

Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang S. 463—486

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 15

12. Mai 1928, Nr. 19

Justus von Liebig als Begründer der Agrikulturchemie.

Anlässlich der 125. Wiederkehr seines Geburtstages am 12. Mai 1928.

Von Prof. Dr. F. HONCAMP, Rostock.

(Eingeg. 12. April 1928.)

„Wir haben alle Ursache, das Andenken solcher Männer, deren Geist uns unerschöpfliche Stiftungen bereitete, zu feiern und ihnen ein wohlgemeintes Totenopfer darzubringen.“ Goethe.

Die Agrikulturchemie oder landwirtschaftliche Chemie umfaßt die Lehre von den Naturgesetzen des Feldbaues oder in gebräuchlicherem und weiterem Sinne des Wortes die Wissenschaft von den physischen Erscheinungen, die für das Gedeihen der landwirtschaftlich wichtigen pflanzlichen und tierischen Organismen maßgebend sind. Sie befaßt sich also mit den Ernährungsgesetzen der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen und Nutztiere auf naturwissenschaftlicher, in Sonderheit chemischer Grundlage. Da die Pflanzenernährung aber im engsten Zusammenhange mit dem Boden als Medium des pflanzlichen Lebens steht, so muß die landwirtschaftliche Bodenkunde gleichfalls dem Arbeitsgebiet der Agrikulturchemie zugewiesen werden. Abgesehen von der Erforschung der Beschaffenheit, den Eigenschaften und Verbesserungen des Bodens als Standort und Nährstoffreservoir der Pflanze, fällt der Agrikulturchemie die Aufgabe zu, die mannigfachen Umsetzungen und Vorgänge im Kraft- und Stoffwechsel der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen und Nutztiere in ihren kausalen Zusammenhange zu erforschen und die gewonnenen Ergebnisse der praktischen Landwirtschaft nutzbar zu machen.

Die Lehre von der Bodenkultur und der Ernährung der Pflanze greift bis in das Altertum zurück. Die ersten auf die Pflanzenernährung Bezug nehmenden Stellen finden sich schon in Aristoteles' Schriften vor. Aber erst vom 16. Jahrhundert an werden Bodenfruchtbarkeit und Pflanzenwachstum in einen gewissen Zusammenhang miteinander gebracht. Nach den Angaben von F. Czapek dürfte Joachim Jungius (1587—1657) wohl einer der ersten gewesen sein, der im Gegensatz zu Aristoteles den pflanzlichen Stoffwechsel als aktiv tätigen Faktor auffaßte und gleichzeitig auch die Stoffaufnahme und Stoffabgabe klar als Wesenheit der Ernährung erkannte. Den Anschauungen von Aristoteles, nach denen die Pflanze alle Stoffe fertig aus der Ackererde aufnimmt, sowie denen von B. van Helmont und von R. Boyle, die in erster Linie das Regenwasser als wichtigstes Nährsubstrat der Pflanze ansprachen, trat Ed. Marriotte entgegen. Nach ihm werden die zahlreichen Bestandteile der Pflanze nur aus wenigen, dem Ackerboden entstammenden Nährstoffen gebildet, und zwar auch erst in der Pflanze selbst. Späterhin lehrte dann H. Boerhaave, daß die Pflanzen die Säfte der Erde absorbieren und als Nahrungsstoffe verarbeiten. Die Unentbehrlichkeit der in der Luft enthaltenen Kohlensäure für das Pflanzenwachstum wurde erst in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts von J. Senebier erkannt. In diese Zeit fällt auch die Klärstellung des ganzen Gasstoffwechsels der grünen Pflanzen durch J. H. Priestley, J. Ingenhousz, Th. de Saussure u. a. Diese chemisch-pflanzenphysiologi-

schen Untersuchungen fanden jedoch damals nicht die verdiente Beachtung, weil die gesamte Botanik noch völlig unter dem Einfluß von Linné stand, der bei der Schaffung seines Pflanzensystems weder vom physiologischen, noch vom anatomischen Gesichtspunkt ausging. Die Linnésche Systematik baute sich vielmehr ausschließlich in Rücksicht auf die Geschlechtsorgane und die Fortpflanzung der Pflanzen auf.

