

## Die physiologische Bedeutung der mineralischen Bodenazidität.

## Worauf beruht die toxische Wirkung des Aluminiums?

Von Prof. Dr. M. TRÉNEL und Dr. F. ALTEN.

(Aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Berlin-Lichterfelde.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Landwirtschafts-Chemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Köln am 24. Mai 1934 von Prof. Dr. M. Trénel. (Eingeg. 23. Oktober 1934.)

In der 2. Mitteilung über das Thema haben Trénel und Pfeil<sup>1)</sup> gezeigt, daß von den Zerfallprodukten des sauren Mineralbodens nur die Tonerde das Wachstum von Hafer schädigte, die bei mineralischer Düngung als „ausgetauschtes“ Aluminium löslich wird. Die primären Zerfallprodukte selbst, insbesondere Tonerdehydratgel, wirkten in Gefäßversuchen mit Sand infolge ihrer Sorptionsflächen günstig besonders auf den Kornertrag von Hafer ein. Die Versuche ergaben ferner, daß zwar zweifellos die durch Düngung zugeführte Phosphorsäure sowohl durch Aluminium-Ion als auch durch Tonerdehydrat festgelegt ist. Die  $P_2O_5$ -Aufnahme wurde jedoch nicht so weit herabgesetzt, um die Wachstumschädigung auf physiologischen P-Mangel zurückführen zu können. Im Stroh der kranken Haferpflanzen wurde Aluminium nach der Methode von F. Allen, H. Weiland<sup>2)</sup> und E. Knippenberg<sup>3)</sup> nur in Spuren nachgewiesen.

Das Verdienst, KCl-lösliches Aluminium im sauren Boden nachgewiesen zu haben, wird gewöhnlich Daikuhara<sup>4)</sup> zugeschrieben; tatsächlich geht diese Erkenntnis auf van Bemmelen<sup>5)</sup> zurück, der die Erscheinung schon 1878 experimentell behandelt hat. In physiologischer Hinsicht hat sich Rothert<sup>6)</sup> als erster mit dem Aluminium beschäftigt. Die biogene Bedeutung des Aluminiums wird durch Stoklasa<sup>7)</sup> betont; in der Zelle angereichertes Aluminium soll jedoch durch Plasmolyse schädlich wirken. Manganschäden sollen nach Stoklasa durch Aluminiumgaben gemildert werden. Nach M. Fluri<sup>8)</sup> treten bei Wasserpflanzen durch Al-Konzentrationen von 0,005 bis 0,01% Assimilationsstörungen ein, die von E. Kratzmann<sup>9)</sup> bestätigt werden. Auch Tonerdehydrat soll nach Versuchen von Kratzmann bei Mais und Lein wachstumshemmend wirken. Szücs<sup>10)</sup> erklärt die giftige Wirkung des Aluminiums durch Hemmung der Nährstoffaufnahme infolge Erstarrung des Plasmas. Immen-dorf u. Bohlmann<sup>11)</sup> schreiben die Giftwirkung des Al-Salzes lediglich seiner sauren Reaktion zu. I. F. Dastur<sup>12)</sup> hat gezeigt, daß mit Fusarium befallene Baumwolle mehr Aluminium enthielt als die gesunde. Trénel<sup>12)</sup> hat in an Polyporus annosus

erkrankten Kiefern auf aluminiumsauren Böden eine Anreicherung von Aluminium in der Wurzel festgestellt. Burges und Pember<sup>13)</sup> geben an, die Giftwirkung von Aluminium z. B. bei Gerste durch starke  $P_2O_5$ -Gaben aufheben zu können. Nach ihnen wird die assimilierte Phosphorsäure durch das aus dem sauren Boden aufgenommene Aluminium physiologisch festgelegt.

Die Deutungen der Aluminium-Wirkungen sind also außerordentlich verschieden. Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, folgende Fragen zu beantworten:

1. Ist die Wirkung der Al-Ionen spezifisch oder ist sie nur eine Folge der notwendig mit ihnen verknüpften Wasserstoff-Ionen?
2. Welche Organe der Pflanze werden zuerst geschädigt?
3. Beruht die giftige Wirkung auf Ausfällung der Phosphorsäure durch in die Zelle eingewandertes Aluminium?
4. Wird die Aufnahme der Nährstoffe durch Erstarrung des Plasmas gehemmt?
5. Von welcher Konzentration an tritt die Schädigung ein?
6. Können Ca-Ionen den Einfluß von  $Al^{+++}$ , wie es Prjanischnikow<sup>14)</sup> in bezug auf Wasserstoff-Ionen behauptet, kompensieren?
7. Wie wirkt Tonerdehydrat in Wasserkulturen?
8. Ist Aluminium ein biogenes Element im Sinne von Stoklasa?

## Methodik.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden folgende Versuchsreihen mit Mais als Wasserkulturen im Warmhaus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation des Deutschen Kalisyndikats Berlin-Lichterfelde angesetzt:

I. Isotonische Reihe. Steigende Mengen Al, als  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  gegeben, entsprechend fallende Gaben Ca in Form von Gips, so daß die Summe beider 10 mval ausmacht. Das Aluminium wurde in folgender Staffelung gegeben: 0,0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,5 und 10,0 mval im Liter.

II. Calcium-Reihe. Die Gipsgaben wurden mit 10 mval konstant gehalten und das Aluminium folgendermaßen gestaffelt: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 mval. Es wurde hier also nicht isotonisch gearbeitet.

III. Nachdem sich die Pflanzen 16 Tage normal entwickelt hatten, wurde das Aluminium nachträglich in folgender Staffelung gegeben: 1,0; 2,0; 5,0; 7,5; 10,0 mval. Die Ca-Gabe wurde mit 10 mval konstant gehalten.

<sup>13)</sup> Burges u. Pember, Active Aluminium as a Factor detrimental to crop production in many acid soils, Rhode Island Agric. Stat. Bull. 1923, 194.

<sup>14)</sup> Prjanischnikow, Über den Einfluß der pH auf das Pflanzenwachstum, Verh. d. IV. Komm. d. Int. Ges. f. Bodenk., Königsberg 1929.

<sup>1)</sup> Trénel u. Pfeil, Über den Einfluß der Zerfallsprodukte des sauren Bodens auf Hafer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde, Abt. A 33, 1 [1934].

<sup>2)</sup> F. Allen, H. Weiland<sup>†</sup> u. E. Knippenberg, Z. analyt. Chem. 96, 92/98 [1934].

<sup>3)</sup> Daikuhara, Bull. Imp. Centr. Agric. Exp. Stat. Tokio 1914, Band II.

<sup>4)</sup> Van Bemmelen, Landwirtsch. Versuchsstat. 21, 162 [1878].

<sup>5)</sup> W. Rothert, Das Verhalten der Pflanzen gegenüber Aluminium, Bot. Z. 64, 47 [1906].

<sup>6)</sup> J. Stoklasa, Die Verbreitung des Aluminiums in der Natur und seine Bedeutung beim Bau und Betriebsstoffwechsel der Pflanzen, G. Fischer, Jena.

