

Unterschied zwischen ihm und dem Blutfarbstoff besteht darin, daß das Koproporphyrin in allen vier Pyrrolkernen in den Seitenketten gesättigt ist, während beim Blutfarbstoff zwei ungesättigte Seitenketten vorhanden sind. Wenn wir nun weiter berücksichtigen, daß Koproporphyrin offensichtlich entwicklungsgeschichtlich älter ist wie das Hämin, so läßt sich der Gedanke nicht von der Hand weisen, daß die Entwicklung des Hämins über ein Zwischenprodukt läuft, das ursprünglich zum Koproporphyrin geführt hat, daß aber dieser Koproporphyrinweg sich nicht als zweckmäßig erwies und deshalb verlassen wurde. Als solches Zwischenprodukt käme vielleicht das Ooporphyrin in Betracht. Nach dem heutigen Stand der Forschung würde Ooporphyrin bei Anlagerung von 2 Mol Ameisensäure und gleichzeitiger Hydrierung Koproporphyrin ergeben. Diese beiden Umsetzungen sind zur Häminsynthese nicht mehr notwendig, denn Ooporphyrinester mit Eisen behandelt ergibt ja direkt Häminester. Die Porphyrinurie mitsamt ihrem Reaktionsmechanismus könnte demgemäß als ein Atavismus aufgefaßt werden; ein längst vergessener Reaktionsmechanismus, der nur noch rudimentär besteht, tritt plötzlich stark in den Vordergrund, zum Unheil des Betroffenen, denn durch die Lichtgiftigkeit der entstehenden Porphyrine wird der befallene Organismus schwer geschädigt, weiterhin wird durch die Porphyrinsynthese eine sekundäre Anämie erzeugt, indem dieser zwangsläufige Prozeß das für die Regenerierung des Blutfarbstoffs notwendige Ooporphyrin oder die Bausteine hierfür wegnimmt. Näherer Einblick in diese Prozesse wird sich durch weitere Untersuchungen bei Porphyrinurien bzw. bei den Turakusvögeln und durch Aufklärung der Porphyrinsynthese bei der Hefe ergeben müssen.

Nachdem wir nun das Koproporphyrin in der Hefe gefunden hatten, lag es nahe, weiteres pflanzliches Material auf Porphyrine zu untersuchen. Auch hier konnten eindeutig Porphyrine, wenn auch nur in Spuren, nachgewiesen werden, ihre Identifizierung steht noch aus.

Bei Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse scheinen mir diese Befunde möglicherweise ein neues Licht auf die Entstehung des Blutfarbstoffs sowohl wie des Chlorophylls zu werfen. Die Hefe ist ja in ihrem Stoffwechsel in vielen Punkten dem höheren Säugetier sehr ähnlich. Ich erinnere nur an die schönen Untersuchungen von F. Ehrlich einerseits und O. Neubauer andererseits, die gezeigt haben, daß die Aminosäuren durch gärende Hefe abgebaut werden zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholen und daß dieser Abbau über die Ketonsäure geht, genau so wie beim höheren Tier. Ebenso enthält die Hefe Glykogen, dann Cymocasein, das dem tierischen Casein sehr nahesteht und Kämmerer hat gezeigt, daß eine deutliche Parallelität besteht zwischen Pankreas- und Hefeantithrypsin. Andererseits ist das enorme synthetische Vermögen der Hefe bekannt und in dieser Hinsicht unterscheidet sich die Hefe kaum von den Pflanzen, kann doch die Hefe genau so wie diese ihren gesamten Organismus aus Kohlehydraten und anorganischem Material aufbauen. So scheint es immerhin erlaubt zu sein, hypothetisch die Hefe als Bindeglied und Stammform der Pflanzen- und Tierwelt aufzufassen und wir nehmen dann an, daß Chlorophyll sowohl wie Hämin vom Koproporphyrin aus oder einer Vorstufe dieses, vielleicht dem Ooporphyrin, sich entwickeln durch weitere Umwandlungen, die sie für ihre Funktionen geeignet machen.

[A. 107.]

Über die Löslichkeit, Aufschließbarkeit und Bewertung der verschiedenen Formen der Phosphorsäure und der phosphorsäurehaltigen Düngemittel.

Von K. SCHARRER und A. STROBEL.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weißenstephan bei München.

(Eingeg. 29./5. 1925.)

(Schluß von Seite 958.)

Ein wichtiges Problem der modernen Biochemie ist es, auf Mittel und Wege zu sinnen, um die Menge der wurzellöslichen Phosphorsäure in Böden und Düngemitteln und damit auch die Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden festzustellen.

Neben dem noch immer besten Verfahren des exakten Vegetationsversuches sind es bei Böden vor allem drei Methoden, die für die Ermittlung der wurzellöslichen Phosphorsäure in Betracht kommen; nämlich die Methode Neubauer⁹⁶⁾, das Verfahren von Lemmermann⁹⁷⁾ und die Azotobaktermethode nach Christensen-Niklas⁹⁸⁾. Neubauer benützt als Aufschließungsmittel für die wurzellösliche Phosphorsäure sozusagen die Pflanze selbst. Lemmermann arbeitet mit dem Begriff der relativen Löslichkeit und versteht darunter das Verhältnis von in Citronensäure löslicher Phosphorsäure zur Gesamtposphorsäure. Christensen-Niklas schließen aus dem Wachstum und der Art des Gedeihens des Azotobakter *chroococcum* Beijerinck auf die Phosphorsäurebedürftigkeit des betreffenden Bodens.