Bis in das 19. Jahrhundert hinein überwog die Ansicht, daß der Humusgehalt eines Bodens seine Fruchtbarkeit bedinge, weil er den für den Aufbau der organischen Pflanzenmasse notwendigen Kohlenstoff liefere. Eine Ansicht, die auch zunächst von J. Berzelius noch stark vertreten wurde. Ebenso herrschte über die Notwendigkeit und Unentbehrlichkeit der mineralischen Pflanzennährstoffe um die Wende des 18. und 19. Jahrhunderts noch völlige Unklarheit. Nur so ist es zu verstehen, daß im Jahre 1800 die Berliner Akademie der Wissenschaften eine Preisarbeit annahm, welche die Notwendigkeit gewisser Mineralstoffe für das Pflanzenwachstum ablehnte und es mit einer in der Pflanzenzelle vorhandenen Kraft, der sogenannten Lebenskraft, erklärte. Wie sehr auch in der Folgezeit die vitalistischen Anschauungen die damalige naturwissenschaftliche Denkungsweise beherrschten, geht daraus hervor, daß noch 40 Jahre später die Göttinger Akademie der Wissenschaften über die Notwendigkeit der Mineralstoffe für das Pflanzenwachstum die gleiche Preisaufgabe stellte, die nunmehr freilich im entgegengesetzten Sinne beantwortet wurde. Erst die Aufstellung des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft durch R. Mayer und die Ausdehnung des Energieprinzips auf das gesamte organische Leben sowie der ganze Aufbau der Physiologie auf biochemischer und biophysikalischer Grundlage bereitete dann später den Vitalismus in dieser Form ein Ende.

Die Lehre von der Ernährung und dem Stoffwechsel der Pflanze steht im engsten Zusammenhange mit der ganzen Entwicklung der Chemie. Infolgedessen sind die heutigen Grundlagen der pflanzlichen Ernährungslehre in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts geschaffen worden. Wir verdanken sie Berzelius, Davy, Dumas, Liebig u. a. Insbesondere der letztere ist es gewesen, welcher aus den bis dahin über die Ernährung der Pflanze vorliegenden chemischen und physiologischen Untersuchungen das Wichtigste herausfand und den inneren Zusammenhang der einzelnen Vorgänge und ihre Bedeutung für das Pflanzenwachstum nicht nur erkannte, sondern auch die praktische Nutzanwendung hieraus zu ziehen verstand. Die vorhergehenden Ausführungen kennzeichnen ungefähr den Stand der Pflanzenernährung zu jener Zeit, als Liebig mit seinem Werk „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ hervortrat. War bis dahin der Ackerbau nur auf Grund von empirischen Beobachtungen und praktischen Erfahrungen betrieben worden, so lieferte nunmehr „Liebig's Hand, die niemals einen Pflug geführt, der ältesten aller

menschlichen Gewerbstätigkeiten, dem Ackerbau, den Schlüssel zum Verständnis tausendjähriger Gepflogenheiten". Zunächst widerlegte Liebig in glänzender Weise die Humustheorie. Er zeigte, daß der Humus als solcher im Wasser so gut wie unlöslich ist und schon infolgedessen nicht der eigentliche Kohlenstofflieferant für die grüne Pflanze sein kann. Hiergegen sprachen auch ferner die Tatsachen, daß ein humusarmer Boden unter gewissen Voraussetzungen gleich große Ernten wie ein an Humus reicher Acker liefern kann, und daß weiterhin die jährliche Entnahme der Ernten keineswegs eine Verarmung des Bodens an Kohlenstoff bedingt, vielmehr durch die im Acker verbleibenden Ernterückstände eine Anreicherung hieran erfährt. Die Pflanze deckt also ihren Kohlenstoffbedarf aus der Kohlensäure der Luft. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Priestley, Ingenhouss, de Saussure u. a. über den Gasstoffwechsel der Pflanzen findet also erst durch Liebig insofern ihre praktische Verwertung für die Landwirtschaft, als die Unentbehrlichkeit des Humus für die reine Ernährung der Pflanze widerlegt wird. Die Bedeutung des Humus für die Verbesserung der physikalischen Bodenverhältnisse hat Liebig hierbei freilich unterschätzt. Nach ihm wird die Fruchtbarkeit eines Bodens in erster Linie durch seinen Gehalt an Kali, Kalk und Phosphorsäure u. a. bedingt, während der Stickstoffgehalt des Stalldüngers und die Stickstoffquelle der Luft völlig ausreichend sein sollten, den Stickstoffbedarf der Pflanzen zu decken. Eine Anschauung, die man als die Liebigsche Mineralstofftheorie bezeichnet. Hierauf fußte ursprünglich auch das von Liebig aufgestellte Gesetz vom Minimum, wonach jener Pflanzennährstoff die Größe der Ernten bedingt, der in geringster Menge im Boden vorhanden ist. Beide Lehren waren übrigens nicht neu. Die Notwendigkeit gewisser Mineralstoffe für eine gedeihliche Entwicklung der Pflanzen war u. a. namentlich von K. Sprengel auf Grund der von ihm durchgeführten Analysen von Pflanzenaschen behauptet worden, ebenso wie dieser auch schon vor Liebig das Gesetz des Minimums in dieser Form gefaßt hatte. Die Nutzanwendung aber hieraus für die praktische Landwirtschaft gezogen zu haben, ist allein das unsterbliche Verdienst Liebigs.