<sup>7)</sup> M. Fluri, Z. Flora 99, 81 [1909].

<sup>8)</sup> E. Kratzmann, Zur physiologischen Wirkung der Aluminiumsalze auf die Pflanzen, S.-B. Akad. Wiss. Wien 1914.

<sup>9)</sup> J. Szücs, Über einige charakteristische Wirkungen des Aluminium-Ions auf das Protoplasma, Jb. wiss. Bot. 52, 269 [1913].

<sup>10)</sup> Bohlmann, Dissertation Jena 1926.

<sup>11)</sup> J. F. Dastur, Agric. J. India 29, 251 [1924].

<sup>12)</sup> M. Trénel, Beitrag über das Kiefernsterben in Nordwestdeutschland, Forst-Arch. 64, 285 [1931].

IV. Um die Frage nach der spezifischen Wirkung des Al-Ions zu beantworten, wurden die Wurzeln von vorgezogenen jungen Maispflanzen geteilt und getrennt auf der einen Seite mit Stickstoff, Kali und Calcium und auf der anderen Seite mit Calcium und Phosphorsäure — in beiden Fällen im stark sauren Medium — ernährt. Das Al-Salz wurde der N-K-Nährlösung zugesetzt unter Einhaltung der Isotonie, wie bei Reihe I beschrieben. Außerdem wurde ein Wurzelstrang normal ernährt, während der andere in eine Aluminiumsulfatlösung mit der höchsten hier gegebenen Al-Gabe eintauchte.

V. Um Material für die Bestimmung des aufgenommenen Aluminiums in verschiedenen Pflanzenteilen, Wurzel, Stengel, Blatt, zu erhalten, wurde Reihe I mit der Staffelung 0,0; 0,1; 0,5; 1,0 und 2,0 mval Al<sup>+++</sup> wiederholt. Außerdem wurde die Wirkung von Tonerdehydrat geprüft. Die Suspension enthielt im Liter etwa 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Al(OH)<sub>3</sub> mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> verunreinigt. Die Aluminiumsalz-Staffelung blieb die gleiche.

VI. Diese Reihe ist im Prinzip die Wiederholung von Reihe IV mit folgender Differenzierung: Um die Frage nach dem Einfluß des Al-Ions auf die P-Ernährung der Pflanze zu klären, wurde auch den P-Lösungen Aluminiumsalz zugesetzt, und zwar beginnend mit der in Reihe IV ermittelten Konzentration, bei der die Schädigung gerade eintrat (0,1 mval Al<sup>+++</sup>). Außerdem wurde die Wirkung des Tonerdehydrats sowohl in der N-K- als auch in der P-Lösung geprüft, so daß sich folgender Versuchsplan ergab:

Gefäß Nr.	Links N-K-Nährlösung	Rechts Ca-P-Nährlösung
11	—	—
12	+ 0,1 Al <sup>+++</sup>	—
13	+ 1,0 Al <sup>+++</sup>	—
14	+ Tonerdehydrat	—
15	+ 0,1 Al <sup>+++</sup>	—
16	+ 1,0 Al <sup>+++</sup>	—
17	ohne Al <sup>+++</sup>	+ Tonerdehydrat
18	+ 2,0 Al <sup>+++</sup>	+ Tonerdehydrat
19	ohne Al <sup>+++</sup>	+ 2,0 Al <sup>+++</sup>
20	ohne Al <sup>+++</sup>	+ Tonerdehydrat + 2,0 Al <sup>+++</sup>
21	NPK	+ 2,0 Al <sup>+++</sup>
22	NPK	+ Tonerdehydrat + 2,0 Al <sup>+++</sup>

Kali und Stickstoff wurden als KNO<sub>3</sub> in Gaben von je 6 mval, Phosphor als primäres Calciumphosphat in Höhe von 3 mval verabreicht. Die Nährlösung enthielt außerdem 2 mval Magnesium in Form von Magnesiumsulfat und 0,5 mval Eisen als Ferrisulfat. Das bereits mit der Phosphorsäure gegebene Calcium ist bei den Gips Gaben in Rechnung gestellt. Die Gefäße der Reihen I, II und III haben also 1600 cm<sup>3</sup> Nährlösung erhalten mit

134 mg N  
453 mg K<sub>2</sub>O  
114 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

und die der Reihe IV entsprechend 1200 cm<sup>3</sup> mit

101 mg N  
339 mg K<sub>2</sub>O  
85 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Die Reaktion der Nährlösungen war stets sauer. In jedem Gefäß wurden zwei Pflanzen gezogen und jeder Versuch in dreifacher Wiederholung angesetzt. Die Versuchsreihen I, II und IV wurden am 1. Juli 1933 begonnen und nach 35 Tagen am 4. August 1933 abgebrochen. Reihe III wurde am 15. Juli 1933 angesetzt, nach Zugabe des Aluminiums am 1. August 1933 erfolgte am 20. August 1933 die Ernte. Der Versuch mit den Reihen V und VI lief vom 1. Februar bis 5. April 1934. Zur Analyse der aufgenommenen Nährstoffe wurden aliquote Teile des fein gemahlenden Strohes naß verbrannt und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>O,

CaO und MgO auf übliche Art bestimmt. Die N-Bestimmung wurde nach der Mikromethode — *Allen-Hille*<sup>15)</sup> — vorgenommen. In den Reihen V und VI wurde lediglich P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Al in Wurzeln, Stengeln und Blättern bestimmt. In besonderer durch Veraschung gewonnener Probe wurde das aufgenommene Aluminium colorimetrisch mit Eriochrome Cyanin nach *Allen, Weiland* <sup>†</sup> und *Knippenberg*<sup>2)</sup> quantitativ nachgewiesen. Da die Methode sehr empfindlich ist, erlaubt sie den Nachweis bis herunter zu 6 γ; infolge dieser Empfindlichkeit mußten die Pflanzenproben sehr sorgfältig mit Benzin vom Staub gereinigt werden, damit kein anhaftender Staub die Anwesenheit von Al vortäuschte. Sämtliche Operationen wurden in Platin und Quarzgefäßen ausgeführt.

Die Analysen-Ergebnisse enthalten die Tabellen 1 bis 3, in Tabelle 4 sind diese Ergebnisse auf Prozente der Trockensubstanz ungerechnet in graphischer Darstellung zusammengefaßt. Die Tabellen 5 und 6 bringen die Bestimmung des aufgenommenen Aluminiums und der Phosphorsäure in den Wurzeln, Stengeln und Blättern. Tabelle 7 enthält den anatomischen Befund der im *Pflanzenphysiologischen Institut der Universität Berlin* ausgeführten mikroskopischen Untersuchung, für die wir Herrn Prof. K. Noack auch an dieser Stelle verbindlich danken.

