

stellen. Viele Firmen der Pflanzenschutzmittelindustrie haben die wissenschaftliche Forschung zur Ausarbeitung wirksamer Schädlingsbekämpfungsmittel bereits tatkräftig unterstützt. Die Anstrengungen, neue wirksame Mittel auszuarbeiten, müssen aber jetzt verdoppelt werden. Ich möchte auf einige besonders wichtige Punkte hinweisen:

Es fehlen wirksame billige Bekämpfungsmittel gegen tierische Schädlinge im Boden. Engerlinge bekämpft man bisher nur durch Aufsammeln hinter dem Pflug oder man versucht sie durch Kunstdünger vorübergehend in größere Bodentiefen zu verdrängen oder durch Fangpflanzen zu ködern. Auch planmäßiges Fangen der Maikäfer schafft zweifellos eine gewisse Erleichterung, aber ein wirksames, wirtschaftlich anwendbares Mittel zur Bekämpfung der Engerlinge im Boden fehlt noch. Dasselbe gilt für die Drahtwürmer und Nematoden. Es ist selbstverständlich, daß nur solche chemischen Mittel angewendet werden können, die die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Bodens nicht ungünstig beeinflussen.

Auch im Boden lebende parasitische Pilze und Bakterien können bisher noch nicht wirksam bekämpft werden. Ich nenne die Kohlhernie, gegen die zwar verschiedene Mittel angepriesen werden, gegen die es aber ein in jedem Falle wirksames Mittel nicht gibt. Für Baumschulen wäre ein wirksames Mittel gegen den Erreger des Wurzelkropfes, *Bacterium tumefaciens*, besonders wichtig.

Ein sehr wichtiges Problem, das Wissenschaft und Industrie gemeinsam zu lösen haben, ist das **Köderproblem**. Wir können z. B. Rübenwanzen nur dadurch bekämpfen, daß wir sogenannte Fangstreifen anlegen. Haben sich die Rübenwanzen aus den Winterquartieren an den Fangpflanzen gesammelt, so werden diese Pflanzen umgepflügt und zusammen mit den Schädlingen vernichtet. Erst kurz vor dem Umpflügen dürfen die Hauptrübeneschläge bestellt werden. Die verspätete Bestellung kann sich besonders in trockenen Jahren ungünstig auswirken. Aber eine andere Möglichkeit, die Rübenwanzen zu bekämpfen, gibt es noch nicht. Wenn es gelänge, durch Ködermittel die Rübenwanzen im Frühjahr an bestimmte Plätze zu locken oder sie, was vielleicht noch mehr Aussicht auf Erfolg hätte, ebenfalls durch Ködermittel nach bestimmten Winterquartieren zu locken, so wäre dem Rübenbau wesentlich geholfen. Es ist nicht anzunehmen, daß eine so schwierige Frage in 4 Jahren gelöst werden kann, aber sie sollte in Angriff genommen werden. Auch für die Bekämpfung anderer Wanzenarten fehlen uns Bekämpfungsmittel; ich meine die Weizenwanzen, die durch ihre Saugtätigkeit die Entwicklung der Getreidearten hemmen und durch Befall der Körner die Backfähigkeit des Mehls herabsetzen. Auch diese Wanzen leben in verstreuten Winterverstecken.

Für die Bekämpfung solcher und vieler anderer Schädlinge würde das Köderproblem von größter Bedeutung sein. Es könnten z. B. auch durch wirksame Köder die bereits erwähnten Bodenschädlinge (Drahtwürmer und Engerlinge) bekämpft werden, wenn diese Köder eine stärkere Anziehungskraft ausüben würden als die bisher verwendeten Fangpflanzen. Im Obstbau würde man die Kirschfruchtfliege mit wirksamen Ködern bekämpfen können, einen Schädling, dessen Bekämpfung noch immer große Schwierigkeiten macht.

In anderen Fällen wendet man statt der Ködermittel abschreckende Stoffe von nachhaltiger Wirkung an; ich denke dabei nicht an einen Pflanzenschädling, sondern an einen Schädling des Bauholzes, den **Hausbock**. Es ist zwar die Meinung verbreitet, dieser Schädling sei ungefährlich, weil er seit Jahrhunderten in Deutschland lebe und noch kein Haus eingestürzt sei. Die Meinung ist leider falsch. Es ist das große Verdienst des Direktors der Brandkasse für Schleswig-Holstein, Generaldirektor *Franzke*, daß genaue Erhebungen über die Verbreitung des Hausbocks angestellt worden sind. Das endgültige Ergebnis liegt noch nicht vor, es hat sich aber gezeigt, daß mehr Häuser vom Hausbock befallen waren, als man vermutete. Der Grad der Zerstörung ist verschieden; in einzelnen Fällen geht aber die Zerstörung schon sehr weit. Es ist daher eine wichtige Aufgabe, wirksame Holzschutzmittel zu finden.

