

Der Einfluß des Kupfers auf den biochemischen Sauerstoffbedarf wurde untersucht durch die biologische Atmung, durch die Keimzahl, durch die Nitrifikation, durch die Oxydierbarkeit und durch die Durchsichtigkeit. Die biologische Atmung wird bei steigendem Kupfergehalt bis zu 20 mg/l auf etwa 80% eines unbeeinflussten Abwassers heruntergedrückt. Von dort an bis zu 50 mg/l bleibt die Atmung praktisch gleich. Die Kurve der Gesamtkeimzahl zeigt einen gleichen Verlauf wie die Atmungskurve, nur mit dem Unterschied, daß mit steigendem Kupfergehalt steigende Keimzahlen vorhanden sind.

Der Eintritt der Nitrifikation wird mit steigendem Kupfergehalt zeitlich stark verschoben. Sie tritt aber bei genügend langer Beobachtungszeit auch bei höheren Kupfermengen (50 mg/l) ein.

Der Einfluß der bei der Hydrolyse von Kupfersalzen auftretenden freien Säure und der Einfluß der verschiedenen Anionen auf den biochemischen Sauerstoffbedarf wurden festgestellt.

Auf die Schlammbelebungen haben Wässer mit gleichbleibendem, niedrigem Kupfergehalt nur geringen nachteiligen Einfluß, der durch entsprechend verlängerte Belüftungszeit und größere Sauerstoffmengen aufgehoben werden kann. Größere, stoßweise zugegebene Kupfermengen haben jedoch einen sehr nachteiligen Einfluß auf die Schlammbelebungen. Ausschlaggebend ist hierbei die Menge des abgeschiedenen Schlammes und die in ihm aufgespeicherte Kupfermenge. Bei Tropfkörpern ist bei geringen Kupfermengen ebenfalls keine Beeinflussung festzustellen. —

Dr. G. Ebeling, Landesanstalt für Fischerei, Berlin: „*Ergebnisse der fischereibiologischen und -chemischen Untersuchung von Kaliabwässern.*“

Als Kaliabwässer kommen in Frage die Endlaugen, die Kieseritwaschwässer und gelegentlich die Schachtwässer. Die Endlaugen, die bei der Verarbeitung des Carnallits entstehen, sind reich an Chlormagnesium. Die Kieseritwaschwässer enthalten besonders Kochsalz. Die Zusammensetzung der Schachtwässer ist schwankend. Es liegen nun im Schrifttum schon einige Versuche mit Kaliabwässern und besonders mit den in ihnen enthaltenen Salzen vor. Es erwies sich aber erforderlich, diese Versuche unter fischereilichen Gesichtspunkten weiter fortzuführen. Sie wurden mit je einer Endlauge und einem Kieseritwaschwasser an Fischen und niederen Tieren ausgeführt. Bei den praktisch in Betracht kommenden Konzentrationen war eine Wirkung auf Fische und Fischnährtiere kaum feststellbar. Bei höheren Konzentrationen erwies sich die Endlauge schädlicher als das Kieseritwaschwasser.

Versuche mit einzelnen Salzen ergaben, daß z. B. von Chlorkalium, Chlormagnesium und Kochsalz Chlorkalium unter Umständen am wirksamsten ist. Die schädliche Lösung eines Salzes allein kann aber durch die Gegenwart bestimmter anderer Stoffe entgiftet werden. Bei der fischereilichen Beurteilung der Kaliabwässer ist es daher erforderlich, neben den Anionen auch die Kationen  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{++}$  und  $Ca^{++}$  quantitativ festzustellen und ihr Verhältnis zueinander festzulegen. Für die Beurteilung ist das Verhältnis der einzelnen Ionen zueinander und nicht ihre absolute Menge als solche maßgebend. Im Anschluß an die Laboratoriumsuntersuchungen wurde eine größere örtliche Untersuchung eines mit Kaliabwässern belasteten Flusses, nämlich der Werra, im Juli 1932 durchgeführt, wobei u. a. die Versalzung, der Gehalt an Kationen, an gelöstem Sauerstoff usw. geprüft wurde. Ferner wurde die Frage des Aufspeicherungsvermögens der in den Abwässern enthaltenen Salze durch Pflanzen und niedere Wassertiere zu klären versucht. Schließlich wurden an Ort und Stelle Versuche dahingehend angesetzt, inwieweit der Chlorid- und der Sulfatgehalt in versalzten Wässern einem Abbau unterliegen kann. Im Fluß selbst wurde viel Fischbrut beobachtet; die niedere Wassertierwelt war ebenfalls reich vorhanden. Die Untersuchungen werden fortgeführt. —

#### XIV. Fachgruppe für Landwirtschaftschemie.

Sitzung am 8. Juni 1933.

##### Wissenschaftliche Sitzung:

\* Prof. Dr. F. Honcamp, Rostock: „*Die Hydrolyse des Holzes zur Gewinnung von kohlenhydrat- und proteinreichen Futterstoffen.*“ (I. Allgemeiner Teil.)

Für die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere werden stickstofffreie und stickstoffhaltige Nährstoffe benötigt. Die Frage, ob wir in Deutschland in der Lage sind, genügende Mengen dieser Nährstoffe zu erzeugen, ist in bezug auf die ersteren ohne weiteres, hinsichtlich der letzteren aber nur bedingt und unter gewissen Voraussetzungen zu bejahen. Auch an stickstoffreichen Futterstoffen sind bislang noch große Mengen eingeführt worden, obwohl auch bei uns ungeheure Mengen an Kohlenhydraten jährlich von der Gesamtmenge der grünen Pflanzen erzeugt werden. Leider findet sich aber ein nicht unerheblicher Teil derselben, wie z. B. im Holz und Stroh, in Bindungen und Formen vor, in denen sie vom tierischen Organismus nicht ohne weiteres verwertet werden können. Es gilt dies insonderheit für die verholzten, mit Ligninen und inkrustierenden Substanzen durchsetzte und eingehüllte Cellulose. Nach dem Vorgehen der Papierfabriken hat man bereits früher durch Behandeln von Holz und Stroh mit Ätzalkalien die Cellulose freizulegen und so Produkte von einem höheren Futterwert zu gewinnen versucht. Infolge wirtschaftlicher Verhältnisse wird sich ein derartiger Veredelungsprozeß nur in Zeiten sehr großer Futternot und auch hier nur für das Stroh, aber nicht für das Holz lohnen.