#### Wachstumsverlauf.

In allen Reihen zeigten sich die Pflanzen durch steigende Aluminiumgaben zunehmend im Wachstum geschädigt, ganz besonders in der Ausbildung der Wurzel. Der Vergleich der Abbildung 1 mit der Abbildung 2 ergibt, daß die isotonische Reihe sich nicht von der Reihe, in der das Calcium konstant gehalten wurde, unterscheidet. Es konnte gleichzeitig gezeigt werden, daß Ca<sup>++</sup>-Zusatz nicht die Al<sup>+++</sup>-Schäden unterbindet. In beiden Reihen wurde die Schädigung zuerst in der Wurzelentwicklung bei einer Konzentration von 1 mval dem Auge wahrnehmbar, ohne daß die Sprossen irgendwelche Schädigungen erkennen ließen und ohne daß dieses in der Trockensubstanz der Wurzel gewichtsmäßig zum Ausdruck kam. Gaben kleiner als 9 mg Al im Liter bis herunter zu 0,09 erschienen in jeder Beziehung wirkungslos.

Wurde das Aluminium (Reihe III) nachträglich gegeben, so zeigten die Pflanzen 3 bis 4 Tage nach der Zugabe des Al die ersten Anzeichen einer Schädigung. Die Schädigung in Wachstum und Ertrag war erheblich geringer und trat auch erst bei höheren Aluminiumgaben in Erscheinung. An der Wurzel dagegen trat sie für das Auge wahrnehmbar bei 2 mval und gewichtsmäßig in der Ernte erst bei 5 mval auf.

In der Reihe IV bei getrennter Ernährung wurden nahezu die gleichen Mengen Trockensubstanz geerntet wie bei den zu gleicher Zeit gezogenen und normal ernährten Pflanzen der Reihe I und II. Die Schädigung trat hier bereits bei einer Konzentration von 0,5 mval im Liter in Erscheinung, wiederum in der Wurzel stärker als in den Sprossen, wie die Abbildung 3 zeigt. Bei der Konzentration von 1 mval wirkte sich die Schädigung auch gewichtsmäßig in der Trockensubstanz aus.

Der Wurzelzweig, der lediglich mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ernährt wurde, entwickelte sich trotz der bereits eingetretenen Schädigung des anderen Wurzelzweiges zunächst normal, er wurde erst bei starker Allgemeinschädigung der Pflanze durch Al<sup>+++</sup> in der Entwicklung gehemmt. Die Reaktion der N-K-Nährlösungen ist zu Beginn in allen Gefäßen dieser Versuchsreihe die gleiche (p<sub>H</sub> 3,4). Das Wachstum hängt also hier nur von der Konzentration des Aluminiums ab.

<sup>15)</sup> F. Allen u. E. Hille, noch nicht veröffentlicht.

Abb. 1. Reihe I Isotonische Reihe.

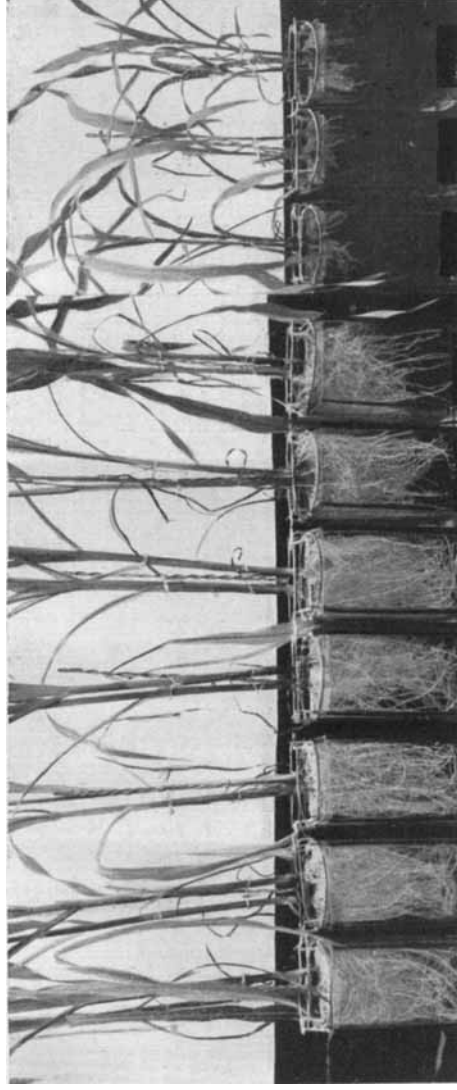
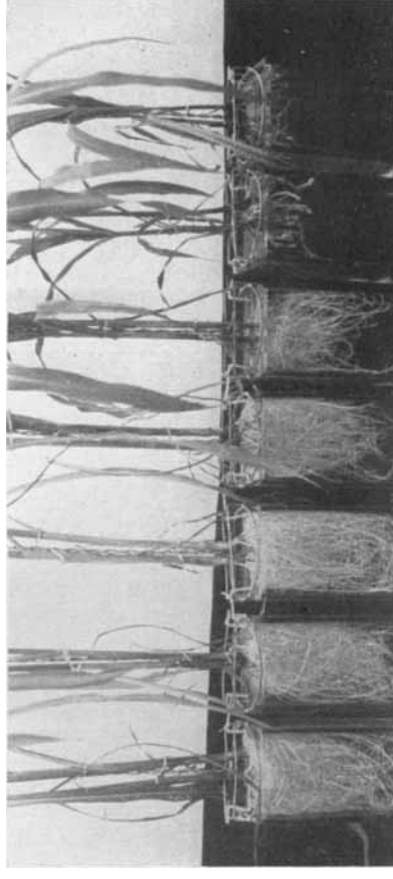
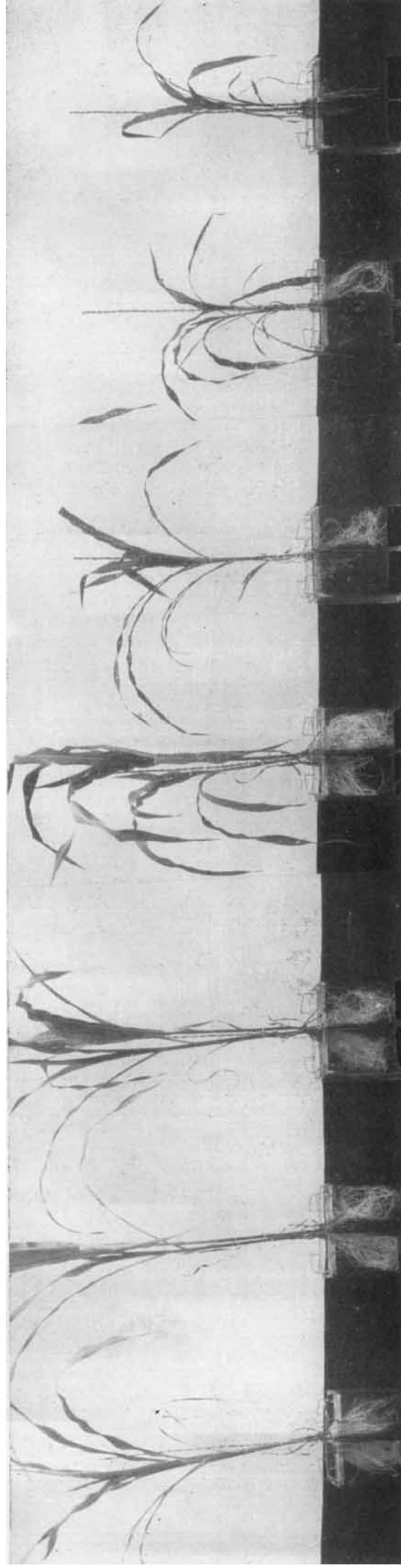


Abb. 2. Reihe II mit konstanten Ca-Gaben.



