitscherlich⁷⁾ und namentlich F. Czapek⁸⁾, bestreiten dagegen, daß in dem Zellinhalt der Wurzelhaare eine saure Lösung vorhanden ist, welche in freien diosmotischen Austausch mit Salzen des Bodens treten kann. Aus der Tatsache, daß verschiedene Kulturpflanzen aus schwerlöslichen Mineralstoffen ungleiche Mengen der einzelnen Nährstoffe aufnehmen, folgt E. Mitscherlich, daß dieses individuelle Verhalten einzelner Arten nicht chemisch, also nicht durch eine Art der Wurzelausscheidungen der Pflanze begründet werden kann, sondern auf physikalische Unterschiede derselben zurückgeführt werden muß. Nach Czapek sollen nur geringe Mengen von saurem Kaliumphosphat in den Wurzelhaaren vorhanden sein, welches freilich gleichfalls direkt oder infolge von Umsetzungen mit Chloriden lösende Aktionen hervorbringen könnte. F. Czapek ist vielmehr der Ansicht, daß das durch die Atmung der Wurzeln produzierte Kohlendioxyd aktiv lösend auf die im Boden absorbierten oder schwerlöslichen Stoffe einwirkt, und daß die Wirkung dieser Kohlensäurelösung eine gleiche sei wie jeder anderen Säure von entsprechender Konzentration von Wasserstoffionen. Hiernach würde also die Resorption ungelöster Bodenbestandteile durch die Wurzeln zwar wohl auf einer aktiv lösenden Tätigkeit derselben beruhen, aber nicht infolge des Auftretens von sauren Wurzelsekreten (organischen Säuren), sondern die schwerlöslichen Stoffe würden ausschließlich durch das Aufschließungsvermögen der Kohlensäure aufnahmefähig gemacht. Neuerdings neigt F. Czapek¹⁰⁾ übrigens dazu, beobachtete Säureerscheinungen, welche Keimwurzeln auf Lackmuspapier hervorrufen, als Kolloidwirkungen im Sinne von Baumann und Gully aufzufassen. Letzterem widersprechen freilich die sehr exakten Untersuchungen von Aberson,

¹⁾ Landw. Versuchsstat. 96, 207 [1920]. ³⁾ Centr. f. Agrikulturchemie 23, 799 [1894]. ⁴⁾ Jahrb. f. wissenschaftl. Bot. 42, 357 [1906]. ⁵⁾ Landw. Versuchsstat. 67, 107 [1907]. ⁶⁾ Ebenda 77, 217 [1912]. ⁷⁾ Jahrb. f. wissenschaftl. Bot. 47, 41. ⁸⁾ Landw. Jahrbücher 36, 309 [1907]; desgl. 38, 134 [1909]; desgl. 49, 376 [1916]. ⁹⁾ Biochem. d. Pflanzen, Verlag F. Fischer. Jena 1905. ¹⁰⁾ Jahrb. f. wissenschaftl. Bot. 56, 97 [1915].

welcher bei der Beurteilung der Säurewirkung von Wurzeln von der Kenntnis der Stärke der ausgeschiedenen Säure, d. h. von ihrer Wasserstoffionenkonzentration ausging und sich als erster bei der Lösung dieser Frage der elektrometrischen Methode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bediente. Aberson kommt auf Grund seiner Ergebnisse zu dem Schluß, „daß erstens die Wurzelsekrete keine nennenswerte Konzentration der Wasserstoffionen besitzen und deshalb als lösendes Agens nicht in Betracht kommen, und daß zweitens die Konzentration der Wasserstoffionen einer gesättigten Kohlensäurelösung, wie sie in der schleimigen Hülle der Wurzelhaare vorkommt, vollständig genügt, die unlöslichen Bodenbestandteile, speziell die Phosphate, in Lösung zu bringen“.

H. Kappen¹¹⁾ bezeichnet freilich diese Anschauung als zu weit gehend, weil zunächst das Bodenwasser kein reines Wasser, sondern eine Salzwasser darstellt, und dieser Salzgehalt (saurer Carbonate) nicht nur die Löslichkeit der Kohlensäure beeinflußt, sondern auch den Dissoziationsgrad derselben herabsetzt. Ferner betrachtet es H. Kappen auch als höchst unwahrscheinlich, daß die Imbibitionsflüssigkeit der schleimigen Membranschichten der Wurzelhaare, welche mit dem Bodenpartikelchen in so innigem Kontakt stehen, eine gesättigte Lösung von Kohlensäure darstellt, weil dieses Quellungswasser nicht nur von der außerhalb der Pflanzenwurzeln befindlichen Bodenlösung, sondern auch von den innerhalb der Pflanzenwurzeln befindlichen Säften auf dem Wege der Diffusion beeinflußt wird. H. Kappen hat dann gleichfalls unter Verwendung der elektrometrischen Methode des Säurenachweises eine Anzahl verschiedener Wurzelsäfte untersucht und kommt hierbei zu dem Ergebnis, daß die durch Titration bestimmten Aciditätsgrade nicht etwa auf Adsorptionswirkungen, sondern auf der wirklichen Gegenwart von Säuren beruhen. Im allgemeinen stimmen die Ergebnisse mit denen von Kunze, Lemmermann und auch Aberson überein, wenn schon letzterer sie auch teilweise anders deutete. Sie zeigen, daß die geprüften Gramineen und außerdem auch die Buschbohne im Säuregehalt des Wurzelsaftes hinter allen anderen geprüften Pflanzen zurückstehen, während gewisse Leguminosen, so die Lupine, und dann vor allen Dingen der Buchweizen, zu den Pflanzen mit saurer Reaktion zu gehören scheinen. Demnach muß also angenommen werden, daß es nicht allein vitale Prozesse der Pflanzenwurzeln sind, welche die Löslichkeit der mit ihnen in Kontakt stehenden Bodenteilchen vermeilen und aktive Lösungsprozesse verursachen, sondern daß auch, wenigstens bei gewissen Pflanzen, die Ausscheidung von organischen Säuren durch die Wurzeln bei der Aufnahme schwerlöslicher Mineralstoffe mitwirkt. Mit Recht betrachtet daher H. Kappen die Reaktion der Säfte als eine ganz typische Eigenschaft der verschiedenen Pflanzenarten, welche den physiologischen Funktionen dieser direkt angepaßt ist.

