

d) Düngung mit 0,3 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Kieselsäure:

Dünger . .	0,3 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ohne SiO <sub>2</sub>	0,3 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2 g SiO <sub>2</sub>	0,3 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 4 g SiO <sub>2</sub>
Erträge . .	21,0 g	25,6 g	30,6 g

Neben 0,3 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reicht also schon eine Beigabe von 2—4 g SiO<sub>2</sub>, aus, um Maximalerträge zu erzielen.

Diese Zahlen zeigen also, daß die Kieselsäure in der Tat imstande ist, die Wirkung der Phosphorsäure, wenn sie in unzureichender Menge vorhanden ist, ziemlich weitgehend zu verbessern. Diese Versuche sind mit Hafer ausgeführt worden.

Nun sind ja die Zerealien ziemlich reich an Kieselsäure, und es taucht deshalb die weitere Frage auf: Wie wirkt Kieselsäure auf Pflanzen, die verhältnismäßig arm an Kieselsäure sind, wie z. B. Leguminosen und Kruziferen?

Es enthalten z. B. in 1000 Teilen lufttrockener Substanz: Halmfrüchte in der Blüte 24,7 g Kieselsäure, Rotklee in der Blüte 1,6 g Kieselsäure und Raps in der Blüte 3,2 g Kieselsäure. Wir haben auch nach dieser Richtung hin Versuche angestellt und z. B. mit Klee und Senf gearbeitet. Die Versuche haben nun ergeben daß die Kieselsäure bei diesen Pflanzen ebensogut wirkte wie bei Zerealien.

Wir fanden z. B., daß wir im allgemeinen durch 0,1 g Phosphorsäure mit Kieselsäure dieselben Erträge ernteten wie durch 0,3 g Phosphorsäure ohne Kieselsäure.

Es konnten also zwei Drittel der Phosphorsäure ersetzt werden. Daraus folgt also, daß es sich bei der Kieselsäurewirkung nicht um eine spezifische Wirkung auf die Zerealien handelt, sondern um eine Wirkung, die sie auf alle Pflanzen (soweit wir sie geprüft haben) ausübt.

Ich sprach bisher immer von der Wirkung der Kieselsäure schlechthweg. Es muß aber bemerkt werden, daß nicht alle Formen der Kieselsäure gleich gut wirken, sondern daß es nötig ist, den Pflanzen die Kieselsäure in einer ganz bestimmten Form darzubieten, wenn sie wirken soll. Auf Grund unserer bisherigen Versuche kann ich mitteilen, daß die am besten wirkende Form die kolloidale Kieselsäure ist. Auf einer Reihe natürlicher Böden wird wahrscheinlich auch das Natriumsilicat und Kaliumsilicat wirken.

Als nicht wirksam haben sich bisher erwiesen die Kieselsäure in Form von Kieselgur und im Phonolith. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß es möglich ist, diese Stoffe zum Teil in wirksame Formen umzuwandeln.

Die günstige Wirkung der Kieselsäure, über die ich bisher berichtet habe, ist bei Versuchen mit Quarzsand gewonnen, der so gut wie gar keine für die Pflanzen verwertbare Kieselsäure enthielt, und es entsteht nun die weitere Frage: Welche Bedeutung haben die bisherigen Feststellungen für die Düngung der natürlichen Böden? oder um die Frage gleich weiter zuzuspitzen: Lassen sich die Erträge auch auf natürlichen Böden durch die Düngung mit Kieselsäure steigern?

Hierüber möchte ich folgendes sagen: An sich ist es natürlich gleichgültig, ob die Pflanzen in Wasser, Glassand oder natürlichem Boden wachsen. Die Kieselsäure wird überall in der gleichen Weise wirken können. Eine andere Frage ist es aber, ob auf unseren Kulturböden eine besondere Düngung mit Kieselsäure angezeigt ist. Ob das der Fall ist oder nicht, hängt wesentlich davon ab, in welcher Menge und in welchem Verhältnis assimilierbare Phosphorsäure und assimilierbare Kieselsäure in einem Boden vorhanden sind und ferner davon, wie der Boden auf die künstlich zugeführte kolloidale Kieselsäure einwirkt. Meine Untersuchungen über die Wirkung der Kieselsäuredüngung auf natürlichem Boden sind noch nicht abgeschlossen, so daß ich darüber zunächst noch nichts Positives mitteilen kann. Ich möchte aber bemerken, daß man in England bereits vor längerer Zeit und viele Jahre hindurch mit aller Deutlichkeit auf dem Versuchsfelde in Rothamsted eine günstige Wirkung der Kieselsäuredüngung dann beobachtete, wenn die Phosphorsäure in der Düngung fehlte. Die praktischen Erfahrungen bilden also eine gute Ergänzung und Bestätigung meiner zunächst rein wissenschaftlichen Untersuchungen.