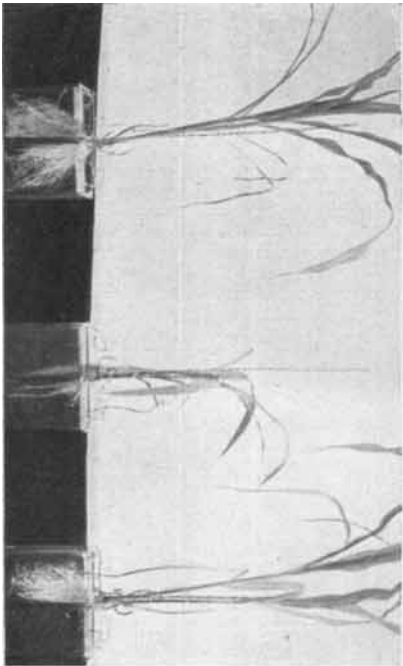
Gefäß	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	Gefäß	701	711	712	713	714	715	716
Gegeben											Gegeben							
mval Ca	10	9,99	9,95	9,9	9,5	9,0	8,0	5,0	2,5	1,0	mval Ca	10	10	10	10	10	10	10
mval Al <sup>+++</sup>	0	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	7,5	10,0	mval Al <sup>+++</sup>	0	0,1	0,5	1	2	5	10

Abb. 3. Reihe IV getrennte Ernährung Al zu NK.



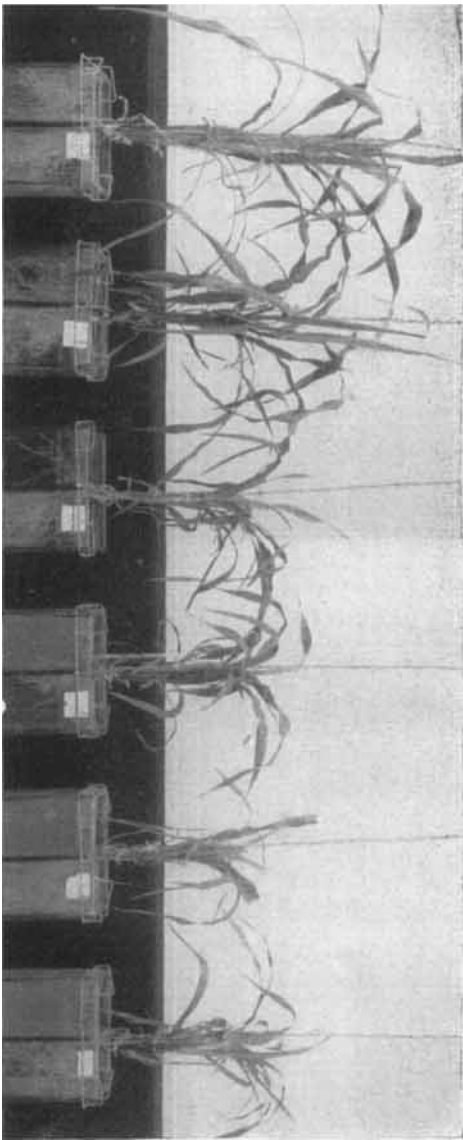
Gefäß	801		802		803		804		805		806		807	
	$\frac{l}{NK + P_2O_5}$	$\frac{r}{P_2O_5}$	$\frac{l}{NK + P_2O_5}$	$\frac{r}{P_2O_5}$	$\frac{l}{NK + P_2O_5}$	$\frac{r}{P_2O_5}$	$\frac{l}{NK + P_2O_5}$	$\frac{r}{P_2O_5}$	$\frac{l}{NK + P_2O_5}$	$\frac{r}{P_2O_5}$	$\frac{l}{NK + P_2O_5}$	$\frac{r}{P_2O_5}$	$\frac{l}{NK + P_2O_5}$	$\frac{r}{P_2O_5}$
Gegeben														
mval Ca	10		9,99		9,9		9,5		9,0		5,0		0	
mval Al	0	—	0,01	—	0,1	—	0,5	—	1,0	—	5,0	—	10	—
pH { Anfang	3,4	4,0	3,4	4,0	3,4	4,0	3,4	4,0	3,4	4,0	3,4	4,0	3,4	4,0
	Ende 3,6	4,7	3,6	4,7	3,6	4,7	3,8	3,9	4,3	4,5	4,1	4,2	3,8	4,0

Abb. 4.



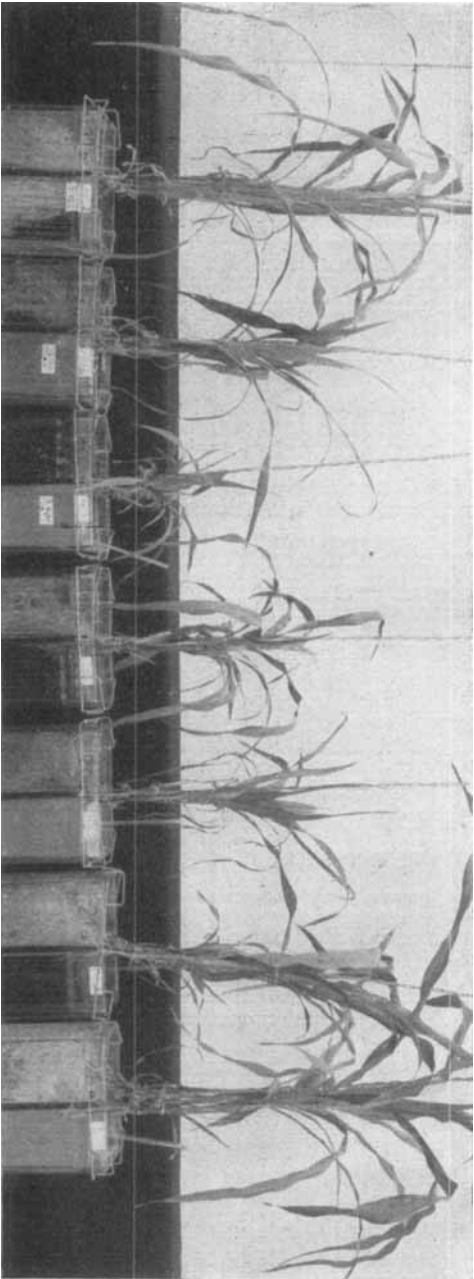
Gefäß		a		b		c	
		801		807		808	
Gegeben mval Ca mval Al		1	r	1	r	1	r
	NK +	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		NK + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		NPK	
	10	0		0		10	
	0	10		10		10 mval Al	
pH							
Anfang	3,5	4,0		3,5	4,0	3,4	3,9
Ende	3,6	3,7		3,8	3,8	3,8	3,9

Abb. 5. Reihe VI getrennte Ernährung: Al und Tonerde zu NK.