Nach den neueren Untersuchungen von M. v. Wrangell¹²⁾ soll nun schon der Kalkphosphorsäurefaktor, d. h. das Verhältnis der Moleküle $\text{CaO} : \text{Moleküle } \text{P}_2\text{O}_5$ einen Rückschluß auf die Fähigkeit der Pflanzen schwerlösliche Kalkphosphate aufzuschließen gestatten. Ist dieser Faktor hoch, so resultiert eine gute Kalkphosphatverwertung, umgekehrt ergibt sich eine schlechte Ausnutzung bei einem niedrigen Kalkphosphorsäurefaktor. Wir würden uns also den Vorgang selbst in der Weise verlaufend zu denken haben, daß saure Wurzelsekrete ebenso wie das kohlensäurehaltige Quellungswasser der schleimigen Wurzelumhüllungen zunächst lösend auf die im Boden vorhandenen und mit den Wurzelhaaren in Berührung stehenden Kalkphosphate wirkt. Die kalkliebenden Pflanzen werden dann nach der Ansicht von M. v. Wrangell sofort die gelösten Calciumionen verbrauchen und die Dissoziation der Kalkphosphate kann weitergehen. Bei kalkfliehenden Pflanzen häufen sich aber allmählich die Calciumionen in der Lösung im Verhältnis zu den PO_4^{2-} -Ionen, und eine weitere Lösung und Dissoziation von Kalkphosphaten wird unterbunden. Demnach würden die Pflanzen die Resorption der mineralischen Nährstoffe im allgemeinen ausschließlich oder doch vorwiegend mit der Aufnahme von Kationen beginnen, hierdurch eine saure Bodenreaktion verursachen, die ihnen dann wiederum die Phosphorsäureaufnahme gestattet. Es würden also alle Pflanzen, welche große Kalkmengen nicht nur aufzunehmen, sondern auch zu verwerten in der Lage sind, auch entsprechend Phosphorsäure resorbieren können. Je kleiner aber das Kalkbedürfnis ist, und je weniger die betreffende Pflanze Einrichtungen besitzt, den im Überfluß aufgenommenen Kalk im Laufe des Stoffwechselprozesses unschädlich zu machen, desto früher wird im allgemeinen die Phosphorsäureaufnahme aus Kalkphosphaten behindert werden. Infolgedessen zählen die Leguminosen, die ja meist kalkliebende Pflanzen sind, zu denen, welche die Bodenphosphorsäure in der Regel sehr gut auszunützen pflegen, während dies für die Gramineen, welche im allgemeinen nur

¹¹⁾ Landw. Versuchsstat. 91, 1 [1918] (dasselbst auch ausführliche Literaturbesprechung).

¹²⁾ Ebenda 96, 1 u. 209 [1920]; ferner Landw. Jahrb. 57 [1922].

ein geringes Kalkbedürfnis besitzen, nicht zutrifft. Wenn die Lupine, obwohl sie sich von allen bisher geprüften Kulturpflanzen durch die höchste Acidität auszeichnet, bei Gegenwart leichtlöslicher oder physiologisch alkalischer Kalksalze nicht gedeiht, so müßte dies dann mit einer Ernährungsstörung, und zwar hauptsächlich durch eine behinderte Phosphorsäureaufnahme zu erklären sein. H. Kappen geht hierbei von der wahrscheinlichen Annahme aus, daß der saure Wurzelsaft der Lupine, wenn diese Pflanzen in stark mit Kalk gedüngten Böden wachsen und viel Kalk daraus aufnehmen, einer Neutralisation unterliegt, und daß durch diese Herabsetzung der Acidität das Aufschließungsvermögen der Lupinenwurzeln bis zur Unmöglichkeit genügende Nährstoffmengen, namentlich Phosphorsäure und Eisen, aufzunehmen, herabgemindert wird.

Die Verhältnisse liegen also so, daß nicht alle Pflanzen die im Boden vorhandene schwerer lösliche Phosphorsäure in gleichem Umfange aufzuschließen und sich anzueignen vermögen. Eine Tatsache, die bereits längst vor M. v. Wrangell durch eine ganze Anzahl von Forschern einwandfrei festgestellt werden konnte. Neu ist an diesen Untersuchungen vielleicht nur, daß M. v. Wrangell die Aufnahme der Nährstoffe Kalk und Phosphorsäure in einen genetischen Zusammenhang brachte und hierauf das Gesetz vom Kalkphosphorsäurefaktor aufbaute. Weiterhin wissen wir, daß für die Aufschließung und Löslichmachung der Bodenphosphate neben der Pflanze und selbstverständlich auch neben der Bodenart die Bodenreaktion und nicht zum wenigsten auch die Art der Beidüngung mit Stickstoff- und Kalisalzen eine außerordentlich wichtige Rolle spielt, je nachdem wir es mit physiologisch sauren, alkalischen oder neutralen Düngemitteln zu tun haben. Daß auf sauren Moorböden Rohphosphate mit Erfolg als Phosphorsäurequelle für die Ernährung der Pflanze verwandt werden können, ist gleichfalls eine längst bekannte Tatsache. Die Abhängigkeit der Aufschließung und Löslichmachung der Bodenphosphate von der Reaktion der angewandten Düngemittel wurde zuerst von Prianischnikow festgestellt und später durch die Untersuchungen von Seelhorst, Kossowitsch, Söderbaum, Böttcher, Pfeiffer, Mitscherlich u. a. bestätigt. Auch hat Prianischnikow bereits vor Jahren ausdrücklich darauf hingewiesen, daß hierbei der Kalkgehalt des Bodens von ganz besonderem Einfluß ist. Aus den referierenden Übersichten von M. Hoffmann¹³⁾ und O. Nolte¹⁴⁾ über die Ausnutzung von Mineralphosphat durch Kulturpflanzen geht unter anderem einwandfrei hervor, daß man auf Grund zahlreicher Arbeiten sich längst nicht nur über die ungleiche Phosphorsäurenutzbarmachung durch verschiedene Pflanzen, sondern auch darüber klar war, daß die Ausnutzung der Phosphorsäure durch ein und dieselbe Pflanze wesentlich von der Bodenart, d. h. von dem Gehalt an bestimmten Basen und Säuren erheblich beeinflußt wird. Diese Erkenntnis ist in erster Linie das Verdienst der russischen Forscher D. Prianischnikow und P. Kossowitsch sowie deren Schüler. Die hier zur Diskussion stehenden Fragen sind dann von M. v. Wrangell in drei bereits wiederholt angeführten Arbeiten erneut experimentell behandelt worden, und zwar mit dem Erfolg, daß die Ergebnisse der älteren Untersuchungen in der Hauptsache bestätigt wurden. E. Mitscherlich hat sich hierzu wie folgt geäußert: „Immerhin ist es sehr erfreulich festzustellen, daß ein guter Teil der Wrangellschen Versuche — trotz seines Mangels an Exaktheit in der Ausführung — die Ergebnisse von früher und anderorts angestellten Versuchen bestätigt. — Natürlich nur in der Richtung, also qualitativ, nicht quantitativ, wie letzteres nur durch Exaktheit zu erreichen wäre.“ F. Aereboe¹⁵⁾ hat dann diese Ergebnisse, vielleicht infolge der durchaus ungenügenden Literaturangaben in den Wrangellschen Arbeiten, als etwas ganz Neues und Epochemachendes hingestellt, und zwar mindestens insofern, als man nicht die große Bedeutung dieser Tatsachen erkannt hätte. Auch das trifft nicht zu, denn bereits im Jahre 1904 schrieb Söderbaum¹⁶⁾: „Je sicherer es ist, daß die bis jetzt zu wenig beachtete Aufklärung des gegenseitigen Einflusses der Düngemittel der Forschung eine wichtige Aufgabe darbietet und für die Praxis von hoher Bedeutung ist, um so mehr ist gerade auf diesem Gebiete bei der Generalisierung der gewonnenen Resultate und vor allem bei der Übertragung auf die Praxis die allergrößte Vorsicht geboten.“ Vielleicht ändert auch F. Aereboe seine Ansicht, wenn er die P. Ehrenbergsche¹⁷⁾ Kritik der Wrangellschen Arbeiten über Mineralphosphate liest, die folgendermaßen schließt: „Faßt man die Empfindungen, welche beim Durcharbeiten der Ähnlichkeiten zwischen den älteren russischen Veröffentlichungen und den (ohne erwähnenswertes Zitieren dieser) gedruckten jüngeren Arbeiten M. v. Wrangells den unbefangenen Leser beschleichen, in einigen kurzen Sätzen zusammen, so mögen es etwa die fol-