Als Erklärung nahm man in England an, daß die gegebene Kieselsäure die Phosphorsäure des Bodens löslicher mache. Das ist aber, wie wir jetzt mit Sicherheit sagen können, nicht der Fall. Es handelt sich um eine andersartige direkte oder indirekte Wirkungsweise. Ich will also die Frage der praktischen Anwendung einer Kieselsäuredüngung zunächst offen lassen. Aber nach einer anderen Richtung lassen sich schon heute aus diesen Versuchen Schlußfolgerungen ziehen.

Es läßt sich heute nicht mehr bezweifeln, daß die ganze Frage der Phosphorsäuredüngung eines Bodens nicht mehr allein beurteilt werden darf auf Grund des Gehaltes des Bodens an Phosphorsäure, sondern daß dabei auch der Gehalt an Kieselsäure berücksichtigt werden muß.

Wenn der Phosphorsäuregehalt eines Bodens auch ziemlich gering ist, so können die Pflanzen trotzdem Maximalerträge liefern, wenn es ihnen im Boden nicht an den nötigen Mengen assimilierbarer Kieselsäure fehlt. Das zeigen ja deutlich die Versuchszahlen, die ich Ihnen vorher mitgeteilt habe.

Und diese Tatsache gibt uns auch die Erklärung, weshalb manche Böden, die ärmer an Phosphorsäure als an Stickstoff sind, trotzdem nicht auf eine Phosphorsäuredüngung reagieren, wohl aber auf eine Stickstoffdüngung.

Und die Tatsache, daß ein gewisser Mangel an Phosphorsäure im Boden zum Teil ausgeglichen werden kann durch die Kieselsäure des Bodens, erlaubt es uns ferner, die gegenwärtige Phosphorsäurennot, in der wir uns befinden, mit etwas weniger Sorge zu beurteilen. Vielleicht eröffnet uns diese neue Erkenntnis von der Wirkung der Kieselsäure in späterer Zukunft auch noch einmal die Möglichkeit, sie im großen zur Hebung unserer Ernteerträge praktisch nutzbar zu machen.

[A. 197.]

## Untersuchungen über die Jodstärke.

Von A. LOTTERMOSER, Dresden.

(Eingeg. 29./9. 1923.)

In Gemeinschaft mit Dipl.-Ing. Ott hat der Verfasser nochmals das Problem der Jodstärke behandelt. Zunächst wurde der mit Steude früher festgestellte Befund bestätigt, daß bei konstant gehaltener Gesamtjodkaliumkonzentration unter der Voraussetzung, daß von Stärke kein Jodkalium aufgenommen wird, das titrierbare Jod nach der Adsorptionsisotherme aufgenommen wird. Das Resultat wurde gewonnen durch Verteilung des Gesamtjods zwischen Stärke, wässrige Jodkaliumlösung und CCl<sub>4</sub> unter Zugrundelegung des empirisch ermittelten Verteilungskoeffizienten des Jods zwischen CCl<sub>4</sub> und  $\frac{1}{10}$  n. KJ-Lösung 1,16 bei 25°. Es zeigte sich aber, daß es sich hier um kein Gleichgewicht handelt, da bei Versuchen der Einstellung desselben von „oben“ die erhaltenen Punkte nicht auf der Kurve lagen, weil das Jod von der Stärke nur ganz unvollkommen wieder abgegeben wird. Nach diesem wurde wieder durch Verteilung des Jods zwischen CCl<sub>4</sub>, wässrige Jodkaliumlösung und lösliche Stärke, hier aber unter Zuhilfenahme von potentiometrischen Messungen und unter Annahme des Verteilungskoeffizienten des freien Jods zwischen CCl<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O zu 85,5 bei 25° die Aufnahme sämtlicher möglichen Molekularten: J<sup>-</sup>; J<sub>2</sub>; J<sub>2</sub>; KJ und KJ<sub>3</sub> durch Stärke errechnet. Es ist bekannt die Gesamtmenge an KJ und das titrierbare Jod in Wasser + Stärke, ebenso das freie Jod im CCl<sub>4</sub>. Alle Werte werden in Konzentrationen, d. h. Molen pro Liter angegeben. Dann hat man, wenn man die Gesamtjodkonzentration mit d und die Gesamtjodkaliumkonzentration mit e bezeichnet, vor der Adsorption (d. h. wenn man sich zunächst die Stärke wegdenkt):

