

Will man sich das Verhältnis der Chemie zur Nationalökonomie klar machen (und an der Unklarheit hierüber scheitert in den meisten Fällen der Versuch selbst vorurteilsloser Chemiker, neben der angewandten Chemie noch eine Technologie zu erkennen und anzuerkennen), so kann man dies tun, indem man nach der Gewinnung der Themata vier Stufen unterscheidet: reine Chemie, angewandte oder praktische Chemie, chemische Technologie, Wirtschaftschemie. Die reine Chemie hat ihre Themata in sich (chemische Themata). Die angewandte oder praktische Chemie zwar auch; aber sie beschäftigt sich mit der Frage, was aus den wissenschaftlich gewonnenen Ergebnissen sich praktisch machen läßt. Die Technologie entnimmt ihre Themata der vorhandenen gewerblichen Praxis und sucht, von dieser ausgehend, die chemische Erklärung. Die Wirtschaftschemie will aus der Nationalökonomie die Themata herausuchen, die eine wissenschaftliche Behandlung durch den Chemiker erfordern.

Eine ebensolche Stufenfolge ließe sich für die physikalische, sogenannte „mechanische“, Technologie aufstellen. Man würde hierbei äußerlich mit größeren Schwierigkeiten zu kämpfen haben, weil inzwischen die Bezeichnung mechanische Technologie an den technischen Hochschulen in anderem Sinne sich eingenistet zu haben scheint. Es heißt, daß man im Baufach unter mechanischer Technologie die Übermittlung derjenigen technischen Kenntnisse verstehe, die der Bauingenieur außer seinem eigentlichen Fach noch nötig habe. Ein solcher Sprachgebrauch könnte nur verwirrend wirken. Am besten wäre es wohl, den Ausdruck ganz zu vermeiden und, parallel der chemischen, von einer physikalischen Technologie zu sprechen. Wenn dieser dann der entsprechend weite Umfang gegeben würde („die gesamte Industrie, soweit für ihren Betrieb physikalische Methoden von Wichtigkeit sind“), dann würde das Verhältnis der beiden Naturwissenschaften zur Nationalökonomie in verdoppelter Deutlichkeit hervortreten. [A. 190.]

## Eine neue Methode zur raschen Ermittlung der Phosphorsäurebedürftigkeit unserer Böden.

Von H. NIKLAS und W. HIRSCHBERGER.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Hochschule Weihenstephan.

(Eingeg. 17/7. 1924)

Bekanntlich ist es der Wissenschaft gelungen, die Kalkbedürftigkeit der Böden durch eingehende Bodenuntersuchungen festzustellen. Die mit dem Kalkgehalt der Böden im engen Zusammenhang stehende Bodenreaktion kann durch elektrometrische und colorimetrische Prüfungen bestimmt werden. Um festzustellen, ob neutrale Böden kalkbedürftig sind oder nicht, bedarf es noch einer biologischen Prüfung mittels der Azotobaktermethode. Dieselbe vermag in hohem Maße Auskunft zu geben über die etwaige Kalkbedürftigkeit neutraler Böden. Nachdem in neuester Zeit bestritten wurde, daß diese Methode zugleich ein Ausdruck ist für das sogenannte Pufferungsvermögen des Bodens, durch seinen Gehalt an basischen Substanzen, muß demgegenüber betont werden, daß eingehende Untersuchungen am hiesigen Institut die Unrichtigkeit dieser Behauptung ergeben haben. Vielmehr kann die Azotobaktermethode uns eine recht gute Auskunft darüber geben, ob ein Boden in absehbarer Zeit mehr oder weniger kalkbedürftig wird. Es wäre demnach nur zu begrüßen, wenn neben den chemischen und elektrometrischen Me-

thoden zur Bestimmung der Bodenreaktion auch die Azotobakterprobe zur Ergänzung mit herangezogen würde, damit insbesondere eine etwaige Kalkbedürftigkeit von Neutralböden im einzelnen Falle festgestellt werden kann.