Die neusten Versuche, Holz und Holzabfälle für Fütterungszwecke nutzbar zu machen, gehen daher darauf aus, nicht reine, nur von Ligninen usw. befreite Cellulose zu gewinnen, sondern diese durch Hydrolyse zu löslichen und zu verdaulichen Kohlenhydraten abzubauen. Man gewinnt hierbei den Holzzucker. Nach den bisherigen Untersuchungen ist gegen eine Verfütterung dieses Produktes an Tiere hinsichtlich der Bekömmlichkeit des Holzzuckers nichts einzuwenden. Auch die wissenschaftlichen und praktischen Fütterungsversuche lassen den Holzzucker als ein wertvolles Futtermittel erscheinen, wenn er auch vorläufig noch nicht anderen kohlenhydratreichen Futterstoffen, wie Gerste und Mais, ebenbürtig sein dürfte.

Auf der Tatsache fußend, daß unter gewissen Umständen verschiedene Hefearten wässrige Zuckerlösungen vergären und anorganischen Stickstoff zum Aufbau von Eiweiß verwenden, ist es gelungen, in Holzzuckerlösung Hefe zur Entwicklung und zum Wachstum zu bringen und so in verhältnismäßig kurzer Zeit große Mengen Futterhefe zu gewinnen. Nach den bisherigen Versuchen besitzt die stickstoffhaltige Substanz der Holzzuckerhefe eine gleich hohe und gute Verdaulichkeit wie die der Bierhefe.

Die Veredlung des Holzes und der Holzabfälle zu kohlenhydrat- und eiweißreichen Futterstoffen muß daher als eines der wichtigsten Probleme bezeichnet werden, deren Lösung im Interesse der heimischen Forst-, Land- und Volkswirtschaft liegt. —

\* Dr. F. Bergius, Heidelberg: „*Verzuckerung des Holzes nach dem Holzhydrolyseverfahren.*“

Das Ziel des Holzhydrolyseverfahrens ist die Herstellung vergärbarer oder verdaulicher Kohlenhydrate in einer Ausbeute, die der theoretisch möglichen annähernd entspricht. Durch die Einwirkung 40%iger Salzsäure bei etwa 20° lösen sich in wenigen Stunden Cellulose, Hemicellulosen, die Hexosane, Pentosane und werden hydrolysiert. Zugleich löst sich die im Holz vorgebildete Essigsäure. Die Lösung wird, nachdem sie im Diffusionsverfahren eine Gefäßbatterie durchlaufen hat, vom Lignin abgetrennt und im Vakuum von dem größten Teil der Salzsäure befreit, die mit der Essigsäure zusammen kondensiert wird. Durch einen besonderen Prozeß kann die Essigsäure von der Salzsäure abgetrennt werden; die Salzsäure wird zur Verzuckerung neuer Holzmengen verwandt. Man erhält so aus 100 Teilen trockenem Holz etwa 66 Teile Zuckerarten und, mit der Holzart schwankend, etwa 4 Teile Essigsäure.

Die im Holz enthaltenen Gerbstoffe können aus dem zerkleinerten Material vor der Trocknung und Verzuckerung ex-

trahiert werden. Nach der Trocknung des Holzspans, vor der Verzuckerung, können Harze wie üblich extrahiert werden.

Das Lignin läßt sich ohne Bindemittel brikkettieren. Die Briketts können entweder als solche verwertet oder in Holzkohlenbriketts umgewandelt werden.

Die Zuckerlösungen fallen beim Zerstäuben in einer Trocknungsapparatur als Trockenzucker an, der sich für Mastzwecke gut eignet. Durch kurzes Erhitzen werden die polymeren Anteile des Zuckers in monomere verwandelt und dadurch invertiert.

Bei der Vergärung auf Alkohol werden die Pentosen nicht ausgenutzt. Die Ausbeute an Alkohol beträgt 35 l je 100 kg trockenen Holzes. Bei der Vergärung auf Futtereiweiß können auch die Pentosen noch zum großen Teil ausgenutzt werden.

Es ist nach langen Bemühungen gelungen, den Holzzucker als Glucose zur Kristallisation zu bringen, so daß man heute chemisch reine Glucose aus dem Holzzucker auf einfache Weise herstellen kann. Die Glucose kann auch in partiell polymerisierter Form als Glucosesirup gewonnen werden, der in der Textil- und in der Lebensmittelindustrie in bedeutenden Mengen benutzt wird.

Auch ein großer Anteil der im Holz enthaltenen Pentosen kann kristallin neben den Hexosen gewonnen werden. Die Pentosen sind neuerdings von Interesse als Diabetikernährstoff.

Das Holzhydrolyseverfahren ermöglicht also, ohne Zerstörung von Substanz das Holz in seine verschiedenartigen Bestandteile zu zerlegen und die Produkte verschiedenen Verwendungsgebieten zugänglich zu machen. Die Durcharbeitung des Prozesses hat jahrelange mühselige technische Arbeiten erfordert. Die Hauptaufgabe war dabei, Apparate zu konstruieren, die dem Angriff der Salzsäure standhalten, und mit denen es möglich ist, ohne Salzsäureverluste und ohne Belästigung der Arbeiter den Prozeß durchzuführen. Nachdem das Verfahren zuerst in halbertechnischem Maßstabe in Mannheim-Rheinau und später in einer ziemlich umfangreichen Versuchsfabrik in Genf technisch durchgearbeitet worden war, ist nunmehr in Mannheim-Rheinau eine Großanlage errichtet worden, die für eine Produktion von 6000—8000 t pro Jahr eingerichtet ist. Sie läßt sich durch Anbau neuer Systeme erweitern.