$$\begin{aligned} 1. \quad d &= [J_2] + [KJ_3] \\ 2. \quad e &= [KJ] + [KJ_3] \end{aligned}$$

also 2 Gleichungen mit den 3 Unbekannten [J<sub>2</sub>]; [KJ] und [KJ<sub>3</sub>]. Eine dritte Gleichung mit diesen 3 Unbekannten erhält man durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht: KJ + J<sub>2</sub> ⇌ KJ<sub>3</sub>

$$3. \quad \frac{[J_2] \cdot [KJ]}{[KJ_3]} = K = 0,00136 \text{ (bei } 25^\circ)$$

Die Gesamtkonzentration an J<sup>-</sup> und J<sub>2</sub> vor der Adsorption erhält man endlich durch Multiplikation von [KJ] und [KJ<sub>3</sub>] mit dem Dissoziationsgrad, der bei kleiner Konzentration nach Bray für beide derselbe ist.

Nach der Adsorption erhält man die Konzentrationen in der wässrigen Phase auf folgende Weise: Durch Division der Konzentration an freiem Jod im CCl<sub>4</sub> durch 85,5 ergibt sich [J<sub>2</sub>] im Wasser, die Bestimmung des Jodjodipotentials führt nach:

$$s = s_0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[J_2]}{[J^-]} \text{ zur Konzentration an J}^- \text{ außerhalb der Stärke,}$$

$$\text{und } \frac{[J_2] \cdot [J^-]}{[J_2]} = K = 0,00136 \text{ (25°)}$$

ergibt [J<sub>2</sub>]<sup>-</sup> im Wasser. Dividiert man endlich [J<sup>-</sup>] und [J<sub>2</sub>]<sup>-</sup> durch den Dissoziationsgrad und subtrahiert von den erhaltenen Werten [J<sup>-</sup>] oder [J<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, so erhält man die Konzentrationen an undissoziertem KJ und KJ<sub>3</sub> außerhalb der Stärke.

Subtrahiert man nun von den einzelnen Konzentrationen vor der Adsorption die Konzentrationen in der wässrigen Phase nach der Adsorption und rechnet dieselben auf das angewendete Volumen um, so erhält man die von der angewendeten Stärkmenge aufgenommenen einzelnen Bestandteile, die man natürlich noch auf 1 g Stärke umrechnen kann.

Diese eben beschriebene Methode, welche nur physikalisch-chemische Messungen benutzt, wurde durch Ultrafiltration der Jodstärkelösung und analytische Bestimmung der einzelnen Bestandteile vor der Filtration und im Ultrafiltrat vollauf bestätigt.

Es ergab sich, daß die Jodstärke eine Adsorptionsverbindung darstellt. Am stärksten wird von der Stärke in jedem Falle das Trijodion adsorbiert, man erhält eine ganz normale Adsorptionskurve. Daneben werden auch  $J^-$  und die undissozierten Bestandteile adsorbiert, während meistens freies Jod mit zunehmender Konzentration mehr und mehr von der Oberfläche verdrängt wird, so daß sich für dieses in der Regel ganz eigenartige Kurven ergeben.

Endlich wurde durch Steigerung der Jodkaliumkonzentration die Jodstärke ausgefällt und dadurch eine räumliche Trennung dieser Phase von der wässrigen ermöglicht. Dadurch wird aber zugleich mit zunehmender Konzentration in der Lösung eine zunehmende Oberflächenänderung der Stärke bedingt, welche sich durch ein Maximum in der Kurve kennzeichnet. Auch hier wird  $J_3^-$  am stärksten adsorbiert und freies Jod stets aus der Oberfläche verdrängt.