Die Phosphorsäure in den Düngemitteln wird nach dem Grade ihrer Löslichkeit bestimmt. Neben der Gesamtposphorsäure, die durch Lösen des Düngemittels in Königswasser, Schwefelsäure oder in einem Gemisch von Salpetersäure — Schwefelsäure ermittelt wird⁹⁹⁾, kommen als Bestimmungsformen die citronensäurelösliche, die citratlösliche und die wasserlösliche Phosphorsäure in Betracht. Von den verschiedenen Verbindungen des Calciums mit der Phosphorsäure sind das Monocalciumphosphat in Wasser löslich, das Dicalciumphosphat citratlöslich, das Tetracalciumphosphat citronensäurelöslich, während das Tricalciumphosphat sich im wesentlichen nur in Mineralsäuren löst. Unter Citratlöslichkeit versteht man bekanntlich die Löslichkeit in einer ammoniakalischen Ammoncitratlösung (Petermannsche Lösung), während die Citronensäurelöslichkeit durch das Lösungsvermögen einer 2 %igen Citronensäurelösung definiert ist.

Exakte Ausdrücke für das Lösungs- und Aufnahmevermögen der Pflanzenwurzeln bieten naturgemäß weder

⁹⁶⁾ Neubauer und Schneider, Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen und ihre Anwendung auf die Bestimmung d. Nährstoffgehalts der Böden. Z. f. Pfl. u. Dü. (A), 1923, 329. — Siehe auch Mitscherlich, Die Bestimmung des Düngedürfnisses der Böden. Berlin 1924. P. Parey. Vgl. hierzu F. Pilz, Die Anwendung der Neubauer'schen Prüfungsmethode auf die Ermittlung der Löslichkeit von Phosphaten und Phosphatdüngern. Ztsch. landw. Versuchswesen in Deutsch-Österreich, 27, 58 [1925].

⁹⁷⁾ Lemmermann, Einecke und Fresenius. Untersuchung über die Feststellung des Wirkungswertes der Bodennährstoffe Phosphorsäure und Kali durch den Vegetationsversuch und die Bestimmung ihrer relativen Löslichkeit durch Säuren. Landw. Versuchsst. 89, 81 [1916].

⁹⁸⁾ H. Niklas und W. Hirschberger. Eine neue Methode zur raschen Ermittlung der Phosphorsäurebedürftigkeit unserer Böden. Z. ang. Ch. 37, 955 [1924]. H. Niklas, Z. f. Pfl. u. Dü. 1925 (A), Heft 4.

⁹⁹⁾ König, Untersuchung landw. und landw.-gewerblich wichtiger Stoffe. — Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel (Verein deutscher Düngerfabrikanten).

die 2 %ige Citronensäure noch die alkalische Ammoncitratlösung, sondern die Einführung der Bewertung nach Citronensäure- und Citratlöslichkeit ist rein empirisch. Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über die Wurzelacidität¹⁰⁰⁾ sind wir aber nicht in der Lage, mit Reagenzien im Laboratorium zu arbeiten, die dieselbe Beschaffenheit wie die Wurzelabscheidungen haben, zumal sich, wie schon erwähnt, die einzelnen Pflanzen ganz bedeutend in ihrer aufschließenden Kraft unterscheiden. Immerhin gewähren uns die auf solche Weise gewonnenen Werte gewisse Anhaltspunkte und Vergleichszahlen, wie aus der nachfolgenden Besprechung über Löslichkeit und Wirkung der gebräuchlichsten Phosphorsäuredüngemittel gezeigt werden möge.

Das Superphosphat wird bekanntlich in Deutschland jetzt wieder nach seiner wasserlöslichen Phosphorsäure bewertet, da sein Hauptbestandteil, das durch Aufschließung des Tricalciumphosphates der Rohphosphate gebildete Monocalciumphosphat, vollkommen im Wasser sich auflöst. Tatsächlich steht nun das Superphosphat bezüglich Raschheit der Wirkung an der Spitze aller phosphorsäurehaltigen Düngemittel¹⁰¹⁾. Die Gefahr des Auswaschens wird aber dadurch verhindert, daß die lösliche Phosphorsäure im Boden auf Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisenverbindungen stößt und mit diesen Bindungen eingeht. In gesunden Böden, die stets einen gewissen Vorrat an Calciumcarbonat aufweisen, verbindet sich das Monocalciumphosphat mit dem überschüssigen Kalk zu Dicalciumphosphat, das im Boden in äußerst feiner Verteilung niedergeschlagen wird und dadurch auf lange Zeit eine günstige Wirkung gewährleistet. Bei schlechten Böden, die kalkarm sind und bei denen das Aluminium und Eisen in Basenaustausch treten, ist allerdings die Möglichkeit gegeben, daß die Phosphorsäure des Monocalciumphosphates mit diesen Körpern verhältnismäßig schwer lösliche, von den Pflanzen schlechter ausnutzbare Verbindungen bildet¹⁰²⁾. Zur Ermittlung dieser Formen der „zurückgegangenen Phosphorsäure“, so genannt, weil sie sich bei an Eisen und Aluminium reichen Superphosphaten schon beim Lagern dieses Produktes bildet, bedient man sich der ammoniakalischen Ammoncitratlösung und nennt daher diese zurückgegangene Phosphorsäure auch „citratlösliche Phosphorsäure“. Ebenso sind die eisen- und tonerdefreien Superphosphate manchmal beim Lagern dem „Zurückgehen“ unterworfen, und zwar dann, wenn neben dem einbasisch phosphorsauren Kalk infolge zu geringer Mengen zugesetzter Schwefelsäure noch unaufgeschlossenes Tricalciumphosphat an-

wesend ist, wodurch infolge Wechselumsetzung wasserunlösliches Dicalciumphosphat entsteht¹⁰³⁾.