Nach den bisherigen Erfahrungen sind die Resultate, die in der Genfer Versuchsanlage erzielt worden sind, in der Großanlage in Mannheim-Rheinau ebenfalls erreicht worden. —

\* Prof. Dr. B. R a s s o w, Leipzig: „Das Scholler-Tornesch-Verfahren zur Holzverzuckerung“ (mit Filmvorführung).

Das Scholler-Tornesch-Verfahren ist gegründet auf die wissenschaftlichen Versuche von H. Scholler über den Verlauf der Hydrolyse der Cellulose durch verdünnte Mineralsäuren bei erhöhten Temperaturen und Drucken, sowie über die Zersetzung der Glucose unter den gleichen Bedingungen. Das Ergebnis war die perkolierende Verzuckerung, die kontinuierlich oder intermittierend durchgeführt werden kann und bei der der Hauptwert darauf gelegt wird, daß der gebildete Zucker möglichst rasch dem zerstörenden Einfluß der Säuren entzogen wird. Vortr. schildert das in Tornesch ausgebildete und zur technischen Reife geführte Verfahren. Gegenüber den Beschreibungen von Lüers<sup>1)</sup> und des Vortr.<sup>2)</sup> wird besonders auf die inzwischen entwickelte Methode der Ausräumung des Lignins aus den Perkolatoren hingewiesen, die die Entleerung innerhalb einer Minute gestattet.

Vorteilhaft ist, daß Holzabfälle jeder Art und von beliebigem Feuchtigkeitsgehalt ohne Vortrocknung angewendet werden, ferner, daß die geringen notwendigen Säuremengen verlorengegeben werden können, sodann, daß die Druckgefäße und Rohrleitungen nur gegen verdünnte heiße Säure beständig zu sein brauchen, wie sie die Großtechnik für die Sulfitecelluloseindustrie längst ausgebildet hat; weiter: daß auch kleine Einheiten rentabel gestaltet werden können, so daß die Anlagen an Orte verlegt werden können, wo die Holzabfälle mit nur geringen Transportkosten belastet sind.

Der Zucker wird in verdünnter, etwa 5%iger Lösung gewonnen; eine Überführung in feste Substanz würde daher nicht

lohnend sein; die Lösung kann aber nach Abstumpfung der Säure und Zusatz der nötigen Hefenährstoffe direkt auf Alkohol vergoren oder auf Bäcker- oder Futterhefe verarbeitet werden.

Aus 100 kg Holz, gerechnet als Nadelholztrockensubstanz, werden 24 l Äthylalkohol (100%ig) und 30 kg Trockenlignin (von 6000 cal Heizwert) gewonnen, mit denen der Kraftbedarf des betreffenden Werkes im wesentlichen gedeckt werden kann. Der Preis für den Liter abs. Alkohol stellt sich auf etwa 20 Pf. Natürlich kann die Zuckerlösung auch auf andere Produkte, wie Buttersäure, Milchsäure, Citronensäure und Glycerin vergoren werden. Aussichtsreich erscheint auch die Verbindung des Scholler-Tornesch-Verfahrens mit der Gewinnung von Gerbextrakten; sie ermöglicht die Verarbeitung der deutschen Gerbhölzer, die wegen ihres verhältnismäßig geringen Gerbstoffgehaltes zur Zeit den ausländischen gegenüber in das Hintertreffen gekommen sind, weil dann der Hauptbestandteil der Hölzer, die Cellulose, nutzbringend verwendet werden würde. —

Prof. Dr. H. Niklas, Weihenstephan: „Zur Frage der Bodenkartierung unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Bayern.“

Die geologische Kartierung der deutschen Länder in sehr kleinem Maßstabe wurde noch im vorigen Jahrhundert zuerst von Preußen und Sachsen und schließlich auch von den übrigen Ländern durch die sog. geologisch-agronomische Kartierung im Maßstab 1 : 25 000 abgelöst. Nebenher versuchte man ebenso wie im Auslande rein bodenkundliche Aufnahmen vorzunehmen, die in erster Linie den landwirtschaftlichen Bedürfnissen dienen sollten.

In Bayern wurde einige Jahre vor dem Kriege mit der geologisch-agronomischen Kartierung und schließlich vor etwa 10 Jahren speziell von der Bodenuntersuchungsstelle Weihenstephan mit der rein bodenkundlichen Aufnahme im Maßstab 1 : 5000 begonnen. Grundsatz dabei war die Bearbeitung geschlossener Gebiete, von Gemeinden und größeren Gütern. Die Ergebnisse wurden in einer Boden-, einer Reaktionskarte und in Nährstoffkarten niedergelegt. Bei Übergabe dieser Karten an die Praxis werden Vorträge gehalten, die alle damit in Zusammenhang stehenden Fragen mit den Landwirten behandeln.

Die Bodenkarte soll einfach lesbar sein und dabei doch durch Farben und Signaturen sowie durch Beifügung aller vorkommenden Profile am Rande alles Wissenswerte darstellen. Sie ist somit Boden- und Untergrundkarte zugleich. Die Reaktionskarten veranschaulichen die Reaktion und den Kalkgehalt des Bodens und Untergrundes. Die Nährstoffkarten schließlich charakterisieren alle in Betracht kommenden Bodenarten und Bodentypen bezüglich ihres Gehaltes an pflanzenaufnehmbarer Phosphorsäure und Kali. Dabei werden grundsätzlich nur die Schläge farbig dargestellt, die tatsächlich untersucht wurden (nach Neubauer). Außerdem muß dabei der Einfluß von Bewirtschaftung und Düngung für jede charakteristische Bodenart erfaßt werden. Gerade diese Nährstoffkarten dienen im Zusammenhang mit der Boden- und Reaktionskarte vielen Landwirtschaftsberatern dazu, um in eigens hierfür eingerichteten Sprechstunden der Praxis die für Düngung und Bewirtschaftung nötigen Grundlagen zu geben.