Ich habe von 2 großen Aufgabenkreisen gesprochen, die der Pflanzenschutzmittelindustrie im Vierjahresplan zufallen: Ersatz ausländischer Rohstoffe durch einheimische und Ausarbeitung neuer Bekämpfungsmittel gegen bisher noch nicht bekämpfte Schädlinge. Von anderer Seite ist ihr noch eine dritte Aufgabe gestellt, ich meine den Vorschlag des Dr. *Mammen*, daß sie durch eine Abgabe vom Umsatz dazu beisteuern soll, den Pflanzenschutz auszubauen. Wenn sie bereit ist, freiwillig im Interesse des Pflanzenschutzes ein Opfer zu bringen, so wird das niemand mehr begrüßen als ich. Allerdings würde ich es begrüßen, wenn dann dieser Beitrag nicht an eine zu gründende Körperschaft gezahlt würde, sondern an die Stelle, die für den Pflanzenschutz verantwortlich ist, also an den Reichsnährstand. Der Pflanzenschutz wird wissenschaftlich von der Biologischen Reichsanstalt, praktisch vom Reichsnährstand betreut; eine weitere Korporation halte ich für überflüssig. Wenn die Industrie dem Reichsnährstand die Mittel zum weiteren Ausbau des Pflanzenschutzdienstes, besonders für Aufklärung und Ausführung von Beispielversuchen gibt, so muß sie sich aber darüber klar sein, daß sie die Preise für die Pflanzenschutzmittel für den Verbraucher auf keinen Fall erhöhen darf. Bei Anspannung aller Kräfte kann die Pflanzenschutzmittelindustrie wesentlich zur Sicherung der Ernährungsfreiheit des deutschen Volkes beitragen.

[A. 21].

## Diffusionsversuche und Anwendung der Diffusionsgesetze auf die Aufnahme der Nährstoffe durch die Pflanzen

Von Dr.-Ing. J. D'ANS,

Kali-Forschungs-Anstalt, Berlin.

Eingeg. 3. November 1936

Die Anwendung der einfachen Diffusionsgesetzmäßigkeiten auf die Aufnahme der Nährstoffe aus der Bodenlösung durch die Pflanzen hat nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt, und man war genötigt, eine Reihe besonderer Annahmen einzuführen, sowohl um die scheinbaren Widersprüche als auch um die Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen über die Nährstoffaufnahme behelfsmäßig zu deuten.

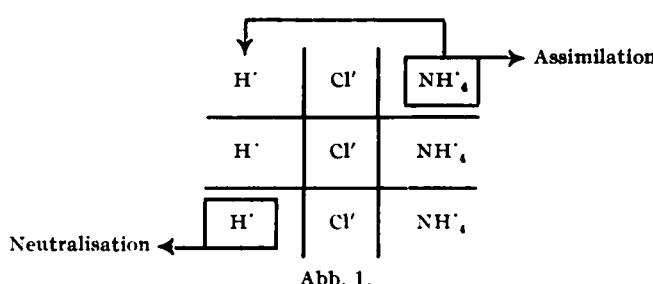
Dennoch spricht eine Reihe von Tatsachen dafür, daß die einfache Diffusion allein doch mehr, als man bisher annahm zur Erklärung der scheinbaren Selektivität bei der Nährstoffaufnahme herangezogen werden kann. So ist bemerkenswert die Anreicherung der schnell diffundierenden Ionen, insbes. des K-Ions, die schlechte Aufnahme des Na-Ions, die Magnesium-Mangelerscheinungen bei stärkerer Düngung mit Kalisalzen, die auffallende Schädlichkeit des

Rubidiums und Caesiums usw. Diese und andere Erwägungen und Beobachtungen bei Versuchen in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation des Kalisyndikats, Berlin, gaben die Anregung, nochmals das Problem der Anwendung der einfachen Diffusionsgesetze auf die Nährstoffaufnahme zu prüfen.

Der eingeschlagene Weg wurde durch einige pflanzenphysiologische Erwägungen, die hier kurz gekennzeichnet werden sollen, bestimmt. Es ist bekannt, daß in den Pflanzenaschen ausnahmslos der Gehalt, wenn er in Äquivalenten ausgedrückt wird, an  $K + Na + Mg + Ca$  größer ist als an  $Cl + SO_4 + PO_4$ <sup>1)</sup>. Bei der Nährstoffaufnahme werden nicht nur jene Ionen, sondern auch noch der Stickstoff als  $NH_4^-$ , vorzugsweise aber als  $NO_3^-$ -Ion aufgenommen, und diese sind naturgemäß bei der Diskussion des uns beschäftigenden Problems mit in Rechnung zu setzen. Aus den recht spärlich zur Verfügung stehenden Analysen von ganzen einjährigen Pflanzen folgt, wenn man allen Stickstoff als  $NO_3^-$  aufgenommen ansieht<sup>2)</sup>, daß  $K + Na + Mg + Ca < N + Cl + SO_4 + PO_4$ . Die Pflanzen nehmen also nicht, wie gewöhnlich hervorgehoben wird, mehr Kationen als Anionen durch die Wurzelmembranen auf, sondern sie nehmen im Gegenteil, aber nur scheinbar, wie gezeigt werden wird, mehr Anionen als Kationen auf. Erstere Annahme schien auch durch eine große Zahl von Versuchen mit Wasserkulturen bekräftigt. Man fand, daß Pflanzen aus Salzlösungen, z. B. von  $KCl$  oder  $(NH_4)_2SO_4$  usw., mehr Kationen als Anionen aufnehmen, und daß diese wie auch Nährlösungen dazu neigen, sauer zu werden.