Bei einer Studienreise des einen von uns nach Dänemark wurde erkannt, daß aussichtsreiche Bemühungen von H. R. Christensen, der bekanntlich die Azotobaktermethode zu hohem Ansehen gebracht hat, vorlagen, um diese Methode auch zur Feststellung der Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden mit heranzuziehen. Bei der hohen Bedeutung, welche die Phosphorsäurefrage für die deutsche Landwirtschaft besitzt, wurde daher unsererseits versucht, durch eingehende Prüfung dieser Fragen Klarheit darüber zu gewinnen, ob und in wie weit die Möglichkeit besteht, mittels Azotobakter rasch und sicher die Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden festzustellen. Diese Absicht wurde in der Fachpresse unsererseits wiederholt kundgegeben, und nach Abschluß aller einschlägigen Arbeiten kann nunmehr der Öffentlichkeit mitgeteilt werden, daß die richtige Anwendung der Azotobaktermethode tatsächlich dazu berechtigt, rasch und verhältnismäßig sicher darüber Aufschluß zu erteilen, ob ein Boden der Phosphorsäuredüngung bedarf oder nicht.

Es ist ja bekanntlich von vielen Autoren, wie Stoklasa, Löhnis, Christensen u. a. ausgesprochen worden, daß die Azotobakterorganismen viel Phosphorsäure aus dem Boden aufnehmen, und Stoklasa z. B. konnte durch chemische Analyse nachweisen, daß 60 % der Asche von Azotobakter aus Phosphorsäure besteht, sowie, daß dieser Organismus in Nährlösungen nicht gedeiht, welche keine Phosphorsäure enthalten. Die hiesigen Versuche haben dies bestätigt und haben gezeigt, daß in den betreffenden Nährlösungen mindestens 0,005 % Phosphorsäure und höchstens 0,05 % davon enthalten sein müssen, wenn Azotobakter noch gedeihen soll. Die günstigste Entwicklung zeigte Azotobakter nach vielen derartigen Untersuchungen bei einem Gehalt von 0,02—0,08 % Phosphorsäure der betreffenden Nährlösung. Weiterhin wurde hier festgestellt, daß alle primären Phosphate infolge ihrer sauren Reaktion das Azotobakterwachstum verhindern, während alle sekundären Phosphate von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium zur Kultur gut geeignet sind, und besonders gut Magnesiumtriphosphat, aber auch Natrium- und Calciumtriphosphat, Aluminium- und Eisenphosphat dagegen nicht, wegen ihrer schweren Löslichkeit und ihrer sauren Reaktion. Calciumtriphosphat ist wegen seiner schweren Löslichkeit ebenfalls nicht gut geeignet. Da ferner eingehende Untersuchungen, insbesondere von Stoklasa darüber vorliegen, daß bezüglich der Ausnutzbarkeit der Phosphate eine große Übereinstimmung besteht zwischen Azotobakter und den Pflanzen, die hierin ganz ähnliche Ansprüche stellen, so hat sich mit Recht H. R. Christensen in Kopenhagen damit befaßt, die Feststellung der Phosphorsäurebedürftigkeit mittels Verwendung der Azotobaktermethode in Angriff zu nehmen, und auch unsere Untersuchungen sollten eine Lösung dieser für die deutsche Landwirtschaft so wichtigen Frage herbeiführen.

Zur Klärung derselben ist es notwendig, daß außer Phosphorsäure alle anderen Nährstoffe, die Azotobakter braucht, in den betreffenden Nährlösungen vorhanden sind, und daß eine saure Reaktion ausgeschlossen wird, welche das Azotobakterwachstum unterbindet, so daß der Azotobakter zur Ausnützung der Bodenphosphorsäure gezwungen ist. Zu diesem Zweck empfiehlt es sich, nach

unseren Feststellungen kohlensaurer Kalk bzw. auch kohlensaures Magnesium bis zur schwach alkalischen Reaktion zuzusetzen und zwar am besten im Verhältnis von 2 Teilen Magnesiumcarbonat zu 1 Teil Calciumcarbonat, doch kann auch nur letzteres dazu verwendet werden.