Die Beliebtheit, der sich diese Karten bei der Landwirtschaft erfreuen, erhellt daraus, daß bis jetzt bereits etwa ½ Million Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche bodenkundlich aufgenommen werden konnte und die Kosten hierfür von 500 Gemeinden und 175 Gütern bestritten wurden, wobei im allgemeinen die zuständigen Kreisbauernkammern entsprechende Zuschüsse gewährten. —

Prof. Dr. M. Trénel und Dr. E. Pfeil, Berlin: „Über den Einfluß der Zerfallprodukte des sauren Bodens — lösliche, unlösliche Tonerde, Kieselsäure — auf Wachstum, Ertrag und Nährstoffaufnahme von Hafer.“ (Vorgetragen von M. Trénel.)

Durch das Interesse des Direktors der Biologischen Reichsanstalt Dahlem, Geh. Rat Prof. Dr. Appel, konnten gemeinschaftlich mit Dr. Pfeil früher mit Keimpflanzen ausgeführte

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 43, 455 [1930]; 45, 369 [1932].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 56, 329 [1932].

Versuche<sup>1)</sup> über die physiologische Bedeutung der Zerfallprodukte des sauren Bodens<sup>2)</sup> in Gefäßversuchen wiederholt werden; Verff. studierten in Sand-Torf-Gemisch den Einfluß von löslichem Aluminium und Tonerdehydrat auf Wachstum, Ertrag und Nährstoffaufnahme von Hafer bei und ohne Gegenwart von Kieselsäurehydrat.

Die vorläufigen Ergebnisse sind kurz folgende: Sowohl unlösliche Tonerde als auch lösliches Aluminium setzten die Aufnahme der Phosphorsäure herab; auf Wachstum und Ertrag schädigend wirkte jedoch lediglich lösliches Aluminium. Die Aufnahme des Kalis wurde durch Aluminium-Ionen nur wenig beeinflusst, die des Calciums und Magnesiums anscheinend herabgesetzt. Am schärfsten ausgeprägt war die schädliche Wirkung des Aluminium-Ions, wenn die Phosphorsäure bereits in festgelegter Form als Aluminiumphosphat gegeben wurde. Die giftige Wirkung des Aluminiumsalzes konnte durch Gipsgaben, ohne daß die saure Reaktion verändert wurde, gemildert werden. Infolgedessen machen Verff. im sauren Boden in erster Linie die Aluminium-Ionen und nicht die sie notwendig begleitenden Wasserstoff-Ionen für die physiologische Wirkung verantwortlich.

Bei Gegenwart sowohl von Tonerde- als auch von  $\text{SiO}_2$ -Hydrat wirkte lösliches Aluminium erheblich weniger giftig ein. Durch Kieselsäure- sowohl als auch durch Tonerdehydrat wurden die Kornerträge im Torf-Sand-Gemisch erhöht. Die Analysen des Strohs weisen darauf hin, daß die Adsorptionsflächen dieser Hydrate die Nährstoffanlieferung regulieren und ebenso wie bei den Versuchen von L. Hiltner mit Kaolin schädliche Stoffwechselprodukte der Pflanze aufsaugen. Durch Kieselsäurehydrat wurde die durch Aluminium-Ionen geschädigte  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Assimilation in Übereinstimmung mit den in anderen Zusammenhängen veröffentlichten Befunden von Lemmermann u. Wießmann über die  $\text{SiO}_2$ -Wirkung auf die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Aufnahme verbessert. Bei Gegenwart von Tonerde war die Kieselsäure ohne Wirkung auf den Ertrag; Kieselsäure- und Tonerdehydrat scheinen sich also in dieser Hinsicht gegenseitig vertreten zu können. Die  $\text{SiO}_2$  wurde von den Pflanzen in großen Mengen aufgenommen, die Tonerde jedoch nur in nach der üblichen Methode gravimetrisch nicht bestimmbar Spuren. In einem „aluminiumsauren“ Boden dagegen wurden die Erträge durch  $\text{SiO}_2$ -Hydrat vermindert. Die gleiche Beobachtung wurde in der Versuchsreihe gemacht, in der die Phosphorsäure in festgelegter Form als Aluminiumphosphat gegeben wurde. Die Ursachen dieser wechselvollen Wirkung der Kieselsäure konnten bisher nicht erkannt werden. —

#### Aussprache:

Auf eine Anfrage von Dr. Siegler, Stettin, erwidert Vortr., daß nicht anzunehmen sei, daß die beobachtete günstige Wirkung des Aluminiumhydrats spezifisch ist, 1. weil das Hydrat der  $\text{SiO}_2$  eine ähnliche Wirkung in reinen Sandkulturen hat, und 2. weil die Analysen des Strohs zeigen, daß Aluminiumhydrat die Nährstoffanlieferung reguliert hat.

Sitzung am 9. Juni 1933.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

Priv.-Doz. Dr. Werner Wöhlbier, Rostock i. Mecklbg.: „Der Einfluß steigender Kalidüngung auf den Kaligehalt von Boden und Pflanze.“

Es wurden drei kaliarme saure Böden mit steigenden Mengen Kali gedüngt. Die Ernteerträge wurden festgestellt und sowohl Körner wie Stroh auf ihren Gehalt an  $\text{K}_2\text{O}$  untersucht. Die Körner zeigten dabei eine sehr gleichmäßige Zusammensetzung, und zwar nicht nur bei den verschiedenen Düngungen, sondern auch bei den verschiedenen Böden. Die Werte lagen bei dem Boden Mirow zwischen 8,2 und 8,8%, bei dem Boden Kotzow zwischen 8,5 und 9,1% und bei dem Boden Rostock zwischen 7,9 und 9,4%. Dagegen wurden im Stroh je nach der Höhe der Kalidüngung steigende Kaligehalte gefunden. Die Analysen ergaben im Stroh bei dem Versuch mit dem Boden Mirow 2,9 bis 26,7%, mit dem Boden Kotzow 10,1 bis 32,5% und mit dem Boden Rostock 16,0 bis 30,3%. Die