Indem J. Liebig in überzeugender Weise darlegte, daß die Erträge und die Fruchtbarkeit eines Ackers nur dadurch erhalten und gesteigert werden können, wenn ihm die durch die Ernte entzogenen mineralischen Nährstoffe immer wieder regelmäßig zugeführt werden, wurde er der Begründer der rationalen Düngerlehre und einer chemischen Kunstdüngerindustrie, die im Laufe der letzten Jahrzehnte eine volks- und weltwirtschaftliche Bedeutung erlangt hat. In der Düngerlehre ist Liebig freilich zunächst insofern ein schwerer Irrtum unterlaufen, als er die Bedeutung und den Wert der Stickstoffdünger für die Pflanzernährung und Ernteerträge völlig unterschätzte. Ein Irrtum, den er im Laufe der Jahre nur sehr widerstrebend zugegeben hat. Heute wissen wir, daß der Stickstoff der gewaltigste Faktor im Wachsen und Werden der Natur ist. Auch in der Dünung selbst und der Herstellung chemischer Kunstdüngemittel ist Liebig anfangs nicht immer richtige Wege gegangen. Sein ursprünglich gegebener Ratsschlag, Stroh zu verbrennen und mit der Asche den Acker zu düngen, muß von vornherein als verfehlt bezeichnet werden, weil auf diese Weise die bodenverbessernden Eigenschaften des sonst zunächst als Ein-

streu verwandten Strohes in Fortfall kommen würden. Auch mit der Herstellung von künstlichen Düngemitteln, die nach seinen Angaben auf Grund von Aschenanalysen zusammengestellt wurden, hat Liebig zunächst keine glückliche Hand gehabt. In dem Irrtum befangen, daß die in den Kunstdüngern vorhandenen Nährstoffe, wenn in leichtlöslicher Form vorhanden, im Acker ausgewaschen würden, führte Liebig in seinem Patentdünger durch Zusammenschmelzen von Pottasche mit kohlensaurem Kalk das Kali in eine schwerlösliche Verbindung über. Infolgedessen mußte eine Wirkung dieser Patentdünger ausbleiben. Die Gefahr des Auswaschens im Boden bestand aber in Wirklichkeit gar nicht, weil das Absorptionsvermögen der Ackererde die Nährstoffe festhält. Diese Tatsache war bereits von Thomas Way und anderen beobachtet worden. Liebigs eigene Untersuchungen bestätigten diese Ergebnisse. Heute wird bekanntlich auch der Hauptwert darauf gelegt, daß die künstlichen Düngemittel die Nährstoffe in einer möglichst leicht löslichen und daher von der Pflanze schnell assimilierbaren Form enthalten. Trotzdem können alle diese Irrtümer Liebigs, die im Laufe der Zeit teils von ihm selbst, teils von anderen richtiggestellt wurden, nichts an der Tatsache ändern, daß er als erster in klarer und eindeutiger Weise die in der Pflanze sich abspielenden chemischen Vorgänge in ihrem ursächlichen Zusammenhang erkannte.

Liebig ist, wie vor ihm auch Sprengel, auf Grund von Aschenanalysen zu der Anschauung über die Unentbehrlichkeit der Mineralstoffe für das Pflanzenwachstum gekommen. Die Beweisführung für die Notwendigkeit der Aschenbestandteile war also zunächst nur eine indirekte. Erst A. F. Wiegmann und L. Polstorff erbrachten den experimentellen Beweis. Die Pflanzenaschen als solche stellen in der Hauptsache ein Gemisch von phosphor-, schwefel- und kohlensauren Salzen von Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen dar, an die sich noch Chlorverbindungen und Kieselsäure der genannten Metalle anschließen. In den Pflanzenaschen findet sich aber regelmäßig auch eine Anzahl von Elementen vor, wie z. B. Arsen, Barium, Bor, Brom, Fluor, Jod, Lithium, Strontium u. a., die für eine normale Entwicklung der Pflanze, wie wir heute wenigstens wissen, nicht unbedingt notwendig sind. Es galt also nunmehr durch weitere Forschungen den Kollektivbegriff „Aschenbestandteile“ zu zergliedern, d. h. nachzuweisen, welche von den zahlreichen in den Pflanzenaschen festgestellten Mineralstoffen tatsächlich für die Pflanze unentbehrlich sind, und welche Funktionen den einzelnen derselben für den pflanzlichen Organismus zukommen. Als unentbehrlich für eine gedeihliche Entwicklung der Pflanzen waren von Liebig Bittererde, Eisen, Kali, Kalk, Kieselsäure sowie Phosphor- und Schwefelsäure bezeichnet worden. Mit Hilfe der Wasser- und Sandkulturmethode ist dann im Laufe der Jahre der Beweis erbracht worden, daß für alle chlorophyllhaltigen Pflanzen die Kationen Ca, Fe, K und Mg sowie die Anionen PO_4 und SO_4 unbedingt notwendig sind. Über die biologische Bedeutung der einzelnen Ionen bzw. über ihre eigentlichen Funktionen für das Pflanzenwachstum wissen wir aber noch verhältnismäßig wenig. Die Notwendigkeit der Anionen PO_4 und SO_4 wird mit ihrem Vorkommen in gewissen Eiweißkörpern erklärt. Das Phosphat-Ion soll gleichfalls bei der Bildung der Proteinstoffe beteiligt sein, was in Hinblick auf die häufigere Verkettung des Phosphors mit