Gefäß		11	12	13	14	15	16
		NK	P	NK + P	NK + P	NK + P	NK + P
Gegeben Al	NK	—	—	0,1	—	—	—
	P	—	—	—	—	—	—
	Al	—	—	—	—	—	—
pH							
Anfang	4,5	4,9	4,6	4,9	4,5	4,9	4,5
Ende	6,4	6,2	5,4	6,2	4,5	5,8	4,4
		ohne Tonerde				mit Tonerde	

Abb. 6. Reihe VI getrennte Ernährung: Al und Tonerde zu P.



Gefäß		11	17	18	19	20	21	22
		NK	P	NK	P	NK	P	NPK
Gegeben Al	NK	—	—	—	—	—	—	—
	P	—	—	—	—	—	—	—
	Al	—	—	—	—	—	—	—
pH								
Anfang	4,5	4,9	4,5	4,4	4,5	4,3	4,3	4,3
Ende	6,4	6,2	4,4	4,5	4,6	4,5	6,0	4,2
		getrennte Ernährung						nicht getrennt

Wurde dem einen Wurzelstamm nur Aluminium geboten (Pflanze c in der Abbildung 4), so starb er völlig ab. Hierdurch wurde aber der andere Wurzelstamm und auch die Pflanze nicht im geringsten geschädigt. Die geringe Verminderung der Trockensubstanz liegt innerhalb des mittleren Versuchsfehlers.

Die Reaktion ist bei Beginn des Versuches im linken Gefäßteil saurer als im rechten und nach Beendigung des Versuches bei den geschädigten Pflanzen nahezu gleich sauer. Da ferner die „P-Wurzel“ der Pflanze a bei  $p_H$  4,0 gedeiht, während die Wurzel der Pflanze c bei  $p_H$  3,9 abgestorben ist, und da das Wachstum der Wurzeln eindeutig der Aluminium- und nicht der Wasserstoffionen-Konzentration folgt, so kann an der spezifischen Giftwirkung des Aluminiums nicht mehr gezweifelt werden. Die saure Reaktion hat u. E. hier nur insofern Bedeutung, als sie die Existenz der Aluminiumionen bedingt.

Die Reihe V bestätigt zunächst das Ergebnis der Reihe I. Bei Zusatz von Tonerdehydrat traten hier im Gegensatz zu Versuchen im Sand-Torf-Gemisch stärkste Wachstumshemmungen ein. Die Pflanzen kümmernten, die Blätter färbten sich tiefrotbraun wie bei P-Mangel. Die Nährstoffanalyse zeigte, daß tatsächlich starker P-Mangel in Wurzeln, Stengeln und Blättern vorliegt (s. Tab. 5b). Die Wurzel ist also in Nährlösungen nicht imstande, die durch suspendiertes Tonerdehydrat ausgefällte Phosphorsäure aufzuschließen wie im Sand-Torf-Gemisch.

Reihe VI bestätigt die Ergebnisse der Reihe IV und V. Die stärkste Schädigung tritt naturgemäß ein, wenn beide Wurzelstränge, sei es durch Aluminium, sei es durch Tonerdehydrat oder durch beides gleichzeitig geschädigt werden (s. Gefäß Nr. 18, 19 und 20). Auch in dieser Reihe erweist sich das Aluminium als reines Wurzelgift; wird dem einen Wurzelstamm nur Aluminium geboten, so stirbt er ab, ohne daß die Pflanze geschädigt erscheint (Gefäß 21 und 22), wie schon in der vorhergehenden Versuchsreihe näher ausgeführt worden ist.

#### Nährstoffaufnahme (s. Tab. 1 bis 4).

Absolut betrachtet nimmt die Nährstoffaufnahme mit steigender Schädigung ab. Die Nährstoffaufnahme ist noch völlig normal, wenn die Wurzel bereits geschädigt ist. Die Mg-Aufnahme wird am ehesten herabgesetzt und ist auch am stärksten beeinflusst.

Der relative Nährstoffgehalt der Trockensubstanz nimmt in allen Versuchsreihen mit Ausnahme der Magnesia zu. O. Arrhenius hat daraus den Schluß gezogen, daß die Schädigung im sauren Boden durch Nährstoffüberschuß verursacht wird. Nach unserer Meinung kommt die Erscheinung rechnerisch dadurch zustande, daß die aufgenommenen Nährstoffmengen prozentual auf Trockensubstanz bezogen werden, und daß die Assimilation stärker bzw. später gestört wird als die Aufnahme der Nährstoffe. Der relative  $P_2O_5$ -Gehalt wird durch die Aluminiumgaben nicht ungünstig beeinflusst. Die Gesamt-

Tabelle 1. I. Isotonische Reihe.

Gefäß Nr.	Gegeben mval/l		Ernte in g			Nährstoffaufnahme in mg					
	Al <sup>+++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Gesamt	Wurzel	Sprosse	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
701	0	10	11,75	1,60	10,15	—	81,0	131,7	314,4	54,2	28,1
			14,29	2,29	12,00	154,3	89,6	169,0	382,4	72,1	39,8
			m 13,02	1,94	11,08						
702	0,1	9,99	13,40	2,13	11,27	—	88,7	151,4	445,9	75,2	33,8
			12,27	1,99	10,28	118,0	81,1	178,0	369,7	59,9	37,7
			m 12,83	2,06	10,77						
703	0,05	9,95	12,28	1,94	10,34	—	85,2	165,5	371,6	65,1	35,0
			13,24	1,99	11,25	141,5	85,6	141,5	379,1	50,5	25,9
			m 12,76	1,96	10,08						
704	0,1	9,9	12,84	2,07	10,77	—	86,9	162,3	391,3	61,7	37,8
			11,20	1,43	9,77	117,6	85,8	119,5	353,0	59,8	38,5
			m 12,02	1,75	10,27						
705	0,5	9,5	13,06	2,24	10,82	—	84,7	133,5	349,1	62,6	24,8
			13,09	1,93	11,16	123,7	78,0	119,7	323,0	62,3	25,3
			m 13,07	2,03	10,99						
706	1,0	9,0	14,42	2,22	12,20	128,4	78,6	128,7	350,1	54,7	24,4
			12,47	2,12	10,35	—	80,7	116,8	417,0	54,7	18,7
			m 13,44	2,17	11,27						
707	2,0	8,0	7,02	1,12	5,90	99,0	66,2	83,6	305,5	46,0	9,1
			9,97	1,57	8,40	103,7	75,8	103,8	319,3	45,2	19,5
			m 8,50	1,35	7,15						
708	5,0	5,0	2,37	0,57	1,80	40,3	38,3	34,3	129,4	14,7	3,1
			1,75	0,50	1,25	34,7	25,6	24,4	80,8	17,2	3,9
			m 2,06	0,54	1,52						
709	7,5	2,5	2,27	0,77	1,50	37,2	34,3	33,0	115,6	20,8	2,7
			3,64	1,03	2,61	48,8	41,3	38,6	150,1	14,1	4,1
			m 2,96	0,90	2,06						
710	10	1,0	2,52	0,77	1,75	46,9	36,7	36,4	139,3	20,1	4,1
			2,31	1,47	0,84	47,9	38,6	41,9	139,7	20,8	4,7
			m 2,41	0,80	1,61						

Tabelle 2. II. Ca-Reihe.