Zur Durchführung der Azotobaktermethode empfiehlt es sich ferner, zunächst eine Nährlösung derart herzustellen, daß zu 1000 ccm destilliertem Wasser 20 g Mannit, 0,2 g Chlorkalium und 0,3 g Kaliumsulfat zugesetzt werden.

In einem Erlenmeyerkolben mit etwa 50–75 ccm Inhalt werden dann 5 g des zu prüfenden Bodens im lufttrockenen Zustand gegeben und 20 ccm dieser Nährlösung hinzugefügt. Falls der Boden sauer war, so muß eine Messerspitze (0,1–0,2 g) kohlensaurer Kalk hinzugefügt werden, oder man verwendet statt dessen eine Nährlösung, bei der 10 g kohlensaurer Kalk auf 1 l zugefügt sind. Impft man nun mit einer frischen Azotobakterkultur und stellt den mit einem Wattebausch verschlossenen Erlenmeyerkolben in einen Brutschrank (Thermostat) bei 25°, so kann man sich fortlaufend davon überzeugen, ob und inwieweit sich eine Azotobakterkultur entwickelt, d. h. eine dunkelbraune bis schwärzliche, auf der Flüssigkeit schwimmende Haut, deren Bildung nach 4–5 Tagen beendet ist. Nach Christensen bezeichnet man am zweckmäßigsten keine Entwicklung mit 0, sehr geringe Entwicklung mit +, mäßige Entwicklung mit ++, gute Entwicklung mit +++, ausnahmsweise gute Entwicklung mit ++++. Mehr oder weniger auftretende Schaumbildung, welche die Beurteilung erschwert, kann durch einige Tropfen Äther beseitigt werden, und die Beurteilung ist daher im allgemeinen nicht schwierig. Es ist nicht notwendig, daß der Boden sterilisiert wird, da ja nur Rohkulturen verwendet werden und keine weitere Impfung stattfindet. Durch Sterilisation wird nämlich, wie festgestellt werden konnte, das Pufferungsvermögen des Bodens verändert. Selbstverständlich muß für die Untersuchung ein Kontrollkölbchen mit verwendet werden, welches außer den angeführten Nährstoffen noch 0,02 % Phosphorsäure in Form der oben angegebenen Phosphate enthält.

Um die Brauchbarkeit der Azotobaktermethode zur Feststellung der Phosphorsäurebedürftigkeit hier zu prüfen, wurden zunächst 27 Böden untersucht, deren Phosphorsäurebedürftigkeit teils durch Düngungsversuche, teils aus der Praxis her bekannt war. Bei diesen Böden wurde dann ferner festgestellt der Gehalt an Gesamtposphorsäure, an leicht löslicher Phosphorsäure, sowie ihre relative Phosphorsäurelöslichkeit nach Lemmermann und die von den keimenden Pflanzen nach Neubauer wurzelaufnehmbare Phosphorsäure. Nach erfolgter Feststellung dieser Verhältnisse wurden sie mittels der eben erwähnten Azotobaktermethode auf ihre Phosphorsäurebedürftigkeit hin geprüft.

Hierzu soll kurz bemerkt werden, daß die Bestimmung der leicht löslichen Phosphorsäure erfolgt durch 2 % Citronensäure, der Gesamtposphorsäure durch Ausziehen mit heißer konzentrierter Salzsäure. Zur Beurteilung der relativen Löslichkeit berechnet man das Verhältnis der leicht löslichen zur Gesamtposphorsäure. Von dem sich so gut bewährenden Neubauer-Verfahren ist ja bekannt, daß vorerst 8 mg  $P_2O_5$  die Grenzzahl sein sollen, unterhalb welcher die Böden phosphorsäurebedürftig sind, während Lemmermann und Fresenius bezüglich der relativen Löslichkeit angeben, daß diese über 25 % für die phosphorsäurearmen Böden betragen soll. Bei der Bestimmung der Neubauer-Zahlen im hiesigen Institut hat O. Engels

mitgewirkt, der über die diesbezüglichen Ergebnisse gesondert berichtete.