¹³⁾ Mitt. d. Moor-V. 38, 360 [1920]. ¹⁴⁾ Fühlings landw. Ztg. 71, 130 [1922]. ¹⁵⁾ Neue Düngerwirtschaft ohne Auslandsphosphate, Verlag Paul Parey, Berlin 1922. ¹⁶⁾ Ztschr. für Pflanzenernährung u. Düngung, 2, Teil B [1923].

¹⁷⁾ Landw. Versuchsstat., 68, 450.

genden sein: Es ist schade, daß die offenbar des Russischen mächtige und mit den russischen Arbeiten nach ihrer eigenen Angabe doch vertraute M. v. Wrangell, die ja die Hervorhebung der russischen Arbeiten gegenüber der deutschen Agrikulturchemie zu ihrer Aufgabe machen zu müssen glaubte, nicht gleich die fraglichen russischen Arbeiten in Übersetzung der deutschen Agrikulturchemie zugänglich gemacht hat, statt ihre eigenen Veröffentlichungen drucken zu lassen. Man würde dann schneller und besser über die Bedeutung der russischen Arbeiten unterrichtet worden sein und kaum viel weniger gewußt haben, als nach Erscheinen der die russischen Forschungen so wenig zitierenden Arbeiten M. v. Wrangelis.“

Unter der, freilich in keiner Weise bewiesenen, Annahme, daß der Vorrat an schwerlöslichen Phosphaten in allen mineralischen und auch in einem Teil der Niederungsmoorböden leicht für 100 Jahre und länger ausreichen soll, stützt sich das Aereboe-Wrangellese Dünungssystem auf die Fähigkeit gewisser Pflanzen, schwerlösliche Bodenphosphorsäure aufzunehmen und hierbei durch die Wirkung physiologisch saurer Düngemittel unterstützt zu werden. Infolgedessen sollen alle Pflanzen, denen, wie z. B. Klee, Luzerne, Serradelle usw., die oben gekennzeichnete Fähigkeit zukommt, grundsätzlich nicht mit Phosphaten, dafür aber um so stärker mit physiologisch sauren Düngemitteln, wie namentlich Kalisalzen, reichlich gedüngt werden, um hierdurch das Aufschließungsvermögen der genannten Pflanzen für die Bodenphosphorsäure voll und ganz zur Entfaltung zu bringen. Alle Pflanzen mit einem nur geringen Aufschließungsvermögen für die Bodenphosphate, wie z. B. die Gramineen, sollen gleichfalls und in erster Linie mit physiologisch sauren Düngemitteln gedüngt werden, und um die Wirkung dieser Düngestoffe nicht zu kompensieren, zu diesen niemals, wie auch sonst nur wenig, gekalkt werden. Es sind dies die Aereboeschen Vorschläge, soweit sie auf den agrikulturchemischen Untersuchungen von M. v. Wrangell basieren und zunächst für die Agrikulturchemie Interesse haben.

Was zunächst die Behauptung anbetrifft, daß die deutschen Ackerböden ganz allgemein noch auf lange Jahre hinaus genügend Phosphorsäure enthielten, so widersprechen dem eine große Anzahl von Versuchen im ganzen Reich, und zwar auch aus solchen Gegenenden, in denen man bislang jahrtaus. jahrein große Phosphatmengen angewandt hat und die demgemäß mit Phosphat angereichert sein müßten. Es wird hierbei aber auch völlig übersehen, daß die in den ursprünglich bodenbildenden Gesteinen vorhandene Phosphorsäure sich bezüglich einer Löslichmachung sowohl durch Atmosphärierungen als auch durch die Pflanzen außerordentlich verschieden verhält. Ich verweise in dieser Beziehung auf die grundlegenden Untersuchungen von Th. Dietrich und E. Hasselhoff¹⁸⁾. Nicht die Menge der in einem Boden vorhandenen Phosphorsäure ist maßgebend, sondern der Löslichkeitsgrad derselben. Bei den Versuchen der genannten Forscher mit Buntsandstein, Grauwacke, Muschelkalk und Basalt zeigte sich, daß sowohl infolge der atmosphärischen Niederschläge als auch durch die Pflanzen selbst die größte Phosphatmenge aus dem Buntsandstein herausgeholt wurde, während dies bei den drei anderen Gesteinsarten ganz erheblich geringer, zum Teil sogar gleich Null war. Da der Buntsandstein sehr häufig bei leichten Böden als bodenbildendes Gestein auftritt, so erklärt es sich auch, warum oft leichte, an Phosphat arme Sandböden doch nicht auf eine Phosphatdüngung reagieren. Ebenso wie umgekehrt an Phosphat reiche Böden trotzdem sich häufig für eine Phosphatzufuhr dankbar erweisen. Daß die Pflanzenwurzeln nicht alle Gesteinsarten anzugreifen vermögen, folgert ja auch schon aus den Jahrzehnte zurückliegenden klassischen Versuchen von Sachs, welcher zeigte, daß die Wurzeln höherer Pflanzen imstande sind, z. B. polierte Marmorplatten zu korrodieren. Diese Korrosionserscheinungen sollen nach F. Czapek in der Hauptsache auf die von den Wurzeln ausgeschiedene Kohlensäure zurückzuführen sein. Ebenso wie auf Marmor wurden nach F. Czapek die Ätzungen auf Platten aus Dolomit, Magnesit und Osteolith beobachtet, während Silicate jedoch keine Korrosionen zeigten. Letztere lassen sich überhaupt nur bei solchen Mineralien hervorrufen, die in kohlensäurehaltigem Wasser löslich sind. So stellte sich F. Czapek aus feinsten gebrannten Gipsmehl und den gleichen Gewichtsteilen wasserunlöslicher Verbindungen (Carbonat von Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium; Phosphate derselben Metalle) Platten her. Er konnte nun zeigen, daß alle jene Platten, welche aus einem in kohlensäurereichem Wasser merkbar löslichen Stoffen bestanden (Calcium-, Magnesium-, Eisencarbonat; Calcium-, Magnesium-, Eisenphosphat), auch von den Wurzeln korrodiert wurden, während das in Kohlensäure gesättigtem Wasser unlösliche, hingegen in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure und Milchsäure lösliche Aluminiumphosphat von den

¹⁸⁾ Landw. Versuchsstat. 70, 53 [1909] u. Landw. Jahrbücher 47, 115 [1916].