Nach den bisher gesammelten Erfahrungen eignet sich das Superphosphat besonders für alle besseren und schwereren Böden, auf denen die schwerer löslichen Phosphorsäureformen zu langsam wirken. Die Superphosphate werden von Praktikern hauptsächlich bei Rüben, Raps, Getreide, Stoppelrüben und insbesondere Zuckerrüben angewendet, wie überhaupt für stark produzierende, schnell wachsende Pflanzen. Die Rüben brauchen insbesondere in ihrer Jugend leicht aufnehmbare Phosphate, weshalb man diese Pflanzen auch auf leichteren Böden mit Superphosphat düngt. Superphosphate werden wegen ihrer raschen Wirksamkeit als Kopfdünger verwendet¹⁰⁴⁾.

Ein typischer Vertreter der citronensäurelöslichen Phosphorsäure ist das Thomasmehl. Über seine Struktur sind wir noch immer nicht ganz im klaren, doch nimmt man gewöhnlich mit Blome an¹⁰⁵⁾, daß die wirksame Verbindung der Thomasschlacke $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{CaSiO}_3$ darstellt. Das Tetracalciumphosphat hat man als solches künstlich dargestellt¹⁰⁶⁾ und auch in den Thomasschlacken mikroskopisch nachweisen können (als Mineral bekannt unter dem Namen Isoklas¹⁰⁷⁾). Ein Teil des Phosphorsäuregehaltes des Thomasmehles ist im citratlöslichen Zustand vorhanden, und dieser Anteil ist es, der die baldige Wirkung des Thomasmehles auf längere Zeit hinaus bedingt¹⁰⁸⁾. Ursprünglich wurde das Thomasmehl nach Gesamtphosphorsäure und Feinmehl gehandelt, später jedoch nach dem Vorschlag P. Wagners nach ihrem Löslichkeitsgrad in saurer Ammoncitratlösung und seit 1898 nach demjenigen in 2 % iger Citronensäure bewertet. Nach den Vegetationsversuchen Wagners¹⁰⁹⁾ stellt die Citronensäurelöslichkeit einen besonders guten Ausdruck für den relativen Wirkungswert des Thomasmehles dar. Verschiedene neue Versuche haben bestätigt, daß für die heutigen Thomasmehle die 2 % ige Citronensäure noch immer als guter Wertmesser zu betrachten ist¹¹⁰⁾. Der Gehalt an Gesamtphosphorsäure gibt uns kein richtiges Bild über die Wirkung der Thomasmehle, während ihr Gehalt an citronensäurelöslicher Phosphorsäure mit dem erzielten Mehrwert im allgemeinen gut übereinstimmt.

Die Wirkung des Thomasmehles ist dadurch gegeben, daß die Pflanzen im allgemeinen im ersten Vege-

¹⁰⁰⁾ F. Czapek, Zur Lehre von den Wurzelabscheidungen. *Jahrb. f. wiss. Botanik* 29, 321 [1896]. — F. Czapek, Über Wurzelabscheidungen. *Landw. Versuchsst.* 52, 467 [1889]. — Kunze, *Jahrb. f. wiss. Botanik* 42, 357 [1906]. — Lemmermann, *Landw. Versuchsst.* 67, 207 [1907]. — Mitscherlich, *Z. f. Pfl. u. Dü.* 1922 (B), 553. — Schulow, *Ber. Botan. Ges.* 31, 37 [1913]. — Th. Pfeiffer und E. Blanck, *Landw. Versuchsst.* 77, 217 [1912].

¹⁰¹⁾ z. B. H. Niklas, A. Strobel und K. Scharrer, Phosphorsäuredüngungsversuche mit Superphosphat, Thomasmehl, Rhenaniaphosphat und Dicalciumphosphat auf vier verschiedenen Bodenarten. *Landw. Jahrb.* 59, 641 [1924]. — O. Nolte, Vergleichende Phosphorsäuredüngungsversuche. *Mitt. D. L. G.* 1922, S. 442. — O. Nolte, Düngungsversuche mit verschiedenen Phosphorsäuredüngern zu Zuckerrüben. *Ill. landw. Ztg.* 1921, S. 463.

¹⁰²⁾ Vgl. hierzu Kappen, Zur physiologischen Reaktion der Düngesalze. *Mitt. D. L. G.* 39, 816, 835 [1924]. — J. Stoklasa, Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten. *Landw. Versuchsst.* 38, 197, 401 [1891]; 42, 493 [1893].

¹⁰³⁾ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2 \text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$. Siehe z. B. Prjanischnikow, *Die Düngerlehre*, S. 227.

¹⁰⁴⁾ Schneidewind, *Die Ernährung der landw. Kulturpflanzen*, S. 326.

¹⁰⁵⁾ Blome, Stahl und Eisen 30, 2162 [1910]. — P. Wagner, *Landw. Presse* 1894, S. 983. — Carnot und Richard, *Jahresber. f. chem. Techn.* 1883, S. 51. — Dubbers, *Citratlöslichkeit und Zusammensetzung der Thomasschlacken*. Frankfurt 1897. — Hilgenstock, Stahl und Eisen 1883, S. 498; 1886, S. 525; 1887, S. 558. — Grodeck und Brookmann, Stahl und Eisen 1883, S. 498; 1884, S. 141. — Bücking und Linck, *Jahresber. f. chem. Techn.* 1883, S. 51; 1887, S. 282. — Zit. nach T. E. Scheele, *Düngemittel*. Muspratt, Chemie, *Ergänzungsband*.