Berechnung der Gesamtmenge an  $\text{K}_2\text{O}$ , welche in der Ernte enthalten ist, zeigt einen Anstieg, der den gegebenen Kalimengen weitgehend entspricht. Vor allem wird durch die Pflanzen bei den kleineren und mittleren Gaben das Kali fast quantitativ in der Ernte wiedergefunden. Nur bei den größten Düngungen ist dieses nicht der Fall. Dementsprechend zeigt die Untersuchung der Böden nach der Ernte bei den größeren Düngergaben sowohl im HCl-Auszug wie nach Neubauer höhere Werte als bei den kleineren Düngergaben. Die Versuche zeigen also, daß auch in sauren und kaliarmen Böden das durch Düngung zugeführte Kali in leicht löslicher Form im Boden verbleibt und deshalb leicht von den Pflanzen aufgenommen werden kann. —

#### Aussprache:

Trénel, Berlin-Zehlendorf: Die ausbleibende Kaliwirkung auf kaliarmen sauren Böden kann auch dadurch erklärt werden, daß das Kalisalz aus dem in solchen Böden vorhandenen Tonerdehydrat Al-Ionen mobilisiert, die das Wachstum schädigen und die an sich mögliche Kaliwirkung dadurch aufheben.

Priv.-Doz. Dr. Karl Scharrer, Weihenstephan-München: „Zur Frage der biochemischen Wirkung des Bors.“

Gemeinsam mit W. Schropp wurden Versuche in Sandkultur und Wasserkultur mit Bor durchgeführt, um die Wirkung auf Keimung und Jugendwachstum einiger Kulturpflanzen zu studieren. Das Bor wurde in Gaben von 0,000 000 01 mg bis 100 mg Bor als Borsäure bzw. 0,000 000 01 mg bis 50 mg Bor als Natriumtetraborat verabreicht. Als Pflanzen wurden Hafer, Roggen, Weizen, Gerste, Buchweizen und Senf verwendet.

Roggen war am unempfindlichsten gegen Borsäure; er vertrug, berechnet auf Bor, noch 10 mg ohne Schädigung. Bei Weizen und Hafer wirkten 10 mg deutlich giftig, bei Gerste zeigte bereits 1 mg Bor als Borsäure leichte Giftwirkung. Die Wirkung des Natriumtetraborats war vielfach anders als die der Borsäure. Gerste war gegenüber Boraxgaben am wenigsten empfindlich, noch 10 mg Bor als Natriumtetraborat wurden gut vertragen. Weizen, Roggen und Hafer wurden schon durch 0,1 mg Bor als Borax geschädigt. Ertragssteigerungen traten bei Weizen und Hafer kaum, bei Roggen selten auf. Am deutlichsten waren sie bei der Gerste festzustellen; doch waren sie auch hier gering. Buchweizen war gegenüber Borgaben, insbesondere in Form von Natriumtetraborat, sehr empfindlich. Als Borsäure wirkte Bor schon bei 1 mg deutlich giftig. Senf vertrug relativ hohe Borgaben. Noch 10 mg Bor als Borsäure ergaben Ertragssteigerungen, die im übrigen bei fast allen Konzentrationen auftraten. Die toxische Gabe lag zwischen 10 und 100 mg Bor als Borsäure. Natriumtetraborat wirkte in den niederen Konzentrationen fast durchweg ertragserhöhend, in den höheren Gaben erniedrigend auf den Ertrag. Bei Wasserkulturversuchen mit Borsäure in Höhe von 0,000 001 mg Bor, 0,1 mg Bor und 10 mg Bor je Liter Nährlösung zu Mais und Kartoffeln lag die optimale Borkonzentration für die Maispflanzen zwischen 0,000 001 mg und 0,1 mg Bor je Liter. Bei diesen Konzentrationen waren Sproß- und Wurzelgewicht und durchschnittliche Pflanzenlänge größer als bei der Kontrolle. 10 mg Bor je Liter wirkten beide bereits deutlich giftig. Durch eine Konzentration von 10 mg Bor je Liter wurde insbesondere das Wurzelwachstum der Kartoffelpflanzen bereits stark geschädigt. Die Konzentration von 0,1 mg Bor je Liter hatte von den verwendeten Gaben noch die beste Wirkung und erhöhte das Sproßgewicht bzw. die durchschnittliche Pflanzenlänge gegenüber der Kontrolle. Die Versuche werden fortgesetzt. —

#### Aussprache:

Skraup, Würzburg, weist auf die Möglichkeit hin, daß die gemeinsame Berücksichtigung von Borsäure und Kieselsäure nebeneinander weitergehende Klärung schafft. Die Acidität der Borsäure ist bei Gegenwart von Kieselsäure stark erhöht, die Löslichkeit der Borsäure hängt daher wesentlich von der H-Ionenkonzentration des Bodens ab. — Vortr. erwidert, daß trotzdem ein großer Unterschied zwischen der Abhängigkeit der Löslichkeit des Bors im Boden von der H-Ionenkonzentration im Vergleich z. B. mit Mangan besteht, das in einem alkalischen Boden völlig unlöslich ist.

<sup>1)</sup> Trénel u. Frey, Ztschr. Pfl., Düng., Bodenk. (A) XXV, Heft 5/6 [1932].

<sup>2)</sup> M. Trénel, Ergebn. d. Agrikulturchemie I, 221 [1929].

Dr. A. Jacob, Berlin: „Die Anwendung der Neubauer-Methode zur Untersuchung tropischer Böden.“

Um die Frage der Anwendbarkeit der Keimpflanzenmethode mit Reis für tropische Verhältnisse in genauer Anpassung an tropische Bedingungen zu prüfen, wurde von der Landw. Versuchsstation Berlin-Lichterfelde und der Versuchstation Pasoeroean, Java, eine gemeinschaftliche Untersuchung von Zuckerrohrböden von Java nach der Neubauer-Methode mit Roggen- und mit Reis-Keimpflanzen durchgeführt.