Wurzeln nicht angegriffen werden konnte. Aber auch die Arbeiten von M. v. Wrangell bringen ja deutlich zum Ausdruck, daß die Phosphate in den verschiedenen Gesteinsformen durchaus nicht gleich löslich und durch die Pflanzenwurzeln verwertbar sind. Sie bezeichnet den Obolesandstein, ein estländisches Rohphosphat, mit dem M. v. Wrangell arbeitete, als einen Carbonatapatit, dessen leichte Löslichkeit durch die Pflanze und verdünnte organische Säuren auf den Kohlensäuregehalt zurückgeführt wird. Wie schon von verschiedenen anderen Seiten nachgewiesen worden ist, werden auch tatsächlich die kohlensäurehaltigen sogenannten verwitterten erdigen Phosphorite unter Umständen von den Pflanzen gut verwertet, während dies z. B. für die meist gänzlich carbonatfreien Apatite nicht zutrifft. Es kann also wohl gar kein Zweifel darüber bestehen, daß die Möglichkeit einer Aufschließung der Bodenphosphorsäure und einer Verwertung derselben durch die Pflanze, je nach dem gesteinbildenden Material, eine außerordentlich verschiedene sein kann. Ich möchte hier gleich auch noch einem etwaigen anderen Einwand begegnen, nämlich, daß es sich nicht allein um die Nutzbarmachung der ursprünglichen Bodenphosphorsäure handelt, sondern auch um jene durch jahrelange überreiche Düngung dem Acker im Überfluß einverleibte Phosphatmenge. Infolge des seit fast einem Jahrzehnt bestehenden großen Mangels an Phosphatdüngemitteln wird dieser Vorrat bereits seit Jahren stark in Anspruch genommen. Im übrigen setzt sich aber auch die meist in einer leicht löslichen Form in den Boden gebrachte Düngephosphorsäure im Laufe der Zeit zu schwer löslichen Phosphorsäureverbindungen um, so daß unter gewissen Umständen für die ehemalige Düngephosphorsäure die gleichen Löslichkeitsverhältnisse vorliegen können wie für die eigentlichen und ursprünglichen Bodenphosphate. Schon A. Mayer hat darauf hingewiesen daß gerade die Phosphorsäure außerordentlich fähig ist, unlösliche oder mindestens sehr schwer lösliche Verbindungen einzugehen, so daß sie unter den üblichen Verhältnissen der natürlichen Ackererde nur in verschwindend geringen Mengen in der Bodenlösung angetroffen wird. Nächst der Form, d. h. der chemischen Verbindung, in welcher die Phosphorsäure im Boden vorkommt, ist aber gerade bei der Phosphorsäure die vorhandene Menge derselben von großer Bedeutung für das Gedeihen der Pflanzen. Wie schon erwähnt, enthalten die Bodenwässer nur sehr wenig Phosphorsäure, diese wird vielmehr in erheblichem Maße absorbiert. Die Phosphorsäure wird also den Pflanzenwurzeln im allgemeinen nicht durch das Wasser zugeführt, die Pflanzenwurzeln müssen ihr vielmehr nachgehen. Je mehr Raubbau wir nun mit der Phosphorsäure treiben, was wir ja nach der Ansicht von Aereboe nicht nur können, sondern auch sollen, desto spärlicher wird die Phosphorsäure in der Ackerkrume vorhanden sein und je weitverbreiteter müssen die Wurzeln in den Boden eindringen und sich ausdehnen, um zu der für ihr Wachstum erforderlichen Phosphorsäure zu gelangen. Die Pflanzenwurzeln müssen also Arbeit leisten, die wiederum aus den aufgenommenen Energie Mengen gedeckt werden muß, welche damit für das oberirdische Wachstum, für die Bildung von Reservestoffen usw. verlorengehen. Diese Arbeitsleistungen der Wurzeln werden außerdem um so größer sein, je ungünstiger die Bodenverhältnisse sind, d. h. je mehr Widerstände diese dem Vordringen und Ausbreiten der Wurzeln entgegensetzen. Wir würden also auch hiernach allen Grund haben, im Interesse einer schnellen und tippigen Entwicklung der Pflanze dieser die Phosphorsäureaufnahme so mundgerecht wie möglich zu machen, aber nicht, wie Aereboe vorschlägt, die Pflanze zu zwingen, sich nach der Phosphorsäure abzuquälen.

Was dann die Fähigkeit gewisser Pflanzen, schwerlösliche Bodenphosphorsäure anzugreifen und aufzunehmen anbetrifft, so kann hierüber nach den eingangs gemachten Ausführungen kein Zweifel bestehen. Die Leguminosen und Kreuzblütler gehören zu dieser Pflanzengruppe. Diese Eigenschaft soll nach M. v. Wrangell auf ein stärkeres Aneignungsvermögen der betreffenden Pflanzen für Kalk zurückzuführen sein. Th. Pfeifer bestreitet diese Annahme auf Grund seiner Untersuchungen durchaus, und zeigt, daß auch einige Versuchsergebnisse von M. v. Wrangell selbst hiergegen sprechen. Auch aus den Versuchen von J. Hasenbäumer geht hervor, daß der Wrangellsche Kalkphosphorsäurefaktor, d. h. das molekulare Verhältnis von $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ in der Pflanze durchaus nicht immer stimmt. Weiterhin weist auch O. Nolte nach, daß die von M. v. Wrangell bei ihren Topfversuchen für die Kalk-Phosphorsäure-Aufnahme beobachteten Gesetzmäßigkeiten im freien Lande nicht zutreffen. Hiermit stehen auch die Beobachtungen von J. G. Maschhaupt¹⁹⁾ im Einklang, welcher bei seinen Versuchen über den Einfluß von Düngung und Bodenart auf die Zusammensetzung der Pflanze zu dem Ergebnis kam, daß der Kalkgehalt der Pflanzen keinen größeren