¹⁰⁶⁾ Vgl. Hilgenstock, *Jahresber. f. chem. Techn.* 1887, S. 282.

¹⁰⁷⁾ Siehe A. Mayer, *Agrikulturchemie*, II, S. 136.

¹⁰⁸⁾ J. Volhard, *Zur Bewertung der Rhenaniaphosphate*. *Z. ang. Ch.* 37, 131 [1924].

¹⁰⁹⁾ P. Wagner, *Die Thomasschlacke*. Darmstadt 1887.

¹¹⁰⁾ P. Schneidewind, loc. cit. — Versuche über die Wirkung der Phosphorsäure in verschiedenen Thomasmehlen ausgeführt von Tacke, Gerlach, Schneidewind, Haselhoff, Eberhart, zusammengestellt von Gerlach. *Landw. Versuchsst.* 87, 1915.

tationsjahr dem Thomasmehl nicht so viel Phosphorsäure zu entziehen vermögen als dem Superphosphat. Es zeigt also eine langsamere Wirkung als das Superphosphat und eignet sich besonders für saure Moor- und Wiesenböden und für kalkarme Sandböden. Ferner wird es verwendet für Kulturpflanzen von hohem Lösungsvermögen, wie Leguminosen, vor allem Klee, Luzerne und Esparsette. Eine Vorratsdüngung wird man am zweckmäßigsten meist in Form von Thomasmehl reichen ¹¹¹⁾.

Daraus ist ersichtlich, daß der Wert der wasserlöslichen Phosphorsäure bezüglich seiner Löslichkeit und Pflanzenaufnehmbarkeit höher steht, als der Wert der citronensäurelöslichen Phosphorsäure, und daß die citronensäurelösliche Form der Phosphorsäure im Thomasmehl auf saure Bodenreaktion und starkes Phosphorsäureaneignungsvermögen der Pflanzen angewiesen ist, um gut wirken zu können.

Zu den citratlöslichen Phosphorsäuredüngemitteln gehören das Dicalciumphosphat und das Rhenaniaphosphat. Das Dicalciumphosphat wird schon seit langem nach seiner Citratlöslichkeit gehandelt und steht nach den Ergebnissen vieler Düngungsversuche dem Superphosphat sehr nahe, ist also in der Wirkung seiner citratlöslichen Phosphorsäure nicht ganz dem Superphosphat entsprechend, aber besser als die citronensäurelösliche Phosphorsäure des Thomasmehls ¹¹²⁾. Das Dicalciumphosphat (Präcipitat) zeigt deshalb fast dieselbe Wirkung wie das Superphosphat, da es jene Phosphorsäure darstellt, welche die Phosphorsäure des Superphosphates bald im Boden annimmt.

Während auf guten Böden zumeist Superphosphat verwendet wird, ist auf sauren Böden und auf kalkarmen Sandböden das Präcipitat dem Superphosphat vorzuziehen. Topfvegetationsversuche von Söderbaum ¹¹³⁾ ergaben eine Dicalciumphosphatwirkung von 95, wenn die der Superphosphat-Phosphorsäure gleich 100 gesetzt wird. Die günstige Wirkung des Dicalciumphosphates besonders bei den kleinsten Gaben und in der ersten Ernte zeigen Vegetationsversuche von Beger ¹¹⁴⁾. Pfeiffer und Simmermacher ¹¹⁵⁾ fanden eine glänzende Ausnutzung der in Form von Dicalciumphosphat gegebenen Phosphorsäure. Ebenso wurde durch eine Reihe anderer Arbeiten die gute Brauchbarkeit des Dicalciumphosphates als Düngemittel und seine Ähnlichkeit mit Superphosphat festgestellt ¹¹⁶⁾. Nach den Ergebnissen dieser Versuche steht Dicalciumphosphat in seiner

Düngewirkung zwischen Superphosphat und Thomasmehl, die citratlösliche Phosphorsäure im Dicalciumphosphat demnach über der citronensäurelöslichen im Thomasmehl, aber unter der wasserlöslichen im Superphosphat. Ein weiterer Beweis für die unterschiedliche Löslichkeit und Aufnehmbarkeit der drei Phosphorsäureformen ist auch die Nachwirkung des betreffenden Düngemittels auf mehrere Jahre. In dieser Hinsicht steht Thomasmehl an erster, Dicalciumphosphat an zweiter und Superphosphat an letzter Stelle ¹¹⁷⁾.