Anbei folgt eine Zusammenstellung der eingehend untersuchten Böden, von denen Nr. 1 mit 10 aus den Versuchsfeldern des Agrikulturchemischen Instituts der Hochschule Weihenstephan stammen, 6 Böden (11 mit 16) von der Praxis eingesandt wurden, 4 Böden (17 mit 20) von der bayerischen Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz übermittelt wurden, 6 Böden (21 mit 26) aus den Obstkaumdüngungsversuchen von Hofrat Dr. Wagner, Weihenstephan, sind, während der Boden Nr. 27 aus einer Gartenerde stammt, welche sehr phosphorsäurereich ist und zur Herstellung der Azotobakterkulturen diente. Daran reihen sich noch 10 Böden, welche uns von Prof. Neubauer übermittelt wurden, um die von ihm gewonnenen Zahlen mit unseren Ergebnissen zu vergleichen.

Nr.	pH	$P_2O_5$ Bedürfnis	Relat. Lösl.	Azo- tobakt. auf $P_2O_5$	Nach Neu- bauer mg $P_2O_5$	Citronen- lösl. % $P_2O_5$	Gesamt $P_2O_5$ %
12	4,4	sehr stark	6,2	O	0,27	0,0030	0,0487
13	4,4	„ „	7,3	O	0,38	0,0038	0,0520
7	5,2	„ „	8,7	O	3,93	0,0043	0,0490
3	7,0	stark	10,2	O	3,90	0,0171	0,1677
1	6,9	„	10,4	O	4,19	0,0128	0,1226
11	5,6	unbek.	11,5	O	3,86	0,0181	0,1579
6	4,9	sehr stark	11,8	O	4,50	0,0053	0,0448
22	7,1	—	12,1	O	4,92	0,0207	0,1707
17	6,6	sehr stark	13,8	O	1,48	0,0109	0,870
2	6,9	stark	14,6	O	2,63	0,0153	0,1113
18	6,7	sehr stark	15,1	O	2,27	0,0164	0,1122
14	5,7	stark		O	3,44	0,0137	0,905
23	6,9	—	17,8	O	11,24	0,0282	0,1587
20	7,2	gering	19,0	XX	12,63	0,0374	0,1963
25	6,0	vermutl.	19,6	X	6,32	0,0208	0,1064
19	6,8	nicht	20,4	XX	8,18	0,0245	0,1199
10	6,9	gering	23,3	X	12,99	0,0339	0,1456
4	6,9	nicht	24,1	X	8,94	0,0428	0,1776
21	7,1	nicht	30,7	XXX	22,19	0,0606	0,1975
26	7,2	„	40,7	XXX	—	0,1030	0,2532
16	7,0	„	41,0	XXX	13,8	0,0773	0,1884
25	7,3	„	42,4	XXX	24,15	0,1066	0,2517
24	7,3	„	43,0	XXX	16,44	0,1109	0,2577
27	7,2	„	50,5	XXXX	36,62	0,2203	0,4361

Nr.	Bezeichnung nach Neubauer, Nr.	Nach Neubauer mg $P_2O_5$	Azotobakter- entwicklung
28	51	1,2	O
29	52	0,2	O
30	56	1,0	O
31	58	11,7	XXX
32	59	13,5	XXX
33	62	6,4	X
34	69	6,5	O
35	124	5,2	O
36	125	3,7	O
37	161	9,4	XX

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der einzelnen Untersuchungsergebnisse, ausgenommen die der Gesamtposphorsäure sehr bemerkenswert. Insbesondere ergibt sich, daß die Gesamtposphorsäure, wie sie vor dem Bekanntwerden der Neubauer-Methode in Deutschland gewöhnlich festgestellt wurde, für die Beurteilung der Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden von ganz geringem Werte ist.