Als Ergebnis der Versuchsreihen mit Roggen im Warmhaus Lichterfelde wie in Pasoeroean ist festzustellen, daß der Roggen für eine Durchführung der Keimpflanzenmethode in den Tropen nicht in Frage kommt. Bei einem Vergleich der Reisversuche von Pasoeroean mit den normalen Neubauer-Versuchen mit Roggen in Berlin-Lichterfelde ergibt sich dagegen in großen Zügen eine befriedigende Parallelität. Eine Wiederholung der Reisversuche im Warmhaus Berlin-Lichterfelde ergab fast genau den gleichen Kurvenverlauf wie die Vornahme der Versuche in Pasoeroean.

Bei den Phosphorsäurebestimmungen waren gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Versuchen mit Roggen und mit Reis nicht zu erkennen.

Es ist noch nicht möglich, auf Grund der zur Verfügung stehenden Feldversuche ein endgültiges Urteil über die Brauchbarkeit der Neubauer-Methode mit Reis für die Untersuchung tropischer Böden zu fällen. Immerhin weist aber die relativ gute Übereinstimmung der unter verschiedenen Verhältnissen nach der Keimpflanzenmethode mit Roggen und mit Reis gewonnenen Angaben über den leicht aufnehmbaren Nährstoffgehalt der Böden darauf hin, daß bei der Untersuchung mit Reis der Nährstoffgehalt tropischer Böden in ähnlich zutreffender Weise erfaßt wird wie bei der Keimpflanzenmethode mit Roggen. —

Dr. K. Rackmann, Limburgerhof: „Die Nährstoffaufnahme durch die Pflanze.“

Gefäßversuche mit steigenden Nährstoffgaben, bei denen die Pflanzen in verschiedenen Wachstumsabschnitten geerntet und untersucht wurden, zeigen, daß die Pflanzen in den ersten Wochen nach dem Aufgang nur wenig organische Masse produzieren, dagegen aber außerordentlich viel Nährstoffe, besonders Stickstoff, aufnehmen. Dabei bilden die ungedüngten und schwach gedüngten Pflanzen prozentual bedeutend mehr Trockensubstanz und nehmen prozentual auch mehr Nährstoffe auf als die stark gedüngten Pflanzen. So findet man bei der Untersuchung nach 30 Tagen bei den stark gedüngten Pflanzen in Trockensubstanz 6% des Höchstertrages, bei den ungedüngten dagegen 22%. An Phosphorsäure wurden bei den stark gedüngten Pflanzen 18%, bei den ungedüngten 42%, an Kali 10 bzw. 52% und an Stickstoff 40 bzw. 85% aufgenommen.

In den folgenden zwei Wochen wird von den ungedüngten und schwach gedüngten Pflanzen nur noch wenig Stickstoff aufgenommen. An Phosphorsäure und Kali werden aber auch hier noch größere Mengen aufgenommen, so daß die Aufnahme an diesen Nährstoffen bis über 70% der Höchstaufnahme erreicht. Die Produktion an Trockenmasse erreicht in dieser Periode bei ungedüngt etwa 50%, bei schwacher Düngung etwa 60% des Höchstertrages. Bei den stark gedüngten Gefäßen findet man in dieser Periode die Hauptaufnahme an Stickstoff und eine starke Kaliumaufnahme. Es werden dabei bis 70% der Kali- und bis 90% der Stickstoffaufnahme erreicht. Die Phosphorsäureaufnahme bleibt dagegen unter 50%.

In der folgenden Periode, während des Schossens, wird die Hauptmasse an Trockensubstanz gebildet — bei den stark gedüngten Pflanzen bis über 75% des Höchstertrages. Auch die Phosphorsäureaufnahme ist sehr stark (bis 56%).

In der letzten Wachstumsperiode, zwischen Milch- und Vollreife, findet eine Nährstoffaufnahme kaum mehr statt. Auch die Produktion an Trockensubstanz nimmt eher ab als zu. Es ist dies die Periode der Umlagerung der Nährstoffe in der Pflanze.

Die Düngung offenbart sich in der ersten Wachstumsperiode nur in der Anreicherung der Pflanzen an Nährstoffen, in merkbarer Mehrertrag ist hier noch nicht festzustellen.

In der zweiten Periode ist ein deutlicher Mehrertrag durch die Düngung festzustellen, die Unterschiede zwischen einer schwachen und starken Düngergabe sind aber äußerst gering. Erst beim Abschluß der dritten Periode, in der Milchreife der Pflanze, treten die Wirkungen der steigenden Düngergaben deutlich zum Vorschein. Die letzte Wachstumsperiode ändert am Gesamtertrag und an der Aufnahme der Nährstoffe gegenüber der vorletzten Periode nur wenig.

Die Nährstoffaufnahme verläuft auf dem sauren Boden und bei geringer Düngung bedeutend schneller als auf dem alkalischen Boden, besonders die Aufnahme an Kali und Phosphorsäure. Absolut wird an Kali und Phosphorsäure auf dem sauren Boden in der ersten Wachstumsperiode bedeutend mehr aufgenommen als auf dem alkalischen Boden, zum Schluß ist es umgekehrt.

An Stickstoff werden auf beiden Bodenarten in allen Vegetationsperioden gleiche Mengen aufgenommen. Bei gleicher Stickstoffgabe, aber erhöhter Kali- und Phosphorsäuregabe, wird von letzteren Nährstoffen in allen Perioden prozentual weniger aufgenommen als bei geringeren Gaben. Eine Erhöhung von Phosphorsäure- bzw. Kaligaben über das Verhältnis von 1 : 0,75 : 1,25 hinaus hat in diesen Versuchen wohl eine vermehrte Nährstoffaufnahme, aber keine höheren Erträge an Trockensubstanz gebracht.

Weitere Versuche zeigen, daß in Vegetationsversuchen bei allen Stickstoffgaben stets bei einem Nährstoffverhältnis von etwa 1 : 1,75—2 die höchsten Erträge erzielt werden. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen wir auch bei Feldversuchen.