Es ist von Wichtigkeit, diese Ausnutzung der drei Phosphorsäureformen näher zu betrachten. Das geringste Löslichkeitsvermögen für Phosphat hat destilliertes Wasser, und demnach ist die im Wasser gelöste Phosphorsäure eine von den Pflanzen sofort aufnehmbare Phosphorsäureform. Mit der Leichtlöslichkeit der Superphosphat-Phosphorsäure stimmt eine große Zahl von Düngungsversuchen in ihren Ergebnissen überein und ein überwiegender Teil der angestellten Experimente zeigte die höchste Ausnutzung und die besten Erträge ¹¹⁸⁾. Das nächst stärkere Lösungsmittel ist das basische Ammoncitrat, mit welchem die citratlösliche Phosphorsäure im Dicalciumphosphat bestimmt wird. Übereinstimmend mit der Reihenfolge der Lösungsfähigkeit des Ammoncitrates nach destilliertem Wasser folgt auch in den Ergebnissen der Düngungsversuche das Dicalciumphosphat nach Superphosphat. Das stärkste Lösungsmittel für Phosphorsäure ist die 2 %ige Citronensäure. Sie steht in der steigenden Lösungsfähigkeit an dritter Stelle, ebenso wie die Wirkung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure des Thomasmehls in den Ergebnissen der meisten Düngungsversuche. Durch 2 %ige Citronensäure wird entsprechend ihrer Stärke am meisten Phosphorsäure aufgeschlossen. Diese Menge Phosphorsäure kann aber durch die Pflanzenwurzeln in diesem Umfange nicht sofort aufgenommen werden, da die citronensäurelösliche Phosphorsäure nicht sofort wurzelaufnehmbare Phosphorsäure ist; daher auch der Stand des Thomasmehls an dritter Stelle hinter Superphosphat und Dicalciumphosphat. Durch Ammoncitratlösung wird entsprechend ihres vom rein chemischen Standpunkt schwächeren Lösungsvermögens weniger Phosphorsäure aufgeschlossen. Daher kommt die citratlösliche Phosphorsäure der wurzellöslichen Phosphorsäure schon näher und kann leichter als die citronensäurelösliche Phosphorsäure aufgenommen werden. Die sofortige Wirkung vom Thomasmehl auf die Pflanzen dürfte auf den teilweisen Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure zurückzuführen sein. Die wasserlösliche Phosphorsäure kann sofort und ohne weiteres aufgenommen werden.

Ein weiteres citratlösliche Phosphorsäure enthaltendes Düngemittel ist das Rhenaniaphosphat, das früher durch Aufschluß von Lahn- und belgischen Kreidephosphaten mit Phonolith, heute durch Behandlung von überseeischen Rohphosphaten mit Alkali im Drehofen hergestellt wird ¹¹⁹⁾. Feldversuche mit Rhenaniaphosphat liegen infolge der Neuheit des Produktes nicht allzu viele vor. In zehn Versuchen auf verschiedenen Böden fand Nolte ¹²⁰⁾, daß Thomasmehl und Rhenaniaphosphat in bezug auf die Wirkung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure als gleichwertig zu betrachten seien. Andere

¹¹¹⁾ Schneidewind, loc. cit., S. 337.

¹¹²⁾ H. V. Bretfeld, Das Versuchswesen auf dem Gebiete der Pflanzenphysiologie mit Bezug auf die Landwirtschaft. 1884. S. 187—192. — H. Niklas, A. Strobel und K. Scharer, loc. cit.

¹¹³⁾ Söderbaum, Zur Kenntnis der Faktoren, welche die Düngewirkung der Knochenmehlphosphorsäure beeinflussen. Landw. Versuchsst. 1906, S. 247.

¹¹⁴⁾ C. Beger, Beiträge zur Düngerwirkung der Knochenmehlphosphorsäure. Landw. Versuchsst. 1916, S. 291.

¹¹⁵⁾ Pfeiffer und Simmermacher, Vergleichende Versuche über die Ausnutzung der Phosphorsäure und des Stickstoffs durch die Pflanzen. Landw. Versuchsst. 1916, S. 445.

¹¹⁶⁾ D. Prjanischnikow, Zur Frage über den relativen Wert verschiedener Phosphate. Landw. Versuchsst. 1902, S. 107. — E. A. Mitscherlich, Über das Gesetz des Minimums. Landw. Versuchsst. 1911, S. 234. — W. Simmermacher, Einwirkung des kohlensauren Kalkes bei der Düngung von Haferkulturen mit Mono- und Dicalciumphosphat. Landw. Versuchsst. 1912, S. 441. — Th. Pfeiffer, W. Simmermacher und W. Rathmann, Die Löslichkeit verschiedener Phosphate und deren Ausnutzung durch Hafer und Buchweizen. Landw. Versuchsst. 1915, S. 191; 1917, S. 203.

¹¹⁷⁾ Schneidewind, loc. cit., S. 325.

¹¹⁸⁾ z. B. H. Niklas, A. Strobel und K. Scharer, loc. cit.

¹¹⁹⁾ T. E. Scheele, loc. cit.

¹²⁰⁾ O. Nolte, Vergleichende Phosphorsäuredüngungsversuche. Mitt. D. L. G. 1922, S. 442.