v. Euler und Myrbäck hatten durch Verteilung von Jod zwischen Benzol und wässriger Stärkelösung ohne KJ unter Vernachlässigung des in der wässrigeren Phase verbliebenen Jods eine treppenförmige Kurve der Jodaufnahme gefunden und hatten auf Grund derselben auf eine chemische Bindung des Jods an Stärke geschlossen. Zur Nachprüfung dieser Angabe mußte zunächst der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen Benzol und Wasser ermittelt werden. Dies geschah einmal durch Verteilung des Jods bei 25° zwischen Benzol und wässriger Jodkaliumlösung, Bestimmung des titrierbaren Jodgehaltes im Benzol und in der Wasserphase, Messung des Jodiodionenpotentials in der Wasserphase, wodurch die Konzentration an freiem Jod in der Wasserphase berechnet werden konnte, da die Konzentration an Gesamtjod und Gesamtjodkalium in der Wasserphase bekannt ist. Zur Berechnung wurde die Maitland'sche Formel benutzt:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \left\{ \frac{x}{(a - (b - x))\gamma} \right\}$$

in welcher  $x$  die Konzentration des freien Jods,  $a$  die Gesamtkonzentration an Jodkalium,  $b$  die Gesamtjodkonzentration und  $\gamma$  den Dissoziationsgrad des Jodkaliums bedeutet. Man erhält somit das Verhältnis der Konzentrationen des freien Jods im Benzol und im Wasser, also den Verteilungskoeffizienten. Dann wurde diese Größe direkt titrimetrisch bestimmt. Es zeigte sich, daß der Verteilungskoeffizient sehr stark von der Konzentration abhängig ist, so daß für die hier vorliegende Aufgabe ein Mittelwert für den verwendeten Konzentrationsbereich angewendet werden mußte. Jedenfalls ergaben die Versuche eine ausgesprochene Adsorptionskurve auch für die Aufnahme freien Jods durch Stärke.

Da aber infolge der Unsicherheit des Verteilungskoeffizienten des Jods zwischen Benzol und Wasser die eben beschriebenen Versuche peinlichen Genauigkeitsansprüchen nicht genügen konnten, wurden analoge Versuche angestellt durch Verteilung von Jod zwischen Tetrachlorkohlenstoff, Wasser und lösliche Stärke, da der Verteilungskoeffizient für Jod zwischen  $CCl_4$  und Wasser bekannt und von allen Jodverteilungskoeffizienten am konstantesten = 85,5 bei 25° im Mittel ist. Eine etwaige Hydrolyse des Jods nach  $J_2 + H_2O \rightarrow JOH + HJ$  wurde als zu geringfügig vernachlässigt.

Auch hier ergaben sich für das freie Jod Adsorptionskurven, für welche die Konstanten  $1/p$  und  $\beta$  berechnet werden konnten. Nur eine der aufgenommenen Isothermen lief asymptotisch in eine Horizontale zur Abszissenachse aus. Hier handelte es sich aber ganz zweifelsfrei um eine Oberflächensättigung, wie sie von Schmidt und vor allem von Marc des öfteren beobachtet worden ist; denn bei anderen Kurven wurde der bei jener beobachtete Grenzwert infolge anderer Oberflächenbeschaffenheit der Stärke wesentlich überschritten, ohne daß diese Kurven später einem Grenzwerte zugestrebten hätten.

Es ist also nirgends der leiseste Anhalt dafür aufgefunden worden, daß die Jodstärke eine chemische Verbindung ist, sondern sie hat ihre Natur als Adsorptionsverbindung offenbart. Zu diesem Befunde ist ja mittlerweile v. Euler mit seinen Mitarbeitern neuerdings ebenfalls gekommen, er hat die früher erhaltene Treppenkurve nicht reproduzieren können.

Auf zwei Punkte muß aber noch hingewiesen werden. Der erste ist der, daß es nicht möglich ist, eine Kurve mit von neuem hergestellter Stärkelösung in derselben Lage mit denselben  $1/p$  und  $\beta$  wiederzuerhalten. Das ist aber kein Wunder, wenn man sich dessen bewußt bleibt, daß es nicht möglich ist, auch unter scheinbar ganz gleichen Versuchsbedingungen zweimal je ein Hydrosol mit vollkommen gleichen Eigenschaften darzustellen. Ja, man erhält in unserem Falle

nicht einmal affine Adsorptionskurven, die Neigungen der Kurven der Logarithmen sind ganz verschieden.

Ein zweiter noch wichtigerer Punkt ist die Frage, ob die gefundenen Kurven wirklichen Gleichgewichten entsprechen, oder ob hier mehr oder weniger Zufallsvermögen vorliegen. Ein Gleichgewicht muß sich von beiden Seiten einstellen. Schon im Anfang wurde darauf hingewiesen, daß bei einer Versuchsreihe das Jod nur höchst unvollkommen von der Stärke wieder abgegeben wurde, bei der Einstellung des Gleichgewichtes von „oben“ demnach bei gleicher Jodkonzentration in dem Dispersionsmittel höhere Jodwerte in der Stärke erhalten wurden als bei Einstellung des Gleichgewichtes von „unten“.