diesem an und für sich wahrscheinlich ist. Magnesium und Eisen sind entweder wie das erstere als konstanter Bestandteil des Chlorophyllmoleküls oder wie das Eisen bei der Chlorophyllbildung selbst unentbehrlich. Die Neubildung der Kohlehydrate scheint unbedingt an die Anwesenheit des Kaliumions gebunden zu sein. Die Notwendigkeit der Ca-Ionen wird auf deren entgiftende Wirkung gewisser Säuren zurückgeführt, die als Stoffwechselprodukte entstehen. Andererseits hat man aus der Tatsache, daß namentlich die blattartigen Organe und auch alle jene Pflanzen, bei denen die Blätter vorzugsweise groß und stark entwickelt sind, reich an Calcium zu sein pflegen, auf ein besonders ausgeprägtes Kalkbedürfnis der Chlorophyllkörner und auch der Zellkerne geschlossen.

So hat die Liebig'sche Mineralstofftheorie die Anregung zu einer großen Anzahl von Untersuchungen gegeben, die über den Stoffwechsel im pflanzlichen Organismus und namentlich die Aufnahme und Verwendung der Mineralstoffe durch die Pflanze weitestgehende Aufklärung gebracht haben. Und doch sind wir über die eigentliche Bedeutung, d. h. über die erste und wesentlichste Aufgabe der Mineralstoffe im pflanzlichen Organismus noch durchaus im Unklaren. Das erste nachweisbare Assimilationsprodukt der Pflanze ist Stärke. Zu ihrer Bildung kommt es aber nicht, wenn auch nur einer der als unentbehrlich erkannten Mineralstoffe fehlt. Was aber haben diese mit der Bildung und Erzeugung der doch nur aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Stärke zu tun? O. Nolte gibt hierauf folgende Antwort: „Nichts, weil sie darin nicht vorkommen, oder alles, weil ohne sie eben jene Stärkebildung nicht vor sich geht. Ihr Verhalten zur Stärkebildung aber wird klar, wenn man jene Reduktion des Kohlendioxydes durch Sonnenstoff als einen durch die Gegenwart anderer Stoffe, also auch jener Mineralstoffe, beschleunigten ansieht, wenn man sie also nur als Katalysatoren ansieht und ihren späteren teilweisen Eintritt in die Moleküle von Alkaloiden, Bitterstoffen, Chlorophyll, Eiweiß und anderen als sekundär und losgelöst von jenen betrachtet.“ Die Unentbehrlichkeit gewisser Mineralstoffe kann also nicht allein mit ihrem Vorkommen als integrierende Bestandteile gewisser organischer Pflanzenstoffe erklärt werden. Es müssen ihnen vielmehr für den Stoffwechsel des pflanzlichen Organismus auch noch andere, äußerst wichtige Funktionen zukommen. Hat Liebig, und zwar anfänglich nur gestützt auf Aschenanalysen, die Notwendigkeit gewisser Mineralstoffe für eine gedeihliche Entwicklung der Pflanzen behauptet, so hat die Agrikulturchemie im Laufe der auf Liebig folgenden Jahrzehnte zunächst die Richtigkeit dieser Behauptung experimentell bewiesen. Aber erst noch zukünftigen Arbeiten und Forschungen der Agrikulturchemie muß es vorbehalten bleiben, volle Klarheit über die Aufgabe und den physiologischen Wert der Mineralstoffe sowohl einzeln wie in ihrer Gesamtheit für den pflanzlichen Stoffwechsel zu erbringen. Erst die genaue Erforschung aller den Aschenbestandteilen zukommenden physiologischen Funktionen wird vielleicht das letzte Glied in der Erkenntnis der gesamten Stoffwechselvorgänge des pflanzlichen Organismus sein.