Gefäß Nr.	Gegeben mval/l		Ernte in g			Nährstoffaufnahme in mg					
	Al <sup>+++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Gesamt	Wurzel	Spresse	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
711	0,1	10	12,82	2,06	10,06	129,7	76,9	129,7	350,8	55,7	26,1
			12,85	1,85	11,00	131,1	80,4	117,7	323,6	53,9	22,9
			m 12,84	1,95	10,53						
712	0,5	10	13,48	2,34	11,14	130,1	80,9	145,7	314,0	61,0	25,4
			12,99	1,79	11,20	145,5	84,9	135,1	266,6	67,0	20,5
			m 13,23	2,06	11,17						
713	1,0	10	11,91	2,06	9,85	125,7	61,6	100,8	254,4	57,7	19,7
			12,90	1,90	11,00	125,1	70,3	114,8	295,9	52,0	22,2
			m 12,41	1,98	10,43						
714	2,0	10	7,07	1,07	6,00	94,7	63,7	94,7	416,0	29,7	11,0
			9,68	1,36	8,32	89,1	80,3	79,1	383,0	60,9	17,5
			m 8,37	1,21	7,16						
715	5,0	10	3,85	0,90	2,95	53,9	36,5	30,0	167,2	29,7	6,8
			2,47	0,62	1,85	38,3	47,4	39,1	168,5	30,3	7,4
			m 3,16	0,76	2,40						
716	10,0	10	2,55	0,65	1,95	41,8	33,5	36,2	89,3	23,8	3,1
			1,13	0,32	0,81	28,6	20,4	23,9	67,3	31,7	6,7
			m 1,84	0,48	1,36						

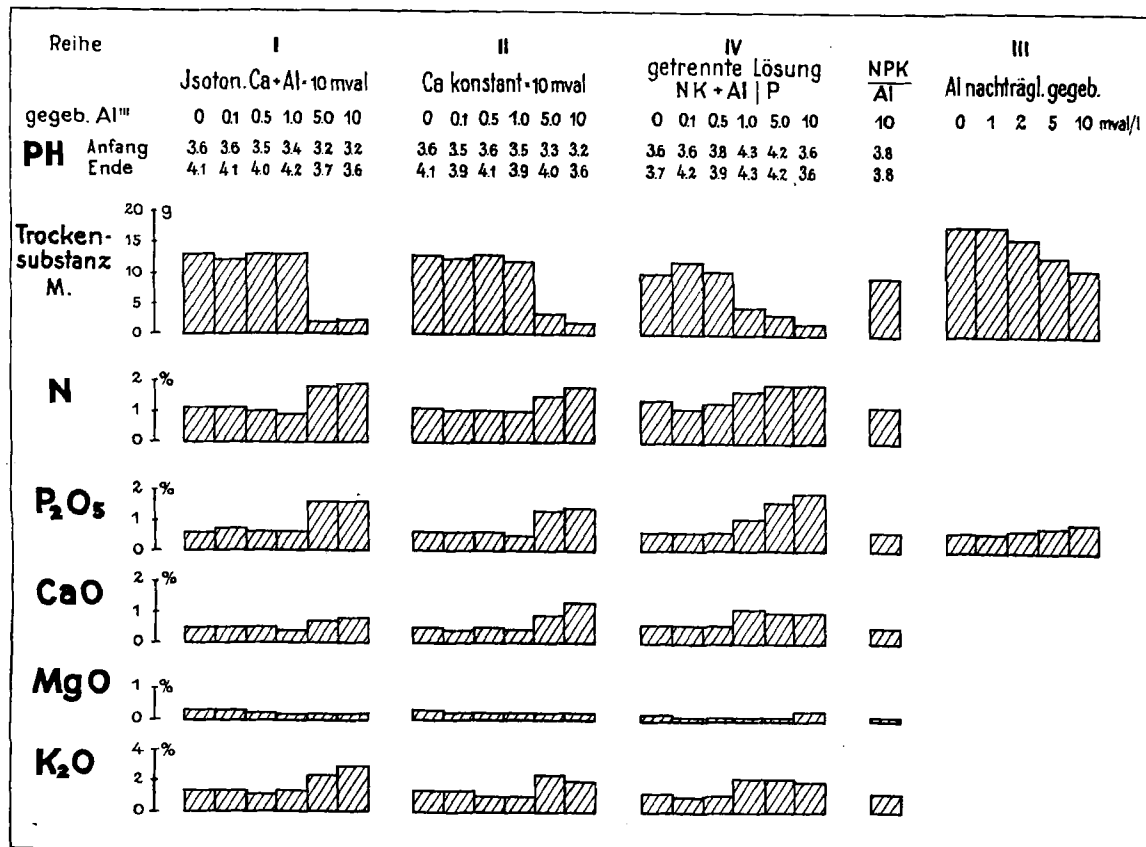
Tabelle 3. IV. Reihe mit getrennter P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ernährung.

Gefäß Nr.	Gegeben		Ernte in g			Nährstoffaufnahme in mg					
	links NK	rechts P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gesamt	Wurzel	Spresse	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
801	0,0 Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,22	2,30	8,92	—	58,8	93,9	258,7	65,7	21,8
	10,0 Ca		10,80	1,45	9,35	—	58,1	91,7	249,4	66,9	16,4
			7,80	1,53	6,27	100,6	58,6	71,1	242,2	54,7	25,5
802	0,01 Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	m 9,94	1,76	8,18						
	9,99 Ca		13,32	2,05	11,27	95,6	49,4	106,1	231,9	64,3	26,4
			11,66	2,00	9,66	—	63,3	90,7	253,9	58,8	20,8
803	0,1 Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	m 12,49	2,02	10,47						
	9,9 Ca		12,10	2,05	10,05	123,4	61,7	96,0	227,4	61,1	20,5
			11,29	2,02	9,27	134,4	67,5	88,6	256,0	66,8	17,9
804	0,5 Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	m 11,69	2,03	9,66						
	9,5 Ca		9,52	1,80	7,72	131,4	67,5	88,3	237,6	59,5	11,7
			11,54	1,67	9,87	138,5	65,6	83,0	255,3	63,9	9,6
805	1,0 Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	m 10,53	1,73	8,80						
	9,0 Ca		4,78	1,03	3,75	72,2	47,0	36,8	212,9	50,7	6,7
			4,25	1,00	3,25	79,9	49,6	50,8	173,6	52,2	8,2
806	5,0 Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	m 4,51	1,01	3,50						
	5,0 Ca		3,47	0,75	2,72	65,6	55,9	35,9	216,0	29,7	3,4
			3,52	1,00	2,52	—	57,2	28,6	92,1	36,2	5,2
807	10,0 Al	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	m 3,49	0,87	2,62						
	0 Ca		2,40	0,60	1,80	—	42,0	16,3	104,5	19,3	5,8
			1,70	0,50	1,20	34,9	38,4	13,9	63,7	22,1	5,4
808	NPK	10 Al	m 2,05	0,55	1,50						
			10,00	1,75	8,25	—	53,3	61,0	294,0	45,9	15,3
			8,80	1,30	7,50	107,4	63,5	93,0	272,2	40,1	5,7
			m 9,40	1,52	8,88						