Schwankungen unterworfen ist, der Phosphorsäuregehalt dagegen beträchtlichen. Auch macht O. Nolte mit Recht auf die allgemeine Beobachtung aufmerksam, daß die Pflanzen in trockenen Jahren weniger Phosphorsäure, dagegen mehr Kalk enthalten, was gleichfalls gegen die Annahme eines derartigen Faktors sprechen würde. Ebenso ist E. Mitscherlich der Ansicht, daß der Kalkphosphorsäurefaktor auf einer sehr unsicheren Grundlage steht. Auch O. Lemmermann hat nachgewiesen, daß genau wie bei dem Kalk-Magnesiafaktor, so auch in dem Verhältnis der Nährstoffe Kalk-Phosphorsäure-Magnesia durch eine ganze Reihe äußerer Umstände eine weitgehende Verschiebung eintreten kann. Wenn auch nicht gelehnt werden kann, daß jede Pflanze spezifische Bedürfnisse hat und dementsprechend von dem einen Körper viel, von dem anderen wenig oder gar nichts in den Stoffwechsel gerissen wird, und daß weiterhin diese auswählende Tätigkeit, das sogenannte quantitative Wahlvermögen der Pflanze, in dem Gehalt und der Zusammensetzung der Asche in gewissem Grade zum Ausdruck kommen kann, so fehlen doch bislang bei den widersprechenden Ergebnissen jegliche positive Unterlagen, um solch weitgehende Schlüsse zu ziehen, wie dies M. v. Wrangell tut. Die Behauptung von F. Aereboe, „je größer das Kalkbedürfnis unserer Kulturpflanzen, des o größer die Aussicht, sich schwerlösliche Kalkphosphate des Bodens zur Deckung ihres Phosphorsäurebedürfnisses nutzbar machen zu können“, trifft schon gleich auf die Lupine nicht zu. Die Lupine gehört zu den kalkliegenden Pflanzen, dürfte aber wegen ihrer hohen Wurzelacidität mit in erster Linie in der Lage sein, schwerlösliche Bodenphosphorsäure zu verwerten. Wenn demnach die Lupine im Vergleich zu Rötklee, Luzerne usw. zwar weniger Kalk enthält, trotzdem aber eine sehr große Aufschließungsfähigkeit ihrer Wurzeln besitzt, so kann man dies nicht, wie es F. Aereboe dem Kalkphosphorsäurefaktor zuliebe tut, einfach mit der allmählichen Anpassung der Lupine an die kalkarmen Sandböden erklären, ohne irgendwelche Beweise hierfür zu erbringen. Kurz und gut, der Wrangellsche Kalkphosphorsäurefaktor ist und bleibt vorläufig nur eine Hypothese.

Das gewissen Pflanzen zukommende Vermögen, durch ihre Wurzelsekrete Bodenphosphate aufzuschließen, soll nun nach F. Aereboe durch eine reichliche Düngung von physiologisch sauren Düngemitteln, also in erster Linie von schwefelsaurem Ammoniak und Kalisalzen, unterstützt und gefördert werden. Die Möglichkeit, auf diese Weise aus schwerlöslichen Phosphaten die Phosphorsäure löslich zu machen, besteht zweifelsohne. Schon vor mehr als zwanzig Jahren hat Prianischnikow als erster diese Tatsache festgestellt und seine Ergebnisse sind dann durch die Untersuchungen von Kosswitsch, Söderbaum, Lemmermann, Böttcher, Pfeiffer, Mitscherlich und noch eine Reihe anderer Forscher bestätigt worden. Die Untersuchungen von M. v. Wrangell bieten also in dieser Beziehung auch nichts so Neues, als daß man hierauf ein ganz neues Düngersystem unter Ausschaltung der Auslandsphosphate aufbauen könnte. Wenn dies F. Aereboe trotzdem tut, weil, wie er sich ausdrückt, die Wrangellschen Arbeiten auf ihn in dieser Beziehung „wie eine Erleuchtung“ gewirkt hätten, so bemerkt Th. Pfeiffer in seiner Kritik des Aereboe-Wrangellschen Düngersystems hierzu, daß dies nur daran liegen könne, daß Aereboe als Vertreter der Wirtschaftslehre mit naturwissenschaftlichen Arbeiten sich zu beschäftigen nicht die genügende Zeit gefunden habe. Die Verhältnisse bezüglich der aufschließenden Wirkung von physiologisch sauren Düngemitteln auf schwerlösliche Bodenphosphate liegen aber auch gar nicht so einfach, wie sich dies F. Aereboe scheinbar vorstellt. Zunächst hat schon O. Lemmermann darauf hingewiesen, daß die günstige Wirkung der physiologisch sauren Düngemittel, wie z. B. des schwefelsauren Ammoniaks, für die Nutzbarmachung der Bodenphosphorsäure, durchaus nicht immer auch günstig für das Pflanzenwachstum zu sein braucht und infolgedessen auch unter keinen Umständen verallgemeinert werden darf. Als z. B. Söderbaum bei seinen Versuchen mit Hafer den Salpeter bei Tricalciumphosphat als Phosphorsäurequelle mehr oder weniger durch Ammoniak ersetzte, fand er, daß der Ertrag stark stieg, während bei Gerste unter genau den gleichen Bedingungen das Gegenteil der Fall war. Hier hatte also die Säure offenbar schädlich gewirkt. Ähnliche Beobachtungen konnte auch E. Mitscherlich²⁰⁾ machen. Versuche des Genannten mit zwei- und dreibasisch phosphorsaurem Kalk mit und ohne Zusatz von Ammonsulfat bei gleichen und verschiedenen Mengen des Lösungsmittels zeigten wohl den Einfluß dieses physiologischen Säuren Düngemittels auf die Löslichkeit der Phosphorsäure und führten zu dem Schluß, daß die durch Ammonsulfat und andere Salze gesteigerte Löslbarkeit der Phosphorsäure lediglich den Ionenreaktionen und dem Massewirkungsgesetz zuzuschreiben ist. Im übrigen zeigen aber auch diese Versuche, daß geringe Mengen Ammonsulfat neben zwei-

¹⁹⁾ Verslagen van landbouwkundige Onderzoeken der Rijkslandbouwproefstation 25, 18 [1921].

²⁰⁾ Landw. Versuchstat. 79, 71 [1913].

