

Durch Kaliüberdüngung wird die Größe der Stärkekörner auch anders beeinflußt als durch Stickstoffüberdüngung. Wir sehen hier bei Überdüngung zwar eine starke Verminderung der mittleren Körner von 76,4 % auf 9,6 %, aber ein Ansteigen der großen Körner von 4,4 % auf 13,6 %; bei ähnlichen Versuchen mit wechselnder Stickstoffdüngung konnte ich gemeinsam mit Böhm¹⁸⁾ nur mehr 10 % mittlere und 90 % kleine Körner feststellen, große also überhaupt nicht mehr, wenn Stickstoff in erheblichem Überschuß war.

Wir studierten noch das Verhalten des Kaligehaltes der Blätter von Bäumen während der Vegetationsperiode, insbesondere beim herbstlichen Abfall der Blätter. C. M. Tucher und B. Tollens¹⁹⁾ geben zwar an, daß das Kali in den Blättern der Platane, *Platanus occidentalis*, vor dem Absterben erheblich abnimmt, B. Schulze und J. Schütz²⁰⁾ konnten dies bei den Blättern von *Acer Negundo* L. nicht beobachten. Wir untersuchten den Kaligehalt der Blätter von *Populus nigra* L., der Schwarzpappel von Mitte Juni bis Mitte Oktober und von *Hedera helix* L., dem Efeu, von Mitte Juni bis Februar. Bei der Pappel stieg der Kaligehalt der Blätter von Mitte Juni bis Mitte Juli an; Anfang September war er dann wieder etwas gefallen, so daß er dem Kaligehalt vom Juni entsprach. Nunmehr nimmt er aber bis Ende September stärker ab, obwohl die Blätter noch grün sind; kurz vor dem Abfallen der dann gelben Blätter beträgt der Kaligehalt noch 0,28 %, während er im Juli 0,85 % betrug, berechnet auf das Gewicht der frischen Blätter. Zwei Drittel des Kalis waren also aus den Blättern in die Zweige oder in den Stamm ausgewandert. Bei den dauernd grünen Blättern des Efeu stieg der Kaligehalt von Juni bis Ende September etwas an, wo er 0,75 % betrug. Im November nahm er unerheblich ab, so daß er dem Gehalt der Juniblätter entsprach, worauf er bis zum Februar wieder etwas anstieg. Die grünen Blätter des Efeu geben also im Herbst ihr Kali nicht in erheblichen Mengen an die Zweige zurück. Ebenso wie die Pappelblätter verhalten sich aber die allmählich gelb werdenden, also absterbenden Efeublätter; bei ihnen sank der Kaligehalt gleichfalls auf ungefähr den dritten Teil der gefundenen Höchstmenge. Der auf den Kaligehalt seines Standortes angewiesene Baum ist also bestrebt, das dem Standort entnommene Kali möglichst zu behalten, es nicht mit den vom Winde hinweggewehten Blättern zu verlieren.

Man könnte schon daraus schließen — wenn es nicht längst durch andere Beobachtungen bekannt wäre —, daß das Kali für die Pflanze ein sehr wichtiger Stoff ist, daß ihm im Pflanzenkörper sehr wichtige Funktionen zukommen. Nach den Ergebnissen früherer Forschungen und nach den soeben berichteten Untersuchungsergebnissen darf man dem Kalium eine Bedeutung für die pflanzliche Kohlehydratsynthese zuschreiben. Damit sei nicht bestritten, daß ihm auch noch andere Funktionen im Pflanzenkörper zukommen können, wie wiederholt angenommen wurde; auch möchte ich damit nicht behaupten, daß nur Kalium und sonst keine anderen anorganischen Stoffe, abgesehen von Kohlendioxyd und Wasser, für die Kohlehydratsynthese von Bedeutung sein können. [A. 134.]

¹⁸⁾ Böhm, Dissertation, Berlin 1924.

¹⁹⁾ J. f. Landwirtsch. 48, 39 [1900].

²⁰⁾ Die Landw. Versuchsstat. 71, 299 [1909].

Über die Beziehung zwischen den Ausflußzeiten des Kleverschen Schnellviscosimeters¹⁾ und des Englerschen Viscosimeters.

Von HELMUT W. KLEVER, Dr.-Ing. ROBERT BILFINGER und Dipl.-Ing. KARL MAUCH.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 5./6. 1924.)