Versuche dieses Forschers¹²¹⁾ brachten die Tatsache der gleichen Wirkung von Superphosphat, Thomasmehl und Rhenaniaphosphat. Aus Versuchen von Remy¹²²⁾ ist zu ersehen, daß entgegen den Resultaten von Felddüngungsversuchen, die Tacke¹²³⁾ veröffentlichte, auf alkalischen Böden das Rhenaniaphosphat dem Thomasmehl mindestens gleich stand, es sogar in mehreren Fällen übertraf. Gehring¹²⁴⁾ fand in einem einzelnen Versuch zu Zuckerrüben eine gute Ausnutzung des Rhenaniaphosphates, wobei es allerdings etwas hinter Thomasmehl und Superphosphat zurückblieb. Feldversuche, die Haselhoff¹²⁵⁾ durchführte, zeigten, daß erhebliche Unterschiede zwischen Thomasmehl und Rhenaniaphosphat nicht bestünden, das gleiche bestätigten Vegetationsversuche. In vollkommener Übereinstimmung mit Remy fand er, daß die günstige Wirkung des Rhenaniaphosphates nicht in der sauren Reaktion des Bodens begründet sei. Haselhoff weist darauf hin, daß er in allen Fällen ein Rhenaniaphosphat älterer Herstellungsart benutzt habe. Versuche mit Super- und Rhenaniaphosphat, die die Landwirtschaftskammer Altenburg¹²⁶⁾ veröffentlichte, zeigen, daß das Rhenaniaphosphat dem Superphosphat dort in fast allen Fällen überlegen war. Versuche mit Superphosphat, Thomasmehl, Rhenaniaphosphat und Dicalciumphosphat auf vier verschiedenen Bodenarten von H. Niklas, A. Strobel und K. Scharrer¹²⁷⁾ ergaben, daß sich Superphosphat und Rhenaniaphosphat als fast gleichwertig erwiesen haben, der Abstand des Rhenaniaphosphates von Superphosphat nur gering ist, Dicalciumphosphat wenig hinter diesen beiden zurücksteht und Thomasmehl sich an letzter Stelle hinter Superphosphat, Rhenaniaphosphat und Dicalciumphosphat einreicht. Die Fortsetzung dieser Versuche, über die demnächst berichtet werden wird, zeigt die nämliche Reihenfolge in der Wirkung der genannten Düngemittel. Auf Grund der Arbeiten von Th. Remy und F. Weiske¹²⁸⁾ stellten diese beiden Forscher fest, daß Rhenaniaphosphat teilweise mit Thomasmehl gleich, teils zwischen Thomasmehl und Superphosphat, also mit Dicalciumphosphat gleichwertig, teils mit Superphosphat gleich stand. Remy fand, daß die Ausnutzung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure, bezogen auf wasserlösliche Phosphorsäure = 100, in Thomasmehl 70—91, im Rhenaniaphosphat dagegen 100—105 betrug. Alle diese Tatsachen scheinen dafür zu sprechen, daß der hohe Prozentsatz citratlöslicher Phosphorsäure im Rhenaniaphosphat den Wertfaktor dieses Düngemittels darstellt^{128a)}.

¹²¹⁾ O. Nolte, Düngungsversuche mit verschiedenen Phosphorsäuredüngern zu Zuckerrüben. III. Landw. Ztg. 1921, S. 463.

¹²²⁾ Th. Remy, Versuche mit einem neuen kalihaltigen Phosphorsäuredünger, den zu seiner Herstellung benutzten kalihaltigen Doppelsilicaten und verschiedenen anderen Vergleichsdüngern. Landw. Jahrb. 1916, S. 685. — Th. Remy und F. Weiske, Versuche mit Rhenaniaphosphat. Landw. Jahrb. 1921, S. 1. — Th. Remy und F. Weiske, Weitere Versuche mit Rhenaniaphosphat. Landw. Jahrb. 59 [1923].

¹²³⁾ Tacke, Düngungsversuche mit Rhenaniaphosphat. III. Landw. Ztg. 1921, S. 417.

¹²⁴⁾ Gehring, Über die Düngewirkung der Phosphorsäure auf Braunschweiger Böden. Z. f. Pfl. u. Dü. 1922, S. 129.

¹²⁵⁾ Haselhoff, Versuche mit Rhenaniaphosphat. Landw. Versuchsst. 100, 21 [1922].

¹²⁶⁾ Landbote des Osterlandes vom 10. 2. 1924. M. Artzt, Die Wirkung des Rhenaniaphosphates im Vergleich zu Superphosphat bei Hack- und Halmfrüchten.

¹²⁷⁾ H. Niklas, A. Strobel und K. Scharrer, loc. cit.

¹²⁸⁾ Remy und Remy und Weiske, loc. cit.

^{128a)} Über weitere Versuche mit Rhenaniaphosphat siehe

Remy und Weiske¹²⁹⁾ machen mit Recht darauf aufmerksam, daß für die lösende Wirkung der Citronensäure die Endacidität der Auszüge maßgebend und diese unter gleichen Außenbedingungen der Basizität des ausgezogenen Düngers umgekehrt proportional ist. Da die Basizität beiden Rhenaniaphosphaten etwa doppelt so hoch als bei den Thomasmehlen ist, muß naturgemäß die Endacidität der Citronensäureauszüge hier bedeutend größer als die der Rhenaniaphosphate sein. Die Folge ist, daß der Endpunkt der Säureeinwirkung bei den Rhenaniaphosphaten in der vorgeschriebenen halben Stunde nicht erreicht wird, und noch nicht neutralisierte Basen vorhanden sind, wodurch das Analysenergebnis in einem für die Citronensäurelöslichkeit des Rhenaniaphosphates ungünstigen Sinn beeinflusst wird. Da das Lösungsvermögen saurer Flüssigkeit der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist, die Gegenwart von Salzen schwacher Säuren jedoch die Wasserstoffionenkonzentration herabsetzt, bedeutet die erwähnte höhere Endacidität (Titrationsacidität) der Thomasmehlauszüge, daß die Lösung arm an citronensauren Salzen ist, also hohe Wasserstoffionenkonzentration und großes Lösungsvermögen aufweist. Dies ist ein weiterer Umstand, durch den die Rhenaniaphosphate bei der Analyse den Thomasmehlen gegenüber benachteiligt werden, wenn die Wertbestimmung nach citronensäurelöslicher Phosphorsäure erfolgt. Remy und Weiske weisen darauf hin, daß diese Faktoren überhaupt gegen die Bewertung basischer Phosphorsäuredünger nach dem Gehalt an citronensäurelöslicher Phosphorsäure sprechen. Denn die für die Einwirkung maßgebende Endacidität der Citronensäurelösung schwankt je nach der Basizität des Düngers, ist deshalb schon bei ein und demselben Dünger verschieden, besonders aber bei Düngemitteln von so verschiedener Basizität wie Thomasmehl und Rhenaniaphosphat. Je basenreicher ein Dünger ist, desto mehr Dissoziationsvermindernde Citrate entstehen bei der Einwirkung der Citronensäure. Da aber die Dissoziation und damit die Lösungsenergie schwacher Säuren durch ihre Neutralsalze herabgesetzt wird, die stärker basischen Rhenaniaphosphate aber von der 2% igen Citronensäure mehr neutralisieren, welches Plus als Lösungsmittel ausscheidet, um als Dissoziations- und Lösungshemmendes Citrat zu wirken, wird bei Rhenaniaphosphaten und Thomasmehlen die citronensäurelösliche Phosphatsäure unter ganz verschiedenen Bedingungen ermittelt. Nach Remy und Weiske kann es aber auch strenge Proportionalität zwischen Citronensäurelöslichkeit und Wirkungswert der Phosphorsäure schon deshalb nicht geben, weil die 2% ige Citronensäure neben wasserlöslichen Phosphaten und Dicalciumphosphat auch Tricalciumphosphate und Silicophosphate der Alkalien und Erdalkalien löst, also Phosphorsäureverbindungen von ganz verschiedenem Wirkungswert. Und Scheele¹³⁰⁾ schreibt wörtlich: „Die Bewertung des Rhenaniaphosphates erfolgt in der Regel nach dem Gehalte an citronensäurelöslicher Phosphorsäure. Diese Wertbestimmung der Phosphorsäure nach ihrer Löslichkeit in 2% iger Citronensäure beruht auf einer konventionellen Methode, die seinerzeit von P. Wagner auf Grund seiner Vegetationsversuche einzig und allein für die Bewertung des Thomasmehles ausgearbeitet wurde. Bei der von Thomasmehl so wesentlich verschiedenen chemischen Zusammensetzung des Rhenaniaphosphates würde es richtiger sein,