und dreibasisch phosphorsaurem Kalk die Ernteerträge zu steigern vermögen, während umgekehrt größere Mengen dieses Stickstoffdüngers gleichfalls schädliche Wirkungen auslösten. Wir wissen ja auch heute, nachdem die Frage der Bodenacidität mit in dem Vordergrund der agrikulturchemischen Forschungen steht, daß die einzelnen landwirtschaftlichen Kulturpflanzen gegen saure Reaktionen außerordentlich verschieden empfindlich sind. So z. B. Kartoffeln und Roggen sehr wenig, dagegen andere, wie die Gerste und dann vor allen Dingen die Leguminosen und die Rüben, sehr stark. Wie die Zusammenstellung von O. Nolte ergibt und wie auch erst kürzlich wieder P. Wagner feststellen konnte, ist eine reichliche Stickstoffdüngung zu Leguminosen in Reinsaat fast immer ein völliger Mißerfolg gewesen und zwar scheinbar ganz besonders dann, wenn man als Stickstoffdünger das physiologisch saure Ammonsulfat verwandte. Wenigstens deuten hierauf die schon vor längerer Zeit in Rothamsted gemachten Erfahrungen hin. Auch A. Stutzer²¹⁾ weist an der Hand einer Anzahl von Beispielen darauf hin, daß die oft ungenügende Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks sicherlich in vielen Fällen auf eine schädigende Wirkung der Schwefelsäure zurückzuführen ist. Er warnt daher, durch Handeldünger mehr Säure in den Boden zu bringen als unbedingt notwendig ist. Die meisten der hier mitgeteilten Beobachtungen stützen sich auf die mit Vegetationsversuchen in Töpfen unter Verwendung von Rohphosphaten als Phosphorsäurequelle erzielten Ergebnisse. Die hierbei angewandten Mengen von schwefelsaurem Ammoniak, welche letzten Endes die Lösung der Bodenphosphorsäure mit bewirkt haben (zum Teil entsprechend einer Menge von 20 dz Ammonsulfat per Hektar), sind so ungeheuerlich groß, daß sie in der landwirtschaftlichen Praxis niemals angewandt werden. Es kommt ferner hinzu, daß die Umsetzungen in einem natürlichen Ackerboden des freien Feldes ganz anders verlaufen als bei einem reinen, gewissermaßen künstlich präparierten Sandboden im Vegetationsgefäß und daß in guten Kulturböden die Phosphorsäure sich zum Teil in ganz anderen Formen als in den zu den Versuchen verwandten Rohphosphaten findet. Wie außerordentlich kompliziert hier die Verhältnisse teilweise liegen, geht aus den Darlegungen und Untersuchungen von O. Lemmermann hervor, wonach auf allen guten Kulturböden zunächst das schwefelsaure Ammoniak so schnell nitrifiziert wird, daß es kaum in größerem Maße von den Pflanzen zerlegt werden kann. Wenn hierbei auch anfänglich zwei Säuren entstehen, nämlich salpetrige Säure oder Salpetersäure und Schwefelsäure, die selbstverständlich auf schwerlösliche Phosphate aufschließend zu wirken vermögen, so werden diese doch sehr bald von den basischen Bodenbestandteilen, wie kohlsaurer Kalk, Silikaten usw. gebunden und somit ihre lösende Tätigkeit aufgehoben. Wo diese Umsetzungen aber nicht vor sich gehen und es infolgedessen zu einer Anhäufung von Säure kommt, da sind von vornherein für eine gedeihliche Entwicklung der Pflanzen ungünstige Wachstumsverhältnisse vorhanden, die auch nicht durch eine noch so reichliche Stickstoffkalidüngung ausgeglichen werden können. Dann kommt aber nach O. Lemmermann ein weiterer Umstand hinzu, der die Hoffnungen von F. Aereboe bezüglich der Wirkung von physiologisch sauren Düngemitteln in vielen Fällen illusorisch macht, nämlich der Einfluß des Bodens auf die Düngemittel selbst. So kann nach den Lemmermannschen Ausführungen und Untersuchungen bei Verwendung von Kalisalzen der Fall eintreten, daß durch Basenaustausch Tonerde frei wird, die sich mit leichtlöslichen Phosphaten zu schwerer löslichen Phosphorsäureverbindungen umsetzen kann. Trotzdem also die Kalidünger physiologisch sauer sind, können sie unter Umständen festlegend auf die Phosphorsäure wirken. Ferner ist bei der Beurteilung dieser Verhältnisse das ganz verschiedene Verhalten der absorptiv gesättigten und der absorptiv ungesättigten Böden gegenüber dem schwefelsauren Ammoniak zu berücksichtigen. Haben wir es nach R. Gans²²⁾ z. B. mit letzteren zu tun, so werden diese absorptiv ungesättigten Böden sowohl den Salpeter wie das schwefelsaure Ammoniak in der Weise zersetzen, daß sie einen Teil der Base absorbiieren. Es wird dann also schon, bevor noch die Pflanze eine physiologische Änderung in der Reaktion der Düngemittel hervorrufen kann, eine saure Bodenreaktion entstehen. Umgekehrt wird dagegen, wenn die reaktionsfähigen kolloidalen Silikate übersättigt sind, eine Wirkung der physiologisch sauren Düngemittel überhaupt nicht oder doch nur wenig in Erscheinung treten. Das Auftreten einer physiologisch alkalischen oder sauren Reaktion infolge der durch die Pflanze bewirkten Assimilation eines Teiles der Düngesalze kann also mit Sicherheit nur dort erwartet werden, wo der Boden nicht störend und die Reaktion des Düngemittels verändernd eingreifen kann. Schon diese wenigen Darlegungen dürften zur Genüge zeigen, wie kompliziert hier die Verhältnisse liegen und wie grundfalsch es ist, nicht nur ganz allgemein von einer aufschließenden Wirkung der physiologisch sauren Düng-

mittel auf die Bodenphosphorsäure zu sprechen, sondern hierauf auch sogleich ein neues Düngesystem unter gänzlicher Ausschaltung der Auslandsphosphate aufzubauen. Die Verhältnisse bezüglich des gegenseitigen Einflusses der verschiedenen Düngemittel aufeinander und auf die anderen Bodenbestandteile sowie bezüglich der Nebenwirkungen, die hierdurch ausgelöst werden, sind also in chemischer Beziehung so verwickelt, daß sie nur der Fachmann wird lösen können, der die Scheidekunst zünftig erlernt und sich jahrelang mit diesen Spezialfragen befaßt hat.