Die Kenntnis der wichtigsten Gesetze der Pflanzenernährung führte zu einer rationellen Düngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen, was wiederum nur mit Hilfe von chemischen und künstlichen Düngemitteln möglich war. Außer Grün- und Wirtschaftsdüngern

haben schon vor Liebig gewisse Stoffe, wenn auch nur rein empirisch, zur Erhöhung der Bodenfruchtbarkeit als Düngemittel Verwendung gefunden. Der eigentliche Begründer einer chemischen Düngerindustrie ist jedoch Justus von Liebig. Zunächst kamen nur Knochenmehl und Guano als Düngemittel in Frage, auf welch letzteren namentlich A. von Humboldt aufmerksam gemacht hatte, Knochenmehl wurde vor und zu Liebig's Zeiten namentlich von der englischen Landwirtschaft verwandt, die es aus allen Teilen der Welt aufkauft. Der Vorschlag, Knochenmehl durch Behandeln mit Schwefelsäure aufzuschließen, d. h. den dreibasisch phosphorsauren Kalk in ein- und zweibasischen zu verwandeln und somit die Phosphorsäure in eine für die Pflanze sogleich aufnehmbare Form überzuführen, ist zuerst von Liebig ausgegangen. Damit wird Liebig der eigentliche Begründer der heutigen Superphosphatindustrie. Indem er aber gleichzeitig mit aller Deutlichkeit und großem Ernst auf die schnelle Erschöpfung dieser beiden Quellen bei dem von Jahr zu Jahr ansteigenden Verbrauch an Guano und Knochenmehl zu Düngerzwecken hinwies, gab er den Anlaß, nach anderen Hilfsdüngern zu suchen. Sein auch nach dieser Richtung ungestümes Drängen ist nicht ohne Erfolg gewesen. So entsteht bereits in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts eine Anzahl von chemischen Düngerfabriken. An die Stelle des Knochenmehl tritt das Superphosphat, dem sich in den achtziger Jahren die Thomasschlacke als weiterer wichtiger Phosphorsäuredünger zugesellt. Den Stickstoffbedarf deckten zunächst das Ammoniak aus den Kokereien und der chilenische Salpeter, und neuerdings in der Hauptsache die durch Bindung des Luftstickstoffs gewonnenen Düngemittel. Unter ihnen befindet sich auch der Harnstoff, dessen Gewinnung hier über das synthetisch dargestellte Ammoniak erfolgt. Zu Anfang dieses Jahres aber waren gerade 100 Jahre verflossen, daß F. Wöhler seine Untersuchungen über die Darstellung des Harnstoffes aus cyansaurem Ammonium veröffentlichte. Hatte noch im vorhergehenden Jahre J. Berzelius die organische Chemie als die Wissenschaft jener Stoffe bezeichnet, die unter dem Einfluß der Lebenskraft gebildet werden, so brachte die synthetische Darstellung des Harnstoffes durch F. Wöhler die vitalistischen Anschaufungen ins Wanken. Daß der Harnstoff auch einmal im Großbetrieb synthetisch dargestellt und mit seinem hohen Stickstoffgehalt von 46,6% ein wichtiges Düngemittel werden würde, hat wohl damals F. Wöhler ebensowenig wie J. Liebig geahnt. Seit der Erschließung des Staßfurter Salzlagers und der Auffindung zahlreicher Kalisalzablagerungen namentlich in Mitteldeutschland ist es möglich geworden, Kalidünger in jeder beliebigen Menge zu gewinnen und zu erzeugen. In dem Maße wie die Liebig'schen Lehren immer mehr Allgemeingut der ganzen Welt geworden sind, hat die Anwendung der künstlichen Düngemittel gewaltig zugenommen. Allein die deutsche Landwirtschaft hat im Düngerjahr 1926/27 in Form von reinen Nährstoffen rund 400 000 t N, 475 000 t P₂O₅ und 717 000 t K₂O sowie außerdem etwa 600 000 t Brandkalk und 800 000 t Kalkmergel verbraucht. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß diese Nährstoffmengen, auf die Einheit der landwirtschaftlich genutzten Fläche verteilt, noch durchaus unzureichende sind, obwohl an den so verbrauchten Kunstdüngermengen Deutschland in der Welt an dritter Stelle steht. Der Produktion und dem Verbrauch an chemischen Kunstdüngern eröffnen sich also in der ganzen Welt noch ungeheure Steige-

rungsmöglichkeiten. So verdankt also die heutige chemische Düngerindustrie ihre Entstehung und ihre volks- und weltwirtschaftliche Bedeutung den agrikulturchemischen Lehren Liebigs.