Dasselbe Bild zeigte sich hier bei der Aufnahme des freien Jods durch Stärke. Zwar konnte auch nach einem eine Woche dauernden Schütteln keine merkbare Weiteraufnahme gegenüber einer Schütteldauer von zwei Tagen bemerkt werden, zwar zeigte ein Versuch unter KJ-Zugabe nur eine Potentialänderung von 0,5 Millivolt, doch gab die Stärke bei wiederholtem tagelangen Schütteln mit verdünnterer Jodlösung nicht die erwartete Menge Jod ab, und es wurden nicht die der von „unten“ aufgenommenen Kurve entsprechende, sondern bedeutend höhere Werte gefunden.

Auf den Weg zur Erklärung dieser Erscheinung führte folgende Versuchsreihe. Es wurde die Stärkelösung nicht wie bisher 48 Stunden mit Jodlösung in  $CCl_4$  geschüttelt, sondern nur eine Stunde. Hierdurch wurde die Kurve von „unten“ eingestellt ermittelt, dann wurde jede Probe entsprechend verdünnt wieder  $1\frac{1}{2}$  Stunden geschüttelt und nun die einzelnen Punkte von „oben“ eingestellt. Es zeigte sich, daß die letzteren Punkte viel weniger von der Kurve von „unten“ abwichen als die früher nach langem Schütteln von „oben“ eingestellten Punkte. Immerhin lagen auch sie deutlich höher. Hieraus ist der Schluss zu ziehen, daß sich das wirkliche Adsorptionsgleichgewicht, wie Freyndlich u. a. stets betont haben, mit großer Geschwindigkeit reversibel einstellt, daß aber bei der Stärke eine Nachadsorption wahrscheinlich durch Eindiffusion des Jods ins Innere der Stärke stattfindet, welche ein sehr langsam verlaufender Vorgang ist. Dieses Jod wird auch höchst träge wieder abgegeben.

Jedenfalls kennzeichnet sich hiermit die Jodstärke als eine Sorptionsverbindung, wenn man mit Sorption die Kombination einer reinen Oberflächenwirkung, der Adsorption, mit einem langsam verlaufenden Vorgange der weiteren Jodaufnahme, über dessen Natur zunächst noch nichts bekannt ist, bezeichnet (Mc Bain u. a.). Dieser Befund fordert unbedingt eine Daueruntersuchung, um, wenn möglich, den endgültigen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Vielleicht gelingt es durch Erhitzung oder wenigstens Erwärmung, eine Beschleunigung des Nachadsorptionsvorganges herbeizuführen, wenn nicht etwa dadurch Veränderungen der Stärke hervorgerufen werden. Der Verfasser beabsichtigt, sich dieser Aufgabe zu unterziehen. Es dürften diese Versuche auch nicht ohne Interesse für das gesamte Adsorptionsproblem überhaupt sein.

Die Untersuchungen wurden wesentlich gefördert durch die wirtschaftliche Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, für die auch an dieser Stelle der wärmste Dank ausgesprochen sei.

Die Veröffentlichung aller Einzelheiten, namentlich des umfangreichen Zahlenmaterials, soll an anderer Stelle erfolgen. [A. 193.]

## Über die Zusammensetzung des Schwellgases bei verschiedenen Temperaturintervallen des Drehofens.

Von Dr. H. ARNOLD,  
Maschinenfabrik Thyssen & Co., Mülheim-Ruhr.

(Eingeg. am 11.10. 1923.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden durchgeführt, um ein klares Bild darüber zu gewinnen, wie sich die Zusammensetzung der Schwellgase mit steigender Temperatur ändert. Zur Verwendung gelangte ein kleiner Drehofen, der jedesmal mit 10 kg Kohle beschickt wurde. Die Abnahme der Gase erfolgte einmal dicht hinter dem Ofen vor der Teerabscheidung und ferner hinter der Teerabscheidung und hinter einigen Türmen mit aktiver Kohle, die zur Entfernung des Benzins vorgesorgt waren. Die im zweiten Falle gefundene Gaszusammensetzung stimmt mit der im Betriebe erhaltenen hinter einer Benzinwaschanlage mittels aktiver Kohle überein. Die Temperatur des Drehofens wurde durch ein in die durchlöcherte Achse bis zur Mitte eingeführtes Thermoelement gemessen, dessen Gang durch Vergleich mit den Erstarrungspunkten von chemisch