Eine Reihe von Versuchen zeigt, daß es bei Prüfung der verschiedenen Nährstoffe sehr auf die Zeit des Ansetzens der Versuche, die Wasserversorgung der Pflanzen, das Saatgut, ja selbst auf die örtliche Lage beim Aufstellen der Gefäße ankommt.

Aus Versuchen in Lysimeteranlagen geht hervor, daß aus dem gedüngten Boden weniger Nährstoffe ausgewaschen werden als aus dem ungedüngten Boden und die Hauptnährstoffverluste nur in der Zeit vor sich gehen, in der der Boden unbewachsen daliegt. —

Prof. Dr. K. Maiwald, Hohenheim b. Stuttgart: „Beziehungen zwischen Nährstoffangebot, Stoffaufnahme und Wachstumsergebnis bei einjährigen Pflanzen.“

Nährstoffaufnahme einjähriger Kulturpflanzen als Grundlage der Entscheidung über das günstigste Nährstoffverhältnis bei planvoller Düngung. Die bisherigen Kenntnisse darüber hängen sehr von der Art der Darbietung der Nährstoffe im Pflanzenversuch ab. Eine „geregelte“ Darbietung ist im Feldversuch kaum möglich (Beispiel einer höchst unregelmäßigen dreijährigen Bewegung der Bodennitrate im freien Felde), im Gefäßversuch auf grundsätzlich zwei Hauptwege beschränkt, die beide aber gewisse Mängel aufweisen: 1. sogenannter Vorratsversuch mit gesamter Nährstoffgabe am Ausgangspunkt, also höchster Konzentration im Augenblick des erst geringen Bedarfs der Keimpflanzen; 2. sogenannter Durchflußversuch mit ständig sich erneuernder schwacher Nährlösung, aus welcher die wachsende Pflanze die Nährstoffe ihrem Bedarf entsprechend aufnehmen kann. Im Verhalten einjähriger Pflanzen zeigen sich unter solchen Versuchsbedingungen deutliche Unterschiede, auch wenn in beiden Fällen das Verhältnis der Hauptnährstoffe untereinander völlig gleich ist. Zur weiteren Erkennung reiner Düngungswirkungen wäre es erwünscht, im Versuch den Gas- und Energiewechsel gleich und optimal zu halten. Versuche wurden mit künstlichem Licht und Kohlendioxydbegasung angestellt. Die bisherigen Ergebnisse sind schwer deutbar und zum Teil ungünstig, vielleicht weil die natürlichen Schwankungen des Pflanzenwachstums zwischen Tag und Nacht, kühlerem Keimungsstadium und wärmerer Erntezeit aufgehoben werden. —

Aussprache:

Trénel, Berlin-Zehlendorf, weist auf die Möglichkeit hin, in Gefäßversuchen mit Sand durch Zusatz von Stoffen mit großer Adsorptionsfläche (kolloide Tonerde, Kieselsäurehydrat)

den Verhältnissen im natürlichen Boden näherzukommen. Eigene Versuche weisen darauf hin, daß diese Gele die Nährstoffanlieferung regulieren, derart, daß die Pflanzen im Jugendstadium nicht an zu hoher Salzkonzentration leiden.

Dr. C. Dreyspring, Landwirtschaftliche Versuchsstation Hamburg: „Von welchem Einfluß ist die verschiedene Mahlfeinheit von Thomasmehl, Kosseir-Phosphat, Toria-Phosphat und Kola-Apatit auf die Düngewirkung ihrer Phosphorsäure?“

In letzter Zeit werden in vielen europäischen Staaten feingemahlene Rohphosphate zur direkten Düngung von Mineralböden, und zwar als Ersatz für Thomasmehl und sogar für Superphosphat empfohlen. Es wird dabei behauptet, daß es möglich sei, weicherdeige Rohphosphate durch besonders weitgetriebene Vermahlung für alle Böden geeignet zu machen. Aus der Weltliteratur des letzten Jahrzehnts ist nur ungenügend zu ersehen, welchen Einfluß die Feinheit der Mahlung auf die Wirkung der Rohphosphate bei in gutem Kulturzustand befindlichen Mineralböden ausübt.

Zur Klärung dieser Frage wurden Gefäßversuche an Hafer durchgeführt, bei denen Kosseir-Phosphat (ital.), Toria-Phosphat (franz.), Chibini-Phosphorit (russ.) und Thomasmehl (deutsch) in drei verschiedenen Mahlfeinheiten („Din“-Siebfractionen 900/1500, 1500/5500 und <5500) und in vierfach gestaffelten Gaben (entspr. 40, 80, 120, 160 kg  $P_2O_5$ /ha) miteinander verglichen wurden. Im Durchschnitt aller Düngerstaffeln wurden bei den einzelnen Siebfractionen folgende prozentualen Mehrerträge und Phosphorsäure-Ausnutzungswerte erhalten:

Siebfractionen	Thomas- mehl	Kosseir- Phosphat	Toria- Phosphat	Kola- Apatit
Mehrerträge in %				
900/1500	8,0	2,8	3,1	4,9
1500/5500	16,0	5,1	2,2	3,8
< 5500	23,1	4,9	4,3	3,8
$P_2O_5$ -Ausnutzung in %				
900/1500	22,5	3,7	1,0	3,9
1500/5500	28,0	2,9	3,8	3,5
< 5500	33,0	1,6	3,8	4,5

Die Feinheit der Mahlung war beim Thomasmehl von ausschlaggebender Bedeutung. Zunehmender Feinheitsgrad hatte bei diesem Ertragssteigerung, Qualitätsverbesserung und größere Phosphorsäureausnutzung zur Folge. Demgegenüber blieb die Mahlfeinheit beim Kosseir- und Toria-Phosphat ohne jeden Einfluß auf die Wirkung. Beide Produkte schnitten nicht besser ab als der harte und sehr schwer lösliche Chibini-Phosphorit. Zur direkten Düngung von Mineralböden normaler Reaktion kommen somit feingemahlene weicherdeige Rohphosphate wegen ihrer durchaus mangelhaften Wirkung nicht in Betracht. Ihr Anwendungsgebiet bleibt nach wie vor auf die sauren Hochmoore und die an saurem Humus reichen Heideböden beschränkt. —