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme bleibt bei den niedrigen Al-Gaben die gleiche, ob die Phosphorsäure getrennt oder gemeinsam mit Aluminium zugeführt wird. Bei den hohen Aluminiumgaben nimmt der relative P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt in den getrennt ernährten Pflanzen stärker zu als in den normal ernährten, entsprechend der stärkeren Hemmung der Assimilation bei getrennter Ernährung. Die Ausnutzung der gegebenen Phosphorsäure ist hoch. Sie wird durch bereits toxische Al-Gaben nur gering beeinflusst und geht erst stärker herunter, wenn die Pflanzen außerordent-

lich geschädigt sind. Es scheint, daß der relative Stickstoffgehalt durch Al-Gaben, die nur die Wurzelentwicklung schädigen, kaum beeinflusst wird. Sobald jedoch die Schädigung in der Trockensubstanz zum Ausdruck kommt, nimmt der prozentuale Stickstoffgehalt wieder zu. Da auch die stark geschädigten Pflanzen ausreichend Nährstoffe aufgenommen haben, ist es unwahrscheinlich, daß physiologischer Nährstoffmangel vorliegt. Die Ausnahme, die bei Magnesia beobachtet wird, kann als ein weiterer Hinweis dafür gewertet werden, daß primär

Tabelle 4.



(Anm.: Die pH-Angaben bei Spalte IV sind Endwerte, und zwar stellt die obere Reihe die Mittelwerte für die linken, Al-haltigen Lösungen, die untere Reihe die dazu gehörigen rechten, Al-freien Phosphorsäure-Lösungen dar.)

#### Al- und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme.

Tabelle 5. Normale Ernährung.

Reihe V	in Wurzeln		in Stengeln		in Blättern	
	mg Al	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg Al	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg Al	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
a) ohne Al(OH) <sub>3</sub>						
1. —	0,28	18,8	0,18	27,8	0,22	26,9
2. + 0,1 Al <sup>III</sup>	0,45	20,0	0,20	31,8	0,18	27,8
3. + 0,5 Al <sup>III</sup>	1,45	17,6	0,47	25,1	0,15	17,3
4. + 1,0 Al <sup>III</sup>	5,58	35,8	0,89	19,1	0,27	18,5
5. + 2,0 Al <sup>III</sup>	8,74	30,2	0,73	11,3	0,41	20,0
b) mit Al(OH) <sub>3</sub>						
6. —	3,02	2,14	0,46	3,70	0,23	1,51
7. + 0,1 Al <sup>III</sup>	2,76	1,77	0,38	2,46	0,24	1,98
8. + 0,5 Al <sup>III</sup>	4,14	1,50	1,13	2,99	0,19	1,36
9. + 1,0 Al <sup>III</sup>	3,16	0,91	0,36	1,16	0,33	0,94
10. + 2,0 Al <sup>III</sup>	3,29	1,26	0,42	1,17	0,15	1,22

Tabelle 6. Getrennte Ernährung.

Reihe VI		in Stengeln		in Blättern	
links NP	rechts P	mg Al	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg Al	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
a) ohne Al(OH) <sub>3</sub>					
11. —	—	0,07	27,29	0,05	16,25
12. + 0,1 Al <sup>III</sup>	—	0,03	42,86	0,15	16,43
13. + 1,0 Al <sup>III</sup>	—	0,03	30,69	0,07	28,70
b) mit Al(OH) <sub>3</sub>					
14. —	—	0,21	19,25	0,14	18,52
15. + 0,1 Al <sup>III</sup>	—	0,01	15,95	0,10	31,59
16. + 1,0 Al <sup>III</sup>	—	0,02	21,18	0,06	39,42
17. —	+ Al(OH) <sub>3</sub>	0,07	1,92	0,09	2,70
18. + 2,0 Al <sup>III</sup>	+ Al(OH) <sub>3</sub>	0,06	2,55	0,12	2,79
19. —	+ 2,0 Al <sup>III</sup>	0,10	5,46	0,06	4,83
20. —	+ 2,0 Al <sup>III</sup> + Al(OH) <sub>3</sub>	0,02	0,82	0,07	1,40
21. NPK	+ 2,0 Al <sup>III</sup>	0,11	23,27	0,10	14,00
22. NPK	+ 2,0 Al <sup>III</sup> + Al(OH) <sub>3</sub>	0,09	14,25	0,08	8,56

Assimilationsstörungen vorliegen. Der Ca-Gehalt der Trockensubstanz ist durch die verschiedenen Ca-Gaben nicht beeinflusst worden.

#### Aufnahme des Aluminiums und der Phosphorsäure.

Tab. 5 und 6 enthalten die Ergebnisse der Aluminium- und Phosphorsäurebestimmungen in verschiedenen Pflanzenteilen. Bereits die gesunden Pflanzen enthalten Spuren von Aluminium in der Größenordnung von 0,06 bis 0,28 mg. In der Reihe Va ist der Aluminiumgehalt der Stengel der geschädigten Pflanzen etwas höher als in den gesunden Pflanzen. In der Reihe VI ist keine Mehraufnahme an Al<sup>III</sup> eingetreten. In den Blättern ist der Aluminiumgehalt in allen Fällen innerhalb der Versuchsfehler gleich. Allein

in der Wurzel steigt der Aluminiumgehalt mit steigenden Aluminiumgaben und entsprechender Schädigung an. Es wird also sehr wahrscheinlich Al<sup>III</sup> in der Pflanze nicht weitergeleitet, sondern bleibt auf oder in der Wurzel haften. In den Wurzeln ist die Phosphorsäure mit steigendem Aluminiumgehalt angereichert, während der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt in den Stengeln, weniger deutlich in den Blättern, entsprechend der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Anreicherung in der Wurzel zurückgeht, so daß die gesamte P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme praktisch unbeeinflusst erscheint. Wir möchten diese auffälligen Befunde so deuten, daß Aluminium in der Wurzel niedergeschlagen wird, und daß dadurch ein Teil der Phosphorsäure in der Wurzel zurückgehalten wird.



In Reihe V b (Zusatz von Tonerdehydrat) sind die in der Wurzel gefundenen Aluminiumgehalte entsprechend dem großen Überschuß von suspendiertem Tonerdehydrat gleich hoch, so daß die außerdem gegebenen kleinen Mengen von löslichem Aluminiumsalz ohne Einfluß bleiben. Hier fällt auf, daß trotz der Aluminiumanreicherung in der Wurzel der  $P_2O_5$ -Gehalt der Wurzel nicht ansteigt, offenbar deshalb, weil die Phosphorsäure schon in der Nährlösung durch suspendiertes Tonerdehydrat festgelegt worden ist, wofür auch der außerordentlich niedrige  $P_2O_5$ -Gehalt der Stengel und Blätter spricht.