Die Geschichte der tierischen Ernährungslehre und in Sonderheit die der landwirtschaftlichen Fütterungslehre ist nicht sehr alt. Auch sie ist eng mit der Entwicklung der Chemie verknüpft. Noch zu Liebigs Zeiten herrschte die Thaersche Heuwerttheorie vor, die als vergleichenden Maßstab für die Bewertung der einzelnen Futterstoffe das Heu zugrunde legte. Später hat dann J. Boussingault aus der chemischen Zusammensetzung, und zwar in erster Linie aus dem Stickstoffgehalt der Futterstoffe deren Äquivalente oder Heuwerte abzuleiten versucht. Er ging hierbei von der durchaus richtigen Voraussetzung aus, daß die in den Futtermitteln enthaltenen Proteinstoffe einzig und allein als Bausteine für die stickstoffhaltigen Gebilde des tierischen Organismus dienen könnten. Die Ausbildung der chemischen Methoden namentlich in der Untersuchung von tierischen Stoffen bringen dann im Laufe der folgenden Jahre eine große Anzahl von Analysen, so von Blut, Fleisch, Galle, Harn usw. Aus diesen Untersuchungsbefunden aber das richtige Verständnis für alle im tierischen Organismus ablaufenden Lebenserscheinungen zu ziehen, blieb wiederum Justus von Liebig vorbehalten. Indem Liebig in seinem Werk „Die Tierchemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“ ein klares Bild von dem ganzen im Tierkörper sich abspielenden Ernährungsprozeß gibt, schuf er hiermit die Grundlage für den weiteren wissenschaftlichen Auf- und Ausbau der landwirtschaftlichen Fütterungslehre.

Wenn schon sich auch Liebig genau wie Berzelius zunächst von dem Vorhandensein der Lebenskraft noch nicht ganz freimachen kann, so faßt er den ganzen Lebensprozeß doch in der Hauptsache als einen rein auf chemischen und physikalischen Gesetzen beruhenden Vorgang auf. Zunächst brachten Liebigs Forschungen und die seiner Schüler einen umfassenden Überblick über die Elementarzusammensetzung und Konstitution der stickstoffhaltigen und der stickstofffreien Bestandteile des tierischen Organismus. Indem er aber auch gleichzeitig die Bedeutung dieser einzelnen organischen Stoffe für den ganzen Haushalt des Tierkörpers zu ergründen suchte, erkannte Liebig die Gesetze der Ernährung sowie die hierbei ablaufenden Prozesse in einer geradezu bewunderungswürdigen Weise. Während die chemisch-physiologischen Vorstellungen über den tierischen Stoff- und Kraftwechsel bei Berzelius noch ziemlich unklar sind, hat Liebig diese Vorgänge mit aller Deutlichkeit erfäßt und erkannt. Der tierische Organismus braucht zu seinem Aufbau und zu seiner Erhaltung organische und anorganische Nährstoffe. Von den erstenen bezeichnet Liebig die stickstoffhaltigen als plastische, da sie allein zur Blutbildung geeignet sind. Demgegenüber werden die stickstofffreien als die Respirationsmittel oder wärmeerzeugenden Stoffe angesprochen. Der organische Stoffwechsel betrifft vor allem die drei Hauptgruppen der Körperbestandteile, nämlich die Eiweißkörper, die Fette und die Kohlehydrate. Für die Bildung der erstenen sind die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel unentbehrlich. Wenn Liebig damals den pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen die gleiche Zusammensetzung zuerkennt, so trifft dies nach den neueren Forschungen über die chemische Konstitution der Eiweißkörper nicht mehr in dieser Allgemeinheit zu. Infolgedessen weisen die ge-

nannten Eiweißstoffe auch ernährungsphysiologisch gewisse Unterschiede auf. Dagegen hat bereits Liebig darauf hingewiesen, daß die stickstoffhaltigen Verbindungen nichteiweißartiger Natur, wie z. B. der Leim, nicht ohne weiteres die Eiweißstoffe ersetzen, vielleicht aber zur Reproduktion der umgesetzten leimbildenden Gewebe des tierischen Organismus dienen können. Diese Ansicht hat in jüngster Zeit manche Anhänger gefunden, während die neueren Forschungen über die Eiweißchemie die Möglichkeit eines Eiweißersatzes durch stickstoffhaltige Verbindungen nichteiweißartiger Natur immerhin als gegeben zulassen. Liebig erkannte auch, daß stickstoffhaltige und stickstofffreie Nährstoffe in der Nahrung in einem bestimmten Verhältnis zueinander vorhanden, und daß beim jugendlichen, noch wachsenden Organismus die erstere überwiegen müssen.