Gisevius u. Klitsch, Felddüngungsversuche mit Rhenaniaphosphat zu verschiedenen landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. Deutsche landw. Presse 52, 129 [1925].

¹²⁹⁾ loc. cit.

¹³⁰⁾ T. E. Scheele, loc. cit.

die Bewertung des letzteren nicht ohne weiteres nach der Thomasmehlmethode geschehen zu lassen. Da die Rhenaniaphosphorsäure sowohl citronen- als auch citratlöslich ist, so wäre vielleicht der Weg für eine zweckmäßigere Wertbemessung dieses Düngemittels vorgezeichnet“. J. Volhard¹³¹⁾ benützte die verschiedene Citratlöslichkeit von Thomasmehl und Rhenaniaphosphat, um verfälschte Rhenaniaphosphate, die sich als Gemische von solchen mit Thomasmehl herausstellten, analytisch zu erkennen. Um solche Fälschungen unmöglich zu machen, schlägt er vor, die Rhenaniaphosphate nicht nach ihrem Gehalt an citronensäurelöslicher Phosphorsäure, sondern nur nach dem ihrer citratlöslichen Phosphorsäure zu bewerten.

R. Hertleb¹³²⁾ schlug vor, die Citronensäure durch verdünnte Salpetersäure zu ersetzen; nach F. Pilz¹³³⁾ ergeben sich dabei aber andere, meist höhere Werte als bei Verwendung von Citronensäure, was auch durch P. Wagner¹³⁴⁾ festgestellt worden war. Nach G. S. R.

¹³¹⁾ J. Volhard, loc. cit. — Windhäuser, Über Citrat- und Citronensäurelöslichkeit des Rhenaniaphosphates. III. Landw. Ztg. v. 10. 12. 1921.

¹³²⁾ R. Hertleb, Z. f. öffentl. Chemie 24, 63 [1918]. Siehe Honcamp-Nolte, Agrikulturchemie, S. 135.

¹³³⁾ F. Pilz, Z. f. landw. Versuchswesen i. Österreich 17, 55 [1914].

¹³⁴⁾ P. Wagner, Z. ang. Ch. 31, 136 [1918].

bertson¹³⁵⁾ ist die Phosphorsäure bei Phosphatschlacken, die unter Zusatz von Flußspat geschmolzen werden, schwerer in Citronensäure löslich. Nach A. Aita¹³⁶⁾ wird die Löslichkeit der Phosphorsäure in Citronensäure durch die Gegenwart von Magnesium- und Natriumsilicaten vermindert, durch Eisen- und Manganzusatz erhöht. M. Sirot und G. Joret¹³⁷⁾ untersuchten die Löslichkeit von Schlacken in 2 %iger Citronensäure und äquimolekularen Lösungen wie Äpfel-, Milch-, Wein-, Essig- und Oxalsäure bei halbstündiger Einwirkungsdauer. Bei einem Gesamtphosphorsäuregehalt von 13,2 % P_2O_5 wurden durch Citronen-, Milch- und Äpfelsäure 10,8 bis 10,9 %, von Essig- und Weinsäure 7,4–7,6 %, von Oxalsäure 3,2 % gelöst.

Um die Frage zu prüfen, ob die Zusammenhänge zwischen wurzellöslicher Phosphorsäure und Citronensäure- oder Citratlöslichkeit exakte Bilder ergeben, sind in unserem Institute umfangreiche Azotobakter-, Vegetations- und Feldversuche im Gange, über deren Ergebnisse zur gegebenen Zeit berichtet werden wird. [A. 87.]

¹³⁵⁾ G. S. Robertson, J. Soc. Chem. Ind. 33, 9 [1914]. Siehe Honcamp-Nolte, loc. cit.

¹³⁶⁾ A. Aita, J. Soc. Chem. Ind. 35, 1074 [1916].