Regierungsrat Dr. L. Seidler, Berlin: „Neue einheitliche Futtermittel.“

Vortragender gibt zunächst im Hinblick auf die Bestimmung des § 1 des Futtermittelgesetzes vom 22. Dezember 1926 eine Definition für den Begriff „Futtermittel“. Sodann berichtet er im Anschluß an den auf der Hauptversammlung zu Frankfurt/Main im Jahre 1930 gehaltenen Vortrag „Über einige neuere und bemerkenswerte Futtermittel des Handels und ihre praktische Bedeutung“ über eine größere Anzahl inzwischen auf dem Markt erschienener Futtermittel, die seitens des Herrn Reichsministers für Ernährung und Landwirtschaft als einheitliche anerkannt worden sind. Bei der Besprechung von 17 derartigen Futtermitteln wurden eingehende Angaben über 1. das Herstellungsverfahren, 2. die chemische Zusammensetzung und 3. den Futterwert und Verwendungszweck gemacht. Die Schlußausführungen des Vortragenden brachten noch einen Hinweis auf 5 weitere, einheitliche Futtermittel, die nach seiner Ansicht von geringerer praktischer Bedeutung sind. —

## XV. Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M.

Sitzung am 8. Juni 1933 (etwa 45 Teilnehmer).

### Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Der bisherige Vorstand (Vorsitzender: Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M., Stellvertreter: Dr. F. W. Sieber, Stuttgart) bleibt bis zur erfolgten Angliederung des Vereins deutscher Lebensmittelchemiker im Aml und wird ermächtigt, die erforderlichen Umschaltungen durchzuführen.

### Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. L. Kofler, Innsbruck: „Über die physiologischen Wirkungen der Saponine.“

Hinsichtlich des Einflusses der Wasserstoffionenkonzentration auf die Saponinhämolyse lassen sich zwei Typen unterscheiden: Beim Typus I ist die Hämolysewirkung zwischen  $pH = 8,7$  und  $9,6$  am schwächsten und steigt bei Verschiebung der Reaktion nach der sauren oder alkalischen Seite auf ungefähr das Doppelte an. Beim Typus II ist die Hämolysewirkung im alkalischen Bereich unmittelbar vor Beginn der Laugenhämolyse am geringsten oder überhaupt verschwunden und zeigt einen sehr starken Anstieg nach der sauren Seite, so daß die Hämolysewirkung bei etwa  $pH = 5,6$  den 100fachen oder einen noch höheren Wert erreichen kann. Es würde sich empfehlen, auch beim chemischen Studium der Saponine auf Unterschiede zwischen den beiden Gruppen zu achten.

Die Hämolysewirkung läßt sich durch Anwendung von Blutgelatine und eines Filtrierpapierstreifens mit einer Cholesterinschranke sehr zweckmäßig zum Nachweis von Saponinen in Lebensmitteln und Arzneimitteln benützen.

Die früher und zum Teil auch heute noch (z. B. im neuen österreichischen Lebensmittelbuch) herrschende übertriebene Meinung von der Schädlichkeit oral zugeführter kleiner Saponindosen ist vor allem auf die Hämolysewirkung und die Beobachtungen zurückzuführen, die man bei der Injektion von Saponinen machte. Tatsächlich wirken nach intravenöser oder subcutaner Einspritzung die Saponine schon in verhältnismäßig kleinen Dosen von einem oder wenigen Milligramm pro Kilogramm Warmblüter tödlich. Bei innerlicher Darreichung werden aber sehr viel größere Saponinmengen ohne Vergiftungserscheinungen vertragen. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Saponine die intakte Darmwand nicht oder in nur sehr geringen Mengen zu passieren vermögen, zum Teil darauf, daß sie von den Darmfermenten hydrolytisch gespalten werden.

Für die Unschädlichkeit kleiner, oral verabreichter Saponindosen lassen sich zahlreiche Beweise anführen. Beim Menschen konnten nach einmaligen Tagesgaben von 0,5 und 1 g, ja sogar von 4 g Saponin und nach mehrwöchigen täglichen Gaben von 0,3 g keine Schädigungen festgestellt werden. Auch das Vorhandensein von Saponin im Spinat, in der Zucker- und Futterrübe und in der Reismelde läßt sich als Beweis für die Unschädlichkeit kleiner Mengen von innerlich verabreichtem Saponin anführen. Denn diese Nahrungsmittelsaponine wirken in vitro ebenfalls hämolytisch und bei der Einspritzung tödlich besitzen also dieselben Eigenschaften, aus denen man bei anderen Saponinen die Meinung von der großen Giftigkeit ableitet. Bei der vergleichenden Prüfung der Hämolyse, der Giftwirkung gegenüber Fischen, bei der Einspritzung und innerlichen Verabreichung an weiße Mäuse erwies sich das Futterrüben-Saponin im Durchschnitt gleich stark giftig wie das Sapotoxin. Trotz dieser Ähnlichkeit in der physiologischen Wirkung ist die Behandlung der beiden Substanzen in der Praxis eine ganz ungleiche. Das Sapotoxin wird in den Giftschrank gestellt, das Rübensaponin dagegen in großen Mengen mit den Futterrüben und roten Rüben an Tier und Mensch verfüttert.

Die Saponine regen die Verdauungsdrüsen an. In Versuchen an Tieren und Menschen wurde nach Verabreichung von Saponinen eine vermehrte Absonderung von Speichel, Magensaft, Pankreassaft und Galle und eine Steigerung des Appetits festgestellt. Die Saponine sind ferner imstande manche Stoffe, z. B. Kalk- und Magnesiumsalze, vom Darm aus