Von großer Bedeutung und Wichtigkeit sind ferner Liebigs Lehren und Untersuchungen über die Bildung und Entstehung der Fette im tierischen Organismus geworden. Hatten Dumas und Payen u. a. behauptet, daß das namentlich vom landwirtschaftlichen Nutzvieh abgelagerte Körperfett ebenso wie das Milchfett nur aus dem Futtermittelfett entstehe, so konnte Liebig die Genannten davon überzeugen, daß das tierische Fett wohl aus dem Nahrungsmittelfett entstehen könne, daß der Hauptlieferant aber die Kohlehydrate sind. Die Frage nach der Bildung des Fettes im Tierkörper hat bekanntlich noch Jahrzehnte hindurch Agrikulturchemie und Physiologie beschäftigt. Heute wissen wir, daß die Fette sich zwar in den tierischen Geweben aus allen drei Hauptgruppen der organischen Nährstoffe bilden können, daß aber namentlich für das landwirtschaftliche Nutzvieh die Kohlehydrate, wie es Liebig auch von Anfang an behauptet hatte, die wichtigste Quelle für die Bildung des Körperfettes sind. So hat Liebig frühzeitig die den einzelnen Nährstoffgruppen zukommenden Funktionen erkannt und hiernit die wissenschaftlichen Grundlagen für den weiteren Ausbau der tierischen Ernährungslehre geschaffen. Entgegen dem Dogma der älteren Ernährungsphysiologie, wonach nur Eiweiß, Fette und Kohlehydrate als vorwiegende Nährstoffe in Frage kommen, hat Liebig auch auf die große Bedeutung der anorganischen Stoffe für die Ernährung sowohl wie für den ganzen Lebensprozeß des Tierkörpers hingewiesen. Der Mineralstoffwechsel des tierischen Organismus, der trotz Liebigs Hinweise bis in die jüngste Zeit hin stark vernachlässigt worden ist, steht heute wiederum im Mittelpunkte agrikulturchemischer und physiologischer Forschungen. Abgesehen vom Aufbau des Knochengerüstes sind die Mineralstoffe notwendig für die Regulierung des osmotischen Druckes und der Reaktion, für den Ablauf der katalytischen Prozesse und für den Zustand der Kolloide in den Geweben, Körperflüssigkeiten und Zellen. Liebigs Harnuntersuchungen stellten die in diesem vorkommenden Säuren und Salze fest. Er sprach sie von vornherein als Endprodukte einer Zerstörung der organischen Nährstoffe bzw. als Oxydations- oder Spaltungsprodukte der stickstoffhaltigen Stoffe an. An den in der Liebigschen Tierchemie niedergelegten Gedanken und Gesetzen haben dann mehr oder weniger alle jene Forscher angeknüpft, die sich mit dem Ausbau der Ernährungslehre und mit der Erforschung der im Tierkörper verlaufenden Stoffwechselprozesse befaßt haben.

Die tierische Wärmeerzeugung als eine Folgerscheinung der chemischen Umwandlung der Nahrung hatten bereits früher Lavoisier u. a. erkannt und

nachgewiesen. Daß diese Wärmebildung aber ausschließlich auf im Tierkörper ablaufende asynthetische und dissimilatorische Vorgänge zurückzuführen ist, dürfte in dieser eng umrissenen Begrenzung zuerst Liebig ausgesprochen haben. Diese Behauptung erregte den schärfsten Widerspruch von J. Berzelius. Ein neuer Beweis dafür, daß er in seiner Tierchemie wohl alles analytische Material über die Zusammensetzung tierischer Stoffe gesammelt und zusammengetragen hatte, daß ihm aber Liebig gegenüber das Verständnis für den inneren Zusammenhang der Dinge im Kraft- und Stoffwechsel des tierischen Organismus vollkommen fehlte. Liebig bezeichnet als „die erste und wichtigste Ursache aller Umwandlungen und Veränderungen, welche die organischen Atome erleiden, die chemische Aktion des Sauerstoffs“. Die vom tierischen Organismus aufgenommene Nahrung wird im Körper verbrannt und teils in Form von Kohlensäure und Wasser, teils aber auch nur auf einfache Verbindungen reduziert, wieder ausgeschieden. Es werden also chemische Spannkräfte verbraucht und hierfür Wärme und mechanische Kraft erzeugt. In einem irrte freilich Liebig. Zwar bezeichnete er durchaus richtig die Fette und Kohlehydrate als die vorwiegend zur Wärmebildung dienenden Stoffe, aber seine Ansicht, daß nur die stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe und Körperbestandteile bei ihrer Umsetzung die Kraft für die Muskeltätigkeit lieferten, ist nicht richtig. Heute wissen wir, daß vorherrschend die Kohlehydrate den Muskeln als Kraftquelle dienen. Nach dem späterhin aufgestellten Gesetz von der Isodynamie der Nährstoffe können sich diese alle aber in jenen Mengen vertreten, die einem gleichen Gehalt an potentieller Energie entsprechen. Übrigens scheint auch Liebig schon die Möglichkeit eines gegenseitigen Ersatzes der einzelnen Nährstoffe geahnt zu haben. Endlich lassen Liebig's Anschauungen und Lehren über die Ursachen der orga-