Der Vergleich der Ausflußzeiten aus Meßpipetten von 5–6 ccm Meßraum und den Ausflußzeiten des Engler-Viscosimeters ergab, wie auf S. 696 dieser Zeitschrift angeführt ist, kein direktes Proportionsverhältnis dieser Werte. Diesen Befund hatten H. W. Klever und R. Bilfinger²⁾ auch bei Anwendung der ursprünglich an den Pipetten angebrachten Glas-capillaren festgestellt. Die Pipetten trugen nämlich anfänglich Glascapillaren von 15 oder 40 mm Länge und etwa 1,5–1,8 mm Durchmesser. Die Länge der Capillaren hatte keinen Einfluß auf die Gestalt der Eichkurven. So gaben wir der kürzeren Form den Vorzug. Ein Übelstand der Glascapillaren war aber ihre Zerbrechlichkeit. Leicht splitterten kleine Stellen von den Abtropfflächen ab, wodurch der Eichwert der Pipetten beeinträchtigt wurde. Aus diesem Grunde wurden die Glas- durch Metall(Messing)capillaren von 15 mm Länge und etwa 1,5 mm Durchmesser ersetzt, die an die Glaspipetten angekittet sind.

Die mit den Glas- und Messingcapillaren erhaltenen Eichkurven (auf der Ordinate die mit Engler-Viscosimeter gemessenen Englerzahlen der Eichöle, auf der Abszisse die Ausflußzeiten aus den Pipetten in Sekunden) besitzen ähnlichen Verlauf. Leider müssen wir auf die graphische Darstellung der Krümmung der Kurven verzichten, weil die Knickpunkte erst bei sehr großem Maßstabe deutlich sichtbar werden und zuviel Raum und Papier beanspruchen würden. Wir bringen die Verhältnisse jedoch in folgender Art und Weise zur Vorstellung:

Nach Eichzahlen, die H. W. Klever und K. Mauch an 10 Pipetten mit Messingcapillaren beobachtet haben, sind die Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt. Tabelle 1 bringt die wahren Englerwerte von 16 Eichölen im Bereiche von 1,26–46,70 Englergraden und die Ausflußzeiten dieser Öle aus den 10 Pipetten in Sekunden (s. Tabelle 1 auf umstehender Seite).

Um den Verlauf der Eichkurven zahlenmäßig zu zeigen, haben wir dieselben in großem Maßstabe aufgezeichnet und ihre Endpunkte durch eine Gerade miteinander verbunden. Die Gerade stellt eine hypothetische Kurve vor, die aussagen würde: Englergrade und Ausflußzeiten der Pipetten stehen in einfachem, direktem Verhältnis. Nun bedingt die konkave Krümmung der wirklichen Eichkurven, daß die auf derselben abgelesenen Englergrade niedriger liegen, als die Englergrade, die man für dieselben Pipettenausflußzeiten auf der „hypothetischen Geraden“ ablesen würde. Die Differenz dieser Werte gibt ein klares Bild von der Form der wirklichen Eichkurven. Die auf der hypothetischen Geraden abgelesenen Englergrade nennen wir „hypothetische Englergrade“ im Gegensatz zu den auf den Eichkurven liegenden „wirklichen Englergraden“. Die ersteren Werte haben wir zur Kontrolle noch aus

¹⁾ Siehe S. 696 dieser Zeitschrift.

²⁾ Vgl. Diplomarbeit R. Bilfinger, Karlsruhe 1918.

Tabelle 1.

Englergrad des angewandten Eichöles	Temperatur der Messung	Ausflußzeiten in Sekunden aus den Pipetten:									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1,26	20°	4,4	4,1	5,3	5,1	5,7	5,6	4,9	5,1	4,1	5,1
1,78	100°	8,2	7,1	9,1	8,5	9,8	9,6	8,2	8,6	7,1	8,4
3,98	20°	22,1	19,8	24,9	23,7	27,1	26,8	22,7	24,0	19,4	23,7
4,70	20°	26,2	23,6	29,7	28,1	32,6	32,2	27,4	28,7	23,1	28,2
5,90	100°	31,0	30,3	38,1	36,6	42,2	41,4	34,8	36,6	29,8	36,5
6,30	50°	36,4	32,6	41,0	39,1	45,4	44,4	37,2	39,4	32,1	38,9
8,48	20°	48,4	43,6	54,8	52,3	60,0	59,0	49,9	52,7	43,1	52,0
10,90	20°	62,3	55,6	70,0	66,5	76,7	75,6	63,9	67,3	55,2	66,3
15,80	20°	90,4	80,2	100,8	96,5	111,0	109,1	92,0	97,0	79,5	95,6
19,38	20°	110,2	98,0	123,6	118,0	135,2	133,5	113,4	118,8	96,7	117,6
30,20	20°	171,1	152,2	192,1	183,5	210,8	207,1	176,0	184,7	150,2	182,0
31,40	20°	177,5	158,0	199,5	190,7	219,2	215,5	183,4	192,1	156,0	189,6
34,00	20°	192,1	171,0	216,4	206,2	237,0	232,9	198,4	207,7	168,8	205,0
36,70	20°	208,0	184,9	233,6	222,4	256,0	251,6	214,3	224,3	182,3	221,4
42,70	20°	241,7	214,5	271,6	258,5	297,0	292,3	249,0	260,4	212,4	257,4
46,70	20°	264,2	235,0	296,3	282,7	324,4	319,6	272,5	285,0	232,0	280,5