Ist nach den bisherigen Ausführungen eine Löslichmachung der Bodenphosphorsäure durch physiologisch saure Düngemittel also nur unter gewissen Voraussetzungen und sicherlich auch unter den Verhältnissen der landwirtschaftlichen Praxis nur in einem beschränkten Umfang möglich, so birgt anderseits die einseitige Stickstoff-Kalidüngung (noch dazu, wo uns der Stickstoff in der großen Hauptsache nur in Form von schwefelsaurem Ammoniak zur Verfügung steht), wie sie F. Aereboe in seinem neuen Düngesystem propagiert, direkt auch sehr große Gefahren in sich. Genau wie bei den Düngemitteln unterscheidet man alkalisch, neutral und sauer reagierende Böden. Je stärker nun ein Boden zur Bildung von Säuren oder von Basen (Alkali) neigt, desto weniger kommt er in landwirtschaftlichem Sinne als Kulturboden in Frage, da die landwirtschaftlichen Nutzpflanzen im allgemeinen einen schwach alkalischen oder doch wenigstens neutral reagierenden Boden bevorzugen. Die jeweilige Bodenreaktion spielt also bei der hier zur Erörterung stehenden Frage eine ganz außerordentlich wichtige Rolle. Nach den Untersuchungen von M. v. Wrangell vermögen unter anderm Mais, Roggen und Hafer nur bei saurer Beschaffenheit des Bodens Phosphorsäure aus Rohphosphaten zu assimilieren. Diese Möglichkeit soll nun nach F. Aereboe durch eine erheblich gesteigerte Anwendung von physiologisch sauren Düngemitteln gegeben, d. h. mit anderen Worten, es soll ein sauer reagierender Boden geschaffen werden. Abgesehen nun davon, daß ein sauer reagierender Boden für das Pflanzewachstum überhaupt ungünstig ist, kann dieses auch gar nicht so ohne weiteres bei allen Böden erreicht werden, wie die obengemachten Ausführungen zeigen. So werden sich nach den Untersuchungen von R. Gans z. B. auf allen Bodenarten mit tonigen oder lehmigen Beimischungen die zugeführten Düngemittel mit den sehr reaktionsfähigen kolloidalen tonerdehaltigen Silikaten des Bodens derart umsetzen, daß man, je nachdem diese absorptiv ungesättigt oder übersättigt sind und je nachdem letztere alkalisch oder neutral reagieren, ganz verschiedene Bodenreaktionen bekommen wird. Mit Recht weist daher R. Gans darauf hin, daß bei der Wahl des Düngers nicht nur dessen durch die Assimilation der Pflanzen hervorgerufene physiologische Reaktion in Betracht zu ziehen ist, sondern vor allen Dingen auch die Reaktion des Bodens, weil die letztere zumeist erheblich früher als die Pflanze die Reaktion des Düngers beeinflußt oder ändert. Man müßte also bei einer Anzahl von Böden eine gesteigerte Anwendung von physiologisch sauren Düngemitteln solange fortsetzen, bis der Boden anfängt sauer zu werden. Es ist dies tatsächlich, unbewußt und unbeabsichtigt, auch in dem letzten Jahrzehnt mit einem nicht unerheblichen Teil unserer Kulturböden geschehen, weil man auf der einen Seite bezüglich der künstlichen Düngemittel vorwiegend auf physiologisch saure angewiesen war und weil man es vielfach anderseits unterlassen hat, diese ungünstige Nebenwirkung genannter Düngemittel durch entsprechende Gegenmaßnahmen, wie Kalken usw., zu kompensieren. Infolgedessen finden sich heute eine ganze Anzahl von Mineralböden, die eine mehr oder weniger stark ausgesprochene saure Reaktion aufweisen. Hier auf die verschiedenen Formen der Bodenacidität einzugehen, dürfte sich erübrigen. Es sei in dieser Beziehung auf den zusammenfassenden Bericht von H. Kappen²³⁾ verwiesen. Uns interessiert hier nur die durch die Düngemittel hervorgerufene Bodenacidität, die sogenannte Austauschacidität. Diese Aciditätsform der Mineralböden — ich folge hier den Ausführungen von H. Kappen — äußert sich dann, wenn man den Boden mit der Lösung irgendeines Neutralsalzes behandelt, also auch dann, wenn der Boden mit einem der üblichen Kalii- oder Stickstoffdüngesalze gedüngt wird. Die Salzlösung — also auch die Bodenlösung — wird dann deutlich sauer. Wie schon wiederholt erwähnt, treten im Boden zwischen den chemischen Kunstdüngemitteln und den Verwitterungssilikaten desselben Wechselbeziehungen ein, die zu einem sogenannten Basenaustausch führen. So wird z. B. aus dem Kaliumchlorid der Düngung durch diesen Basenaustausch dann zum Teil Calcium-, Magnesium- oder Natriumchlorid. Die Reaktion der Bodenflüssigkeit bleibt dabei aber ganz neutral, denn die in der Bodenlösung neu entstehenden Salze sind selbst echte Neutralsalze. Sind nun außer dem in den zeolithischen Silikaten enthaltenen Calcium und Magnesium auch noch Aluminium und Eisen beteiligt, so bilden sich dann beim Basenaustausch Aluminium- und Eisensalze. Diese, da in

²¹⁾ Mitt. d. D. L. G. 37, 211 [1922].

²²⁾ Internat. Mitt. für Bodenkunde 10, 186 [1920].

²³⁾ Mitt. d. D. L. G. 37, 660 [1922].

wässriger Lösung deutlich sauer reagierend, sind es dann, welche die saure Reaktion der Bodenlösung verursachen. Vorbedingungen für die Entstehung dieser Bodenacidität ist aber eine weitgehende Entkalkung des Bodens. Hierauf arbeitet aber ständig die Natur durch Verwitterungsprozesse, die Pflanze durch die Entnahme von Kalk aus dem Boden und der Mensch durch die Zufuhr von künstlichen Düngemitteln hin, welche, wie z. B. die Ammoniak- und dann besonders die Kalisalze, bekanntlich stark entkalkend wirken. Ist aber erst eine Kalkarmut des Bodens eingetreten, so bleiben von den Ammoniak- und Kalisalzen die Schwefelsäure und Salzsäure in freiem Zustande zurück und sie sind es gerade, welche schon in sehr verdünnten Lösungen eine starke Acidität des Bodens hervorrufen können. Und nun stelle man sich diesen Ausführungen das Aereboe-Wrangle'sche neue Düngersystem gegenüber, nämlich: Gesteigerte Anwendung von physiologisch sauren Düngemitteln auf der einen Seite und auf der anderen Einschränkung jeglicher Kalkdüngung auf das allernotwendigste, grundsätzliches Unterlassen derselben bei allen Pflanzen mit einem geringen Aufschließungsvermögen durch die Wurzeln, ja in diesem Falle eventuell sogar ein direktes Anempfehlen durch Anwendung großer Gaben von Chlor-kalium den Boden gewissermaßen künstlich zu entkalcken. Es kann gar kein Zweifel darüber bestehen, daß jenes System in dieser Verallgemeinerung zu den größten Enttäuschungen führen muß und statt Gutes zu stiften, in sehr vielen Fällen sogar Unheil anrichten wird. Sehr instruktiv ist in dieser Beziehung ein Versuch von Clausen²¹), bei welchem ein Boden, der nach der Aereboeschen Theorie hätte phosphorsäurebedürftig sein müssen, dies tatsächlich nicht war, während ein anderer trotz seiner sauren Beschaffenheit sich dennoch für eine Phosphorsäuredüngung dankbar erwies. Es bestätigen also hier die praktischen Erfahrungen die obigen theoretischen und wissenschaftlichen Betrachtungen. Die Verhältnisse liegen bei den mannigfältigen Bodenarten und den einzelnen Kulturpflanzen so unendlich verschieden, daß sich irgendwelche Gesetzmäßigkeiten, wann eine Phosphorsäuredüngung notwendig oder eine Aufschließung und Verwertung der schwerer löslichen Phosphorsäure möglich ist, niemals werden aufstellen lassen. Mit Recht hat daher P. Wagner²²), wohl einer der erfolgreichsten Bearbeiter des Gebietes der Pflanzenernährung und Düngerlehre, die Bearbeitung der Phosphorsäurefrage als eine der verwickeltesten und langwierigsten bezeichnet. [A. 110.]

Rundschau.

Ferienkurse in Jena.

Vom 6. bis 18. 8. 1923 finden in Jena Ferienkurse statt.

Von den 75 angezeigten Kursen heben wir folgende, die Chemiker unmittelbar interessierende, hervor:

Prof. Dr. Auerbach: „Das moderne Weltbild auf der Grundlage der Energie und Relativität“.

Prof. Dr. Detmer: a) „Naturphilosophie und idealistische Weltanschauung“. b) „Die Biologie im botanischen Schulunterricht“.

Prof. Dr. Eller: „Ausgewählte Abschnitte der organischen Chemie mit Experimenten“.

Prof. Dr. Paul Hirsch: a) „Bakteriologie und Hauswirtschaft“. b) Drei Einzelvorträge.

Prof. Dr. G. F. Hüttig: „Die neueren Ergebnisse der physikalischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung unserer derzeitigen Kenntnis vom Aufbau der Materie“.

Prof. Dr. Stübel: „Physiologie des Stoffwechsels und der Verdauung des Menschen“.