¹³⁷⁾ M. Sirot und G. Joret, Ann. Chim. appl. 1, 80 [1919].

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

III. Spezielle chemische Technologie.

5. Wasser, Kesselwasser, Abwasser.

Raoul Boizard, Paris. Reflexionsglas für Wasserstandzeiger, gek. durch einen Glaskörper mit einem beim Gebrauch von der Flüssigkeit nach Maßgabe deren Standes benetzten prismatischen Einkanter (a), dessen der Blickrichtung zugewandte Außenseite eine Begrenzungsfläche (b) von linsenförmiger Wölbung besitzt. — Bei den bekannten Wasserstandzeigern mit Reflexionsgläsern bilden sich die Reflexe durch prismatische Riffelungen, welche auf der mit der Flüssigkeit in Berührung stehenden Seite der Glaskörper vorgesehen sind und auf der vom Dampf erfüllten Strecke eine Totalreflexion bewirken. Diese kleindimensionalen Riffelungen besitzen den Übelstand, daß sie sich ganz unabhängig von der Beschaffenheit der Glasmasse rasch zerstören oder leicht verstopfen, wodurch sie ihre Reflexionsfähigkeit einbüßen. Der Einkanter wird nicht so leicht zerstört und es besteht keine Verstopfungsgefahr. Der Einkanter kann in Formen hergestellt werden und ist daher billiger als die einzuschleifenden Riffelungen. (D. R. P. 417 371, Kl. 42 c, vom 18. 8. 1923, ausg. 10. 8. 1925.) dn.

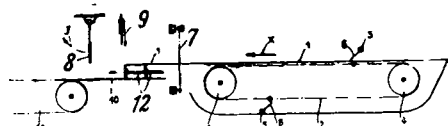
Dr.-Ing. Karl Imhoff, Essen. Verfahren zur Reinigung von Abwasser in Fischteichen, dad. gek., daß die für das Abwasser nötige Verdünnung mittels des Teichwassers selbst erfolgt, dessen Reinheit dadurch erhalten bleibt, daß dem Gemisch von Abwasser und Reinwasser in dem Teich mit Hilfe von Einbauten ein so langer, zweckmäßig zur Abwasserzuflußstelle zurückführender Weg vorgeschrieben wird, daß auf diesem Wege die natürliche Reinigung des Wassergemisches erfolgen und am Ende des Weges wieder zur Verdünnung des Abwassers geeignetes Reinwasser durch ein Hebewerk u. dgl. entnommen werden kann. — Auf diese Weise wird dieselbe Wirkung erreicht, wie wenn ein Teich, in dem der Kreislauf fehlt, mit fremdem, reinem Verdünnungswasser gespeist wird. Voraussetzung ist dabei nur, daß das Teichwasser ebenso rein und sauerstoffhaltig ist wie das fremde Verdünnungswasser. Zu diesem Zwecke muß der Teich in der Regel entsprechend großer bemessen werden, als es bei Verwendung von fremdem Verdünnungswasser nötig wäre. Zeichn. (D. R. P. 418 606, Kl. 85 c, Gr. 3, vom 30. 8. 1923, ausg. 15. 9. 1925.) dn.

Karl Reubold, Hannover-Linden. Vorrichtung zur Aufrechterhaltung des Wasserstandes in Dampfkesseln mittels eines im Kessel befindlichen, das Schließen eines unvorbereiteten Magnetfeldes bewirkenden Schwimmers, dad. gek., daß bei fallendem Wasserstand mehrere unvorbereitete magnetische Stromkreise nacheinander geschlossen werden, wodurch jeder Stromkreis seinen Anker anzieht und über entsprechende Kontakte elektrische Stromkreise nach einem mehrteiligen Hubmagneten mit verschiedenen Hübten schließt, so daß hierdurch das zugehörige Speiseventil immer weiter geöffnet wird, bis der Wasserstand im Kessel konstant bleibt und die Wasserzufuhr der vorhandenen Verdampfung entspricht. — Durch die Vorrichtung wird eine Einregelung der Öffnung des Speiseventils erreicht, so daß der Verbrauch an verdampfenden Wasser gerade gedeckt und eine vorteilhafte Dauerspeisung erzielt wird. Zeichn. (D. R. P. 418 793, Kl. 13 b, Gr. 16, vom 14. 12. 1924, ausg. 14. 9. 1925.) dn.

Société Anonyme des Etablissements Jules Cocard, Lille (Frankr.). Speiseregler mit Schwimmer für Dampfkessel u. dgl., gek. durch einen mit Zahnrädern und einer Zahnstange versehenen Antrieb, der zwischen den Schwimmer und die Stange eines den Wasserzufluß zum Kessel regelnden Ventils geschaltet ist und der die Schwimmerbewegungen verkleinert auf diese Stange überträgt. — Diese Einrichtung gestattet auch dem Schwimmer, das Ventil leicht in Tätigkeit zu setzen und das Öffnen und Schließen desselben mit einem sehr verkleinerten Hube zu bewirken. Weitere Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 418 726, Kl. 13 b, Gr. 13, vom 31. 7. 1924, ausg. 14. 7. 1925.) dn.

7. Fette, Öle, Seifen.

Weber & Seeländer, Maschinenfabrik, Helmstedt i. Br. Selbsttätige und ununterbrochen arbeitende Plattenschneide-



und Stückenausbreitemaschine mit einer einzigen Vorschubvorrichtung für das zu zerschneidende Gut, 1. dad. gek., daß die vorgeschobenen, durch einen Schneidrahmen (7) in Riegel zer-