der Gleichung der durch zwei Punkte bestimmten Geraden berechnet und Übereinstimmung mit den im Koordinatensystem abgelesenen Werten gefunden. In den Tabellen 2 und 3 haben wir die wirklichen und hypothetischen Englergrade und die Differenzen derselben für die 10 Pipetten zusammengestellt:

Tabelle 2.

Wirkliche Engler- grade	Hypothetische Englergrade für die Pipetten:					Differenzen beider Werte für die Pipetten:				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,78	1,95	1,93	1,96	1,80	1,97	0,17	0,15	0,18	0,02	0,19
3,98	4,41	4,44	4,38	4,33	4,39	0,43	0,46	0,40	0,35	0,41
4,70	5,13	5,18	5,09	5,01	5,16	0,43	0,48	0,39	0,31	0,46
5,90	6,50	6,44	6,39	6,38	6,50	0,60	0,54	0,49	0,48	0,60
6,30	6,92	6,95	6,87	6,79	6,95	0,62	0,65	0,57	0,49	0,65
8,48	9,00	9,08	9,00	8,93	9,01	0,52	0,60	0,52	0,45	0,53
10,90	11,40	11,43	11,37	11,29	11,40	0,50	0,53	0,47	0,39	0,50
15,80	16,38	16,33	16,25	16,23	16,37	0,58	0,53	0,45	0,43	0,57
19,38	19,83	19,94	19,78	19,77	19,75	0,45	0,56	0,40	0,39	0,37
30,20	30,44	30,55	30,51	30,49	30,57	0,22	0,35	0,31	0,29	0,37
31,40	31,58	31,72	31,68	31,69	31,78	0,18	0,32	0,28	0,29	0,38
34,00	34,18	34,28	34,32	34,23	34,35	0,18	0,28	0,32	0,23	0,35
36,70	36,95	36,95	36,96	36,87	37,00	0,25	0,25	0,26	0,17	0,30
42,70	42,78	42,74	42,76	42,70	42,78	0,08	0,04	0,06	0,00	0,08
46,70	46,70	46,70	46,70	46,70	46,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle 3.

Wirkliche Engler- grade	Hypothetische Englergrade für die Pipetten:					Differenzen beider Werte für die Pipetten:				
	VI	VII	VIII	IX	X	VI	VII	VIII	IX	X
1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,78	1,84	1,83	1,83	1,87	1,80	0,06	0,05	0,05	0,09	0,02
3,98	4,42	4,32	4,33	4,34	4,31	0,44	0,34	0,35	0,36	0,33
4,70	5,10	5,13	5,08	5,06	5,04	0,40	0,43	0,38	0,36	0,34
5,90	6,43	6,37	6,35	6,40	6,42	0,53	0,47	0,45	0,50	0,52
6,30	6,84	6,78	6,18	6,82	6,83	0,54	0,48	0,48	0,52	0,53
8,48	8,97	8,93	8,93	8,98	8,95	0,49	0,45	0,45	0,50	0,47
10,90	11,37	11,27	11,29	11,39	11,28	0,47	0,37	0,39	0,49	0,38
15,80	16,27	16,07	16,18	16,28	16,18	0,47	0,27	0,38	0,48	0,38
19,38	19,80	19,77	19,75	19,72	19,83	0,42	0,39	0,37	0,34	0,45
30,20	30,53	30,38	30,45	30,42	30,53	0,33	0,18	0,25	0,22	0,33
31,40	31,76	31,67	31,72	31,58	31,77	0,36	0,27	0,32	0,18	0,37
34,00	34,33	34,23	34,22	34,18	34,32	0,33	0,23	0,22	0,18	0,32
36,70	36,94	36,85	36,91	36,76	37,02	0,24	0,15	0,21	0,06	0,32
42,70	42,73	42,73	42,71	42,72	42,88	0,03	0,03	0,01	0,02	0,18
46,70	46,70	46,70	46,70	46,70	46,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Die in den Tabellen 2 und 3 doppelt unterstrichenen Zahlen bezeichnen das Maximum der unregelmäßig konkav verlaufenden Kurven. Dasselbe wechselt je nach