Die angeführten Böden, deren Wasserstoffionenkonzentration (bzw. Wasserstoffexponent  $p_H$ ) ebenfalls mitbestimmt wurde, sind nach der Abstufung der relativen Löslichkeit gruppiert, und man kann daraus sehr gut er-

kennen, durch welche Zahlenergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden die Böden charakterisiert sind.

Wir können unschwer drei Gruppen feststellen. In die erste Gruppe fallen die ersten 13 Böden, die unbedingt phosphorsäurebedürftig sind. Die relative Löslichkeit ist geringer als 17, die Neubauer-Zahlen liegen unter 6, und die citronenlösliche Phosphorsäure unter 0,02 %, Azotobakterkulturen ergeben derartige Böden beim Impfen nicht.

In die zweite Gruppe fallen die folgenden 5 Böden, die an der Grenze der Phosphorsäurebedürftigkeit stehen, von denen somit anzunehmen ist, daß eine schwache Phosphorsäuredüngung jedenfalls angebracht sein dürfte. Die relative Löslichkeit dieser Böden bewegt sich zwischen 17 und 25, die Neubauer-Zahlen zwischen 6—13 mg Phosphorsäure, die citratlösliche Phosphorsäure von 0,02—0,04 %. Die Azotobakterentwicklung ist hier entweder nicht vorhanden oder nur sehr gering und höchstens mäßig.

In die dritte Gruppe fallen die übrigen 6 Böden, welche keinesfalls phosphorsäurebedürftig sind. Hier ist die relative Löslichkeit über 25, die citratlösliche Phosphorsäure über 0,04 %, die Neubauer-Zahlen über 13 mg Phosphorsäure, und diese Böden geben alle eine recht gute Azotobakterentwicklung.

Wenn auch das eingehend untersuchte Bodenmaterial bis jetzt noch kein allzu großes ist, — es liegen inzwischen weitere Bestätigungen vor, die unsererseits nach entsprechender exakter Prüfung herangezogen werden — so ergibt sich daraus doch schon recht deutlich, daß die Azotobakterprobe mit beträchtlichem Erfolg verwendet werden kann, um sich über die Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden zu orientieren. Wir können jedenfalls mittels der Azotobakterprobe allein alle die Böden ausscheiden, welche entschieden phosphorsäurebedürftig sind und diejenigen, welche es keinesfalls sind. Für die übrigen Böden dürfte es sich empfehlen, noch eine der übrigen bekannten Methoden, insbesondere die ausgezeichnete Neubauer-Methode mit heranzuziehen. Im übrigen ist es ja bei diesen Böden doch so, daß eine mäßige Phosphorsäuredüngung für sie zweifellos das Gegebene sein wird.

Die Azotobaktermethode soll keineswegs dazu dienen, die vorzügliche Methode von Prof. Dr. Neubauer auszuschalten, sondern mit ihr zusammen ergänzend wirken, wobei es natürlich freisteht, in besonderen Fällen auch noch die eine oder andere der übrigen Methoden mit zu verwenden. Es besteht Gelegenheit, hier allernächstens eine große Anzahl von Bodenproben (etwa 100) auf ihre Phosphorsäurebedürftigkeit zu prüfen, von denen exakte Ergebnisse von Felddüngungsversuchen vorliegen. Erst dann und wenn auch von anderer Seite eine Überprüfung dieser Azotobaktermethode geschehen konnte, möge ein endgültiges Urteil über die Brauchbarkeit der Azotobaktermethode für diesen Zweck gefällt werden. Nach den bisherigen Befunden läßt sich vermuten, daß sich die Brauchbarkeit der Methode für die Praxis bestätigt.

Dann wäre aber Gelegenheit gegeben, in großem Maßstabe an die Feststellung der Phosphorsäurebedürftigkeit unserer deutschen Böden heranzugehen, da die Azotobaktermethode den großen Vorteil hat, daß sie rasch und bequem durchgeführt werden kann und sich, wenn die entsprechenden Einrichtungen vorhanden sind, ganz besonders zu billigen Massenuntersuchungen eignet. Es ist z. B. keine technische Unmöglichkeit, einige 100 derartige Proben nebeneinander anzusetzen und das Gedeihen der Kulturen die folgenden Tage hindurch zu beobachten.