Vergebung von Stiftungsgeldern der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte zu wissenschaftlichen Arbeiten. Die zu diesem Zwecke bereits verfügbare Summe von 220000 M wurde von einem norddeutschen Industriellen auf 500000 M erhöht; ferner stiftete ein Schweizer Professor noch 50 Schweizer Franken dazu. Die Frist für Einreichung von Gesuchen an die Adresse des ständigen Sekretärs Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig, Nürnberger Str. 48, wird bis zum 25. 7. 1923 verlängert.

Aus Vereinen und Versammlungen.

Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute.

Die diesjährige Hauptversammlung fand vom 9.—12. Juni 1923 unter der Beteiligung von etwa 300 Fachleuten in Breslau unter dem Vorsitz von Geh. Bergrat Prof. Schiffner, Freiberg i. Sa., statt. Die Gesellschaft hatte im vergangenen Jahre einen Mitgliederzuwachs von rund 150 Mitgliedern zu verzeichnen und vereinigt jetzt mit rund 1250 Mitgliedern nahezu alle deutschen Fachgenossen des Metallerzbergbaues und des Metallhüttenwesens.

²¹) Deutsche Landw. Presse 49, 246 [1922].

²²) Deutsche Landw. Presse 49, 356 [1922].

Der Chemiker-Fachausschuß hat seine Arbeiten zur Festsetzung von Normalmethoden für Schiedsanalysen soweit zum Abschluß gebracht, daß nunmehr in Kürze das 1. Heft von „Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute“ erscheinen wird. Darin werden allgemeine Richtlinien für die Probenahme und für Schiedsanalysen und die Normalmethoden für Schiedsanalysen zur Bestimmung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Zinn, Antimon, Aluminium in Erzen und Hüttenprodukten, zum Teil auch in Legierungen, sowie für die Untersuchung von Stahlhärtungsmetallen enthalten sein.

Der Fachausschuß für Erzaufbereitung hat die bereits im Vorjahr angekündigte, von Prof. Dr. Schneiderhöhn verfaßte „Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungprodukten besonders im auffallenden Licht“ inzwischen herausgegeben und damit der Fachwelt ein in Inhalt und Aussstattung gleich ausgezeichnetes Werk zur Verfügung gestellt, das sowohl für die Praxis des Bergmannes, des Aufbereitungsmannes und des Hüttenmannes als auch für den Lagerstättensforscher und Mineralogen bestimmt ist.

Die innerhalb des Fachausschusses für Erzaufbereitung gebildete Zentralstelle für Erzaufbereitungsliteratur hat zunächst die Bearbeitung der Erzaufbereitungsliteratur in Angriff genommen und damit bereits wertvolle Anregungen den Aufbereitungsläuten zugeführt. In einem Unterausschuß für Siebnormierung ist eine Einigung über eine einheitliche Siebbezeichnung erfolgt, die in Zukunft nur noch nach der lichten Maschenweite in Millimeter erfolgen soll.

Ein weiterer Unterausschuß befaßt sich mit der Frage der Untersuchung der Gebirgsverhältnisse mit geophysikalischen Methoden.

Unter den der Gesellschaft im vergangenen Jahre durch den Tod entrissenen Mitgliedern sind besonders zu nennen: Herr Direktor Willh. Julius Bartsch, Schlachtensee, einer der besten deutschen Aufbereitungstechniker; Herr Prof. Dr. Hans Goldschmidt, der Erfinder des Thermo-Verfahrens und der aluminothermischen Gewinnung von Metallen; Herr Dr.-Ing. e. Otto Saeger, Generaldirektor der Bergwerksgesellschaft Georg von Giesches Erben, Breslau; Herr Geh. Bergrat Prof. Dr. Robert Scheibe, Berlin, bedeutender Mineraloge.

Auf der Hauptversammlung am 9. und 10. 6. 1923, die in der Technischen Hochschule und in der Universität in Breslau abgehalten wurde, wurden folgende Vorträge gehalten:

Prof. Dr.-Ing. V. Tafel: Über am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Neubabelsberg ausgeführte Untersuchungen über „Die Vorgänge bei der chlorierenden Röstung“. Dieses Verfahren scheint besonders berufen, die Gewinnung des Metallinhaltes sehr armer Erze und bisher als Abfallprodukte auf die Halde geworfener Materialien zu ermöglichen, also bisher brachliegende Bestandteile unseres Nationalvermögens nutzbringend zu verwerten.

Die Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf das Verhalten eines der wichtigsten Bestandteile kupferhaltiger Kiesabbrände (also des bislang in Deutschland allein chlorierend gerösteten Produktes), des Kupfersulfurs, gegenüber den gebräuchlichsten Chlorierungsmitteln, Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium. Es wurde festgestellt, daß die bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus des Vorganges nicht ausreichen, um die beobachteten Erscheinungen zu erklären. Auf Grund einer großen Summe von Beobachtungen und Untersuchungen wird eine neue befriedigendere Erklärung gegeben, welche zwar nicht an Stelle der bisherigen tritt, aber die bisher angenommenen Reaktionen, die in ihrer Bedeutung mehr in den Hintergrund treten, ergänzt.

Als praktisches Ergebnis betont Vortr. unter anderem, daß es zur chlorierenden Röstung kupferhaltiger Materialien durchaus nicht notwendig ist, die bisher vorgeschriebenen Temperaturen von 500—600° innewzuhalten; vielmehr ist eine solche von 350—375° nicht nur vollkommen ausreichend, sondern sogar wesentlich günstiger. Die theoretisch erforderliche Menge an Chlorierungsmittel entspricht dem Verhältnis 1 Chlor : 1 Kupfer.

Untersuchungen über das Verhalten von Schwefelzink sind noch im Gange und versprechen wertvolle Resultate, besonders bezüglich der Gewinnung des Zinkgehaltes von Zinkmuffelrückständen.

Dr. Schöber, Hamburg: „Die Verarbeitung von Metall-Lösungen durch Fällung mit Kreide oder Kalkmilch“. Es werden zunächst die Einflüsse erörtert, welche Anion, Konzentration, Fällungsmittel, Temperatur und Fällungsgeschwindigkeit auf die Niederschlagsbildung haben. Praktisch bedeutsam ist es, daß die mit Kalk aus Lösungen entstehenden Niederschläge basische Salze sind. Es wird empfohlen, Metalltrennungen durch Fällung vorzugsweise in Chloridsulfatlösung vorzunehmen. Eingehender werden besprochen die Trennung von Zink und Eisen (Problem der Zementationswässer), die Fällung des Zinks aus sulfathaltiger Lösung (Meggemeier Problem), die Abscheidung von Oxyduliesen unter Einblasen von Luft in Anwesenheit von Kupfer als Katalysator (Heufelder Verfahren), die Aufarbeitung von Restlaugen metallurgisch-chemischer Kupferbetriebe (Problem der Kupfer-elektrolysen- und Kupfervitriolendlaugen), bei dieser letzteren Beprechung der Trennung Arsen-Antimon-Kupfer-Zink-Nickel. Aufstellung der Fällungsfolge metallurgisch in Frago kommender Schwermetalle aus gemischten Lösungen. Angabe einiger praktischer (in