den verschiedenen, äußerlich nicht unterscheidbaren Formen der Pipetten seinen Ort. So liegt es bei den Pipetten I, IV, V, VI, VII, VIII und X im Bereiche von

6 Englergraden, dagegen bei den Pipetten II und III im Bereiche von 6–8 Englergraden und bei Pipette IX bei 5–8 Englergraden. Der Anstieg der Kurven zu diesen Maxima ist kein regelmäßig allmählicher, vielmehr entfernen sich die Kurven zunächst von der hypothetischen Geraden bis zu etwa 2 Englergraden, sind dann weniger divergent bis zum Punkte von etwa 4 Englergraden, beugen dann wieder ab und erreichen jetzt die größte Krümmung in den doppelt unterstrichenen Zahlen. Von hier ab nähern sich die Kurven der Geraden wieder in unregelmäßigen Abständen, laufen ihr manchmal eine Zeitlang parallel (z. B. bei Pipette VI von 10,90–15,80° E, bei Pipette V von 19,38–30,20° E, bei IV von 30,20–31,40° E, bei I und IX von 31,40–34,00° E, bei X von 34,00–36,70° E [die Zahlen sind in den Tabellen einfach unterstrichen]), entfernen sich sogar manchmal wieder ein klein wenig von der Geraden (z. B. bei den Pipetten I und V von 10,90 bis 15,80° E, bei II und VII von 15,80–19,38° E, bei VI, VII, VIII und X bei 30,20–31,40° E [die Zahlen sind in den Tabellen punktiert unterstrichen]) und nähern sich dann der Geraden asymptotisch bis zum Vereinigungspunkte.

Insbesondere hatten wir uns bemüht, einige Pipetten mit sozusagen gleichen Ausflußzeiten herstellen zu lassen, was in den Pipetten II und IX und ferner IV und X (vgl. Tabelle 1) erreicht ist, und hatten erwartet, wenigstens hier zu übereinstimmenden Kurvenpaaren zu kommen. Ein Vergleich in den Tabellen 2 und 3 zeigt aber für die Kurven II und IX: Verschiedenheit der Lage und Intensität des Maximums (bei II 0,60–0,65° E, bei IX nur 0,50–0,52° E), ferner im oberen Teil der Kurve IX Parallellauf zur hypothetischen Geraden bei 31–34° E, dagegen bei Kurve II Divergenz bei 15–19° E und keine Parallelität. Bei den Kurven IV und X liegt zwar das Maximum an derselben Stelle, der obere Teil von X zeigt aber an zwei Stellen Parallelität (10–15° E und 34–36° E) und bei 30–31° E Divergenz; dagegen verläuft Kurve IV bedeutend regelmäßiger und weist nur bei 30–31° E Parallelität auf. Diese Vergleiche beweisen einwandfrei die Unmöglichkeit, Pipetten der angewandten Dimensionen mit gleichem Kurvenverlauf herzustellen.

Wie sehr die Form der Eichkurven von zufälligen Momenten bei der Herstellung der Pipetten abhängig ist, geht aus der Beobachtung hervor, daß eine Pipettenserie, die der Glasbläser hintereinander geblasen und deren Form er unbewußt in irgendeiner Beziehung ähnlich gestaltet hatte, im Durchschnitt ein um etwa 0,1° E geringeres Maximum der Kurven aufwies, als die Differenzmaxima der Tabellen 2 und 3 betragen, wie E. Braun neuerdings feststellte.

So haben wir als Ergebnis unserer Untersuchung für den Gesamtverlauf der Kurven in großen Zügen Ähnlichkeit, aber in den Einzelheiten der Krümmungen derartige Verschiedenheiten gefunden, daß ein gesetzmäßiger Zahlenausdruck für die Darstellung der Kurven nicht gegeben werden kann. Jede Pipette besitzt ihre individuellen Eigenschaften, die eine besondere Eichung für sie notwendig machen.