[A. 168.]

## Ist der Nachweis von Blausäure ein Beweis für die Verfälschung von Weindestillaten?

Von Dr. O. REICHARD, Untersuchungsamt Speyer.

(Eingeg. 22./7. 1924.)

Die Beschaffenheit eines Branntweines wird bestimmt:

1. durch die Art des Brenngutes,
2. durch die Führung des Brennprozesses,
3. durch die anschließende Kellerbehandlung.

Wenn im Zusammenwirken dieser drei Faktoren eine wesentliche Änderung nicht eintritt, dann sind die Destillate stets von einem konstanten Grundton, von einem arteigenen Bukett, Geschmack und einer im wesentlichen gleichbleibenden chemischen Zusammensetzung. So besitzen Destillate aus Wein stets einen weinigen Geruch und einen typischen Geschmack, so daß diese beiden Komponenten als besonders charakteristisch gelten, weniger dagegen das chemische Bild, da bei gleichbleibender, qualitativer Zusammensetzung eine Verbindung fehlt, die als ein besonderes Kennzeichen der Echtheit angesehen werden könnte.

Bei Branntweinen aus Steinobst liegen die Verhältnisse insofern anders, als sich hier neben charakteristischen Geruch- und Geschmackstoffen stets eine Verbindung findet, die kennzeichnend und dabei chemisch leicht faßbar ist, nämlich die Blausäure. Da sie hier ihren Ursprung in den Früchten, und zwar in Cyanwasserstoffglykosiden hat, so gilt ihr Nachweis in Verbindung mit anderen Befunden stets als ein Kriterium für ihre Echtheit. Dieses Moment hat jedoch erheblich an Beweiskraft verloren, nachdem heute auch Weindestillate blausäurehaltig sein können. Nicht weil etwa blausäureabgebende Traubensorten bekanntgeworden sind und verwendet werden, sondern weil in die Kellerwirtschaft der Weine ein neues Klärungsmittel Eingang gefunden hat, das unter gewissen Umständen Blausäure abgibt, nämlich das gelbe Blutlaugensalz.

Durch Verordnung vom 8. November 1923<sup>1)</sup> ist Kaliumferrocyanid zur Klärung von Wein zugelassen. Es soll zur Beseitigung derjenigen Trübungen dienen, die den „weißen Bruch“ der Weine verursachen. Als solche sind Eisenverbindungen erkannt, deren Entfernung Bedingung für das dauernde Blanksein der Weine ist. Diese gelingt nach einem Verfahren von Dr. Möslinger leicht und sicher durch gelbes Blutlaugensalz; wenn das Salz in äquivalenter Menge dem Weine zugesetzt wird, dann wird fast alles Eisen als unlöslicher, blauer Niederschlag ausgeschieden; gleichzeitig verläßt das Doppelcyanid wieder den Wein als „Blautrub“, als Berlinerblau.

Es ist nun ohne weiteres einleuchtend, daß, wenn durch diese „Blauschöne“ sich Cyanwasserstoffsäure dem Weine mitteilen sollte, auch das hieraus hergestellte Destillat blausäurehaltig werden muß. Glücklicherweise wird jedoch Blausäure nur dann frei, wenn das Schönungsmittel im Überschuß zugesetzt wird; gesetzlich ist ein derartiger Überschuß verboten, denn „der Zusatz muß so bemessen sein, daß im geklärten Wein keine Ferrocyanverbindungen gelöst verbleiben“. Wenn nun auch die Gefahr einer „Überschönung“ weniger für Trinkweine in Betracht kommt, da solche Weine veränderten Geschmack, ungünstiges Aussehen und andere üble Eigenschaften besitzen und deshalb zum direkten Genuß nicht mehr geeignet sind, so gilt sie doch in erhöhtem Maße gerade für Brennweine. Denn als solche werden von jeher namentlich Weine benützt, die krank, verdor-

<sup>1)</sup> Reichsgesetzblatt 1923, I, 1084.