In Reihe VI verläuft die  $P_2O_5$ -Aufnahme bei getrennter  $P_2O_5$ -Ernährung trotz starker Schädigung der Pflanze normal, sofern die Phosphorsäure nicht bereits in der Nährlösung, wie in der Reihe V b diskutiert, ausgefällt worden ist (Gefäßnummer 17 bis 20). Dieser Befund ist ein weiterer Hinweis dafür, daß das Aluminium nicht weitergeleitet wird, und daß die eingetretene Schädigung nicht physiologisch mit der Phosphorsäureaufnahme zusammenhängt.

Versuch 21 und 22 ist so angestellt, daß einem Wurzelstrang alle Nährstoffe zur Verfügung stehen, während der andere Wurzelstrang in eine Lösung, die nur Aluminiumsalz enthält, eintaucht. Wie Tab. 6 zeigt, werden in Stengeln und Blättern der so gezogenen Pflanzen nur geringfügige Spuren von Aluminium gefunden. Diese Feststellung ist übereinstimmend mit der auf Tab. 3 festgestellten Trockensubstanzernte, die zeigt, daß keine Wachstumsschädigungen eingetreten sind.

Da auch die gesunden Pflanzen Aluminium in kleinsten Mengen enthielten, können unsere Versuche die Frage, ob Aluminium ein biogenes Element ist, nicht beantworten.

Einen Hinweis für die Natur der Wurzelschädigung gibt der anatomische Befund der Tab. 7. Die geschä-

Tabelle 7. Anatomischer Befund. (Prof. Dr. K. Noack.)  
Versuchsreihe V.

Pflanzen	Gefäß Nr.	Al <sup>+++</sup> gegeben mval	Al <sup>+++</sup> im Wurzel- schnitt	Beurteilung der Zellen des Rindenparenchyms
gesund	1	—	—	normal
krank	2	0,1	+	groß
krank	3	0,5	+	groß
krank	4	1,0	+	groß
krank	5	2,0	+	sehr groß
krank	6	Al(OH) <sub>3</sub> + 0,0	—	normal
krank	7	Al(OH) <sub>3</sub> + 0,1	—	nur wenige groß
krank	8	Al(OH) <sub>3</sub> + 0,5	+	groß
krank	9	Al(OH) <sub>3</sub> + 1,0	+	groß
krank	10	Al(OH) <sub>3</sub> + 2,0	+	groß

digten Pflanzen der Reihe V haben nach den Untersuchungen von Prof. Noack auffallend große Zellen im Rindenparenchym. Das Aluminium war peripher mikrochemisch mit Eriochromcyanin immer dann nachweisbar, wenn die Wurzeln mit Aluminiumsalzen in Berührung gekommen waren, während im Blutungssaft qualitativ kein Aluminium gefunden wurde, was auch mit den quantitativen analytischen Befunden übereinstimmt.

Da die gleichen Beobachtungen über Vergrößerung der Zellen des Rindenparenchyms auch gemacht wurden, wenn die Pflanzen nur bei saurer Reaktion ohne Gegenwart von Aluminium ernährt wurden, so sind die anatomischen Befunde schwierig zu deuten. Die Klärung der Frage, ob die durch Aluminium bewirkte Assimilations-schädigung vielleicht mit der Atmung der Wurzel zusammenhängt, muß weiteren Versuchen vorbehalten werden.

### Zusammenfassung.

Um die Frage nach der spezifischen Wirkung des Aluminiums zu klären, wurden die Wurzeln von vorgezogenen Maispflanzen geteilt und getrennt auf der einen Seite mit N und K, auf der anderen mit Ca und P ernährt; Al<sup>+++</sup> wurde unter Einhaltung der Isotonie einmal der N-K-Nährlösung und einmal der P-Lösung zugesetzt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde ein Wurzelstrang normal ernährt, während der andere in eine Al-Lösung eintauchte. Die Reaktion der getrennten Lösungen war bei Beendigung des Versuches gleich sauer. — In allen Versuchsreihen zeigten sich die Maispflanzen mit steigenden Al-Gaben, und zwar die Wurzeln stets früher als die Sprossen, zunehmend geschädigt. Bei getrennter Wurzelnahrung wurde nur der Wurzelstrang geschädigt, der in die Al-Lösung eintauchte, während sich der andere bei gleichsaurer Reaktion völlig normal entwickelte. Wurde dem einen Wurzelstrang nur Aluminiumsalz geboten, so starb dieser ab, ohne daß die Pflanze geschädigt wurde. Das Aluminiumion muß demnach als ein spezifisches Wurzelgift angesehen werden. Die Wasserstoffionen haben innerhalb der Spanne, die im Boden praktisch auftritt, nur insofern Bedeutung, als sie die Existenz der Al-Ionen bedingen.

Zuerst wird die Entwicklung der Wurzel gehemmt, dann treten Assimilationsstörungen ein, durch die der relative Nährstoffgehalt nicht herabgesetzt wird; eine Ausnahme hiervon macht allein die Magnesia. Daß die Permeabilität der Wurzel für die mineralischen Nährstoffe verändert worden ist, ist danach nicht wahrscheinlich. Die Anreicherung der Nährstoffe in den stark geschädigten Pflanzen kommt dadurch zustande, daß die Assimilation stärker bzw. früher gehemmt wird als die Aufnahme der Nährstoffe. Mit der P-Ernährung hängt die Schädigung physiologisch nicht zusammen. Dies geht besonders daraus hervor, daß die durch Aluminium geschädigten Pflanzen mit dem anderen nicht geschädigten Wurzelteil die Phosphorsäure aufgenommen haben. Bei einer Al-Konzentration von 4 mg im Liter trat unter den Versuchsbedingungen die Schädigung auf. Ca-Ionen konnten die Giftwirkung nicht aufheben.

Im Gegensatz zu Versuchen im Sand und im Boden erwies sich in Wasserkulturen auch Tonerdehydrat äußerst schädlich. Diese Erscheinung ist so zu deuten, daß die Pflanze in Wasserkulturen nicht imstande ist, die durch Tonerdehydrat festgelegte Phosphorsäure aufzunehmen.

Das Aluminium wird in oder an der Wurzel niedergeschlagen; in den Blättern auch der stark geschädigten Pflanzen wurden nicht mehr Aluminium gefunden als in den gesunden Pflanzen. Das in oder an der Wurzel niedergeschlagene Aluminium hält die Phosphorsäure zum Teil zurück, ohne daß jedoch Stengel und Blätter an P-Mangel leiden. Die durch Aluminium geschädigten Wurzeln zeigten krankhaft vergrößerte Zellen im Rindenparenchym.

Unsere Versuche klären die sich widersprechenden Erfahrungen der landwirtschaftlichen Praxis über den Einfluß des sauren Bodens dahin gehend, daß eine Schädigung immer dann eintreten muß, wenn der Sauerkeitsgrad des Bodens die Bildung von Al-Ionen aus Tonerdehydrat-Gel, das beim Abbau der Bodensilicate entsteht, ermöglicht. Sinkt die Reaktion des Bodens unter pH 5, so ist diese Möglichkeit gegeben. [A. 124.]