nischen Bewegungerscheinungen erkennen, daß ihm auch das Gesetz von der Erhaltung der Kraft geläufig war, schon bevor R. Mayer den ersten zahlenmäßigen Ausdruck über die Beziehung von Wärme und mechanischer Arbeit auffand. Aus alledem geht hervor, daß mit Liebig in der Physiologie eine neue Epoche einsetzt. Indem er mit genialem Blick die Grundzüge der tierischen Ernährung in ihrem Zusammenhang erfaßte und als ein in ihrer Gesamtheit untrennbares Ganzes erkannte, übte er auf die ganze weitere Ausgestaltung der tierischen Ernährungslehre den mächtigsten und nachhaltigsten Einfluß aus. Freilich hat Liebig, auch hier auf den Beobachtungen und Erfahrungen seiner Vorgänger fußend, vielfach ohne weitere Untersuchungen manche weitgehenden Schlußfolgerungen gezogen, die sich dann bei näherer Prüfung als nicht haltbar erwiesen. Trotzdem sind die von Liebig aufgestellten Gesetze über die tierische Ernährungslehre grundlegend für den weiteren Auf- und Ausbau der landwirtschaftlichen Fütterungslehre geworden. Besonders ist es in der Folgezeit W. Henneberg, ein Schüler Liebig's, gewesen, der durch eingehende Untersuchungen nachwies, daß die Gesetze der Fleischbildung und des Fettansatzes, wie sie namentlich von Th. W. Bischoff und C. Voit für den Carnivore aufgestellt und festgelegt worden waren, im gleichen Sinne auch für den Herbivor und insonderheit für den Wiederkäuer ihre volle Gültigkeit haben.

Die Agrikulturchemie als angewandte Chemie in bezug auf die Ernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen und Nutztiere verdankt also ihr Ansehen und ihre Stellung in der Wissenschaft Liebig's Auffassung über die organische Chemie, deren vornehmste und wichtigste Aufgabe er in der Erforschung der chemischen Bedingungen des Lebens und der vollendeten Entwicklung aller Organismen erblickte.

[A. 58.]

Der molekulare Zustand von Salzen in Lösungen.

Von Privatdozent Dr. H. Ulich und Dr. E. J. Birr.

Chemisches Institut der Universität Rostock.

(Eingeg. 20. März 1928.)

(Fortsetzung aus Heft 18, Seite 446.)

B) Stark verdünnte Lösungen.

Wir können annehmen, daß in verdünnten Lösungen die Wirkung der Ionen auf das Lösungsmittel, also auch die Solvatation, eine ähnliche bleibt wie bei unendlicher Verdünnung. Als ein neues Moment tritt die Wechselwirkung der Ionen untereinander hinzu. Natürlich ist diese immer die Folge elektrischer Kräfte, gleichviel, ob sie nur in der Störung der freien Beweglichkeit, gleichsam als eine neue Art der Reibung, oder in einer Ionenassoziation oder einer Bildung von „undissozierten Molekülen“ und „komplexen Ionen“ in Erscheinung tritt. Trotzdem ist es berechtigt, eine eigentliche „elektrische“ Wechselwirkung von einer „chemischen“ zu trennen, indem man damit zum Ausdruck bringt, daß die elektrischen Kräfte mitunter zur Bildung neuer chemischer Individuen führen. Während nun bei schwachen Säuren und Basen die Grenze zwischen beiden Arten der Wechselwirkung ziemlich leicht zu ziehen ist, da mit der Bildung der undissozierten Moleküle ein sprunghafter Übergang vom polaren Ionenzustand in halb- oder unpolare Bindung Hand in Hand geht, ist bei Stoffen, die selbst in kristallisierter Form aus Ionen aufgebaut zu denken sind, die Frage, wo die Grenze zwischen dem freien und dem gebundenen Zustand anzunehmen ist, und wie man sich diesen letzteren zu-

denken hat, nur schwer zu beantworten. Wie verschiedenartig sich solche Salze in gebundener Form verhalten können, zeigt die Kristallstrukturforschung; denn sie hat erwiesen, daß einer großen Gruppe von Salzen, in deren Gittern jedes Ion in allen Richtungen so gleichmäßig beansprucht wird, daß für die Bildung des Begriffs „Salzmolekül“ alle Unterlagen fehlen (Typus: NaCl, CsCl, CaF, usw.), andere Salze gegenüberstehen, in deren Kristallen die Ionen infolge von Deformationsvorgängen in den Elektronenhüllen in bestimmten Richtungen viel stärker gebunden sind als in anderen, so daß eine Absonderung von Schichten oder einzelnen Molekülen möglich ist (Schichtengitter, wie bei CdI₂, NiCl₂, usw., und Molekülgitter). Hier macht sich also eine Mannigfaltigkeit des Verhaltens bemerkbar, die auch in Salzlösungen zu erwarten ist. Es ist daher verständlich, daß sowohl sachlich wie in der Bezeichnungsweise über diese Fragen noch ziemliche Meinungsverschiedenheiten bestehen, und es kann erst die Zukunft lehren, ob gerade die der folgenden Darstellung zugrunde liegenden Anschauungen und die von uns benutzten Definitionen sich als zweckmäßig erweisen.

In sehr verdünnten Salzlösungen finden wir stets ein Gebiet, in dem die Effekte der elektrischen Wechselwirkung zwischen freien Ionen die chemischen Effekte