Zur Aufklärung der Ursachen, die die Gesetzmäßigkeit stören, haben wir Versuche in Gang und werden über das Resultat derselben später berichten. Jedenfalls hat die Verschiedenheit des Materials der Pipetten (Glas—Messing) keinen Einfluß auf die Kurvengestaltung. H. W. Klever und R. Bilfinger erhielten nämlich mit Pipetten, an die Glascapillaren angeschmolzen

waren, wie schon auf S. 693 erwähnt, dieselben unregelmäßigen Kurvenformen.

Zusammenfassung.

Die Eichkurven von zehn mit Messingcapillaren versehenen Ausflußpipetten des Kleverschen Schnellviscosimeters wurden mit 16 Eichhölen, deren Viskosität im Engler-Viscosimeter gemessen war und im Intervall von 1,26–46,70° E lag, in einem Koordinatensystem, dessen Ordinate die Englergrade und dessen Abszisse die Pipettenausflußzeiten in Sekunden anzeigt, festgelegt. Die Kurven verlaufen sämtlich schwach konkav. Ihr Verlauf wird in Tabellenform zahlenmäßig im Vergleiche zur geraden Verbindungslinie der Endpunkte der Kurven („hypothetischen Gerade“) zum Ausdruck gebracht. Die Differenzen der Abstände der Kurven und der Geraden (ausgedrückt in Englergraden) sind ein Maß für die Krümmung. Die Kurven entfernen sich von der hypothetischen Geraden bis zu etwa 2° E, sind dann weniger divergent bis etwa 4° E und beugen dann zum Maximum der Krümmung ab. Die Lage des Maximums schwankt bei den einzelnen Kurven in dem Intervalle um 6° E, oder von 6–8° E oder von 5–8° E. Von hier ab nähern sich die Kurven der hypothetischen Geraden in durchaus unregelmäßigen Abständen, um sich schließlich asymptotisch mit ihr zu vereinigen. Die Zahlen beweisen, daß Regelmäßigkeiten nur in großen Zügen vorhanden sind, aber Gesetzmäßigkeiten nicht abgeleitet werden können, daß jede Pipette ihre individuellen Eigenschaften zeigt und durch besondere Eichung mit dem Engler-Viscosimeter in Beziehung gebracht werden muß. Die Verschiedenheit des Pipettenmaterials (Glas—Messing) kann nicht die Ursache der beobachteten Unregelmäßigkeiten sein, wie Versuche mit Pipetten, an die Glascapillaren angeschmolzen waren, bewiesen haben. Über in Gang befindliche Versuche zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen soll später berichtet werden. [A. 128.]

Die Wertigkeit der Edelgase und ihre Stellung im periodischen System. II.

Von A. VON ANTROPOFF, Karlsruhe.

(Eingeg. 14./7. 1924.)

Zu meinem Vorschlag¹⁾ bei Anwendung der verkürzten Form des periodischen Systems, entsprechend den übrigen Gruppen, die Platinmetalle als Untergruppe a und die Edelgase als Untergruppe b der Gruppe VIII zu bezeichnen, haben sich zuerst D a n n e e l²⁾ und dann P a n e t h³⁾ geäußert.

D a n n e e l scheint mit meinem Vorschlag einverstanden zu sein, falls einige von ihm angegebene Bedenken zerstreut werden können. Die wesentlicheren Bedenken betreffen die Unterschiede zwischen den Edelgasen und den Metallen der Platingruppe, und verschwinden durch die Beachtung der schon von A b e g g⁴⁾ hervorgehobenen Regel, daß die Unterschiede zwischen den Elementen der Haupt- und der Nebengruppen bis zu einem Maximum in der Gruppe VIII ansteigen.

P a n e t h vertritt gegenüber meinen Anschauungen über die Wertigkeit der Edelgase den Standpunkt, daß ihre Nullwertigkeit zweifellos feststeht. Da er keine sachliche Widerlegung meiner Begründungen bringt, und ich die Diskussion nicht ins Endlose verlängern will, so muß

¹⁾ Z. ang. Ch. 37, 217 [1924].

²⁾ Z. ang. Ch. 37, 290 [1924].

³⁾ Z. ang. Ch. 37, 421 [1924].

⁴⁾ Z. anorg. Ch. 39, 333 [1904].