Für die diffusionsmäßige Betrachtung der Nährstoffaufnahme ist aber noch ein Umstand von ganz besonderer Wichtigkeit: der aufgenommene Stickstoff wird von den Pflanzen assimiliert. Am Assimilationsort fällt er als Ion aus und geht in den undissoziierten Zustand über, er muß durch ein anderes gleichgeladenes Ion ersetzt werden. Bei der Assimilation des  $NH_4^+$ -Ions entsteht ein H-Ion, bei der des  $NO_3^-$ -Ions ein OH-Ion. Das  $NO_3^-$ -Ion wird aber bei der Assimilation reduziert, und es entstehen am Assimilationsort als Oxydationsprodukte  $CO_2$  oder organische Säuren, so daß das OH-Ion nicht frei auftritt und die Pflanzensaft nicht alkalisch werden können.

Diese Stickstoffassimilation muß entscheidend die Diffusionsprozesse bei der Nährstoffaufnahme bestimmen. Ein Modell hierfür läßt sich am einfachsten mit  $NH_4Cl$  als Beispiel erläutern (Abb. 1). Angenommen sei ein



Beharrungszustand, bei dem die  $Cl^-$ -Konzentration in allen drei Teilen der Diffusionssäule dieselbe ist, so daß sie von sich aus keinen Anlaß zu einer Diffusion geben kann, ferner daß das  $NH_4^+$ - und das H-Ion dieselbe Diffusions-

<sup>1)</sup> Vernachlässigt werden Fe, Al, usw., die äquivalentmäßig wenig ausmachen. Über das  $H^+$  und  $CO_3^{2-}$  bzw.  $HCO_3^-$  wird noch später einiges gesagt werden. Für das  $SiO_4^{4-}$  wird angenommen, daß es nicht als Ion, sondern als Sol aufgenommen wird.  $SO_4^{2-}$  ist für den gesamten S-Gehalt gesetzt.

<sup>2)</sup> Man kann Pflanzen in nur nitrathaltigen Nährlösungen vollkommen aufziehen, Ammoniumsalze dagegen können unter gewissen Bedingungen die Pflanzen schädigen. In freier Kultur dürfte die  $NO_3^-$ -Aufnahme weitaus überwiegen.

geschwindigkeit haben sollen. Die  $NH_4^+$ -Ionen sollen oben assimiliert werden, an ihrer Stelle treten H-Ionen auf, die unten die abwandernden  $NH_4^+$ -Ionen ersetzen bzw. durch Neutralisation verschwinden sollen. Dann besteht ein Konzentrationsgefälle an  $NH_4^+$ -Ionen von unten nach oben und eines an H-Ionen von oben nach unten, nur diese beiden wandern, die  $Cl^-$ -Ionen sind an dem ganzen Diffusionsprozeß praktisch unbeteiligt, sie bilden eine Leitbahn, an der die Kationen auf- und abwandern. Da nun aber die Diffusionsgeschwindigkeit der H-Ionen größer ist als die der  $NH_4^+$ -Ionen, so wird auch im Beharrungszustand im mittleren Teil der Diffusionssäule die Konzentration an  $HCl$  kleiner sein als an  $NH_4Cl$ .

Bei der Aufnahme z. B. von Nitraten bilden die Metallionen die Leitbahn; am Assimilationsort kommt es zur Bildung von ( $CO_2$  und) organischen Säuren, die gegen die Wurzeln zu wandern und von diesen ausgeschieden werden. Man ersieht hieraus, daß es, gleichgültig ob  $NH_4^+$  oder  $NO_3^-$  assimiliert wird, zu einer Ausscheidung von Säuren durch die Wurzeln kommt.

Ein Modell, das den Verhältnissen der N-Assimilation entspricht, konnte experimentell noch nicht verwirklicht werden, dagegen konnten durch einfache Versuche die Effekte ermittelt werden, die eine gegeneinander gerichtete Diffusion zeitigen kann. Bevor diese beschrieben werden, seien die bekannten Zahlen über die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten<sup>3)</sup> der Moleküle und Ionengattungen, die pflanzenphysiologisch von besonderem Interesse sind, in Erinnerung gebracht.

Tabelle 1.

Ionenbeweglichkeiten bei 18°	H'	K'	$NH_4^+$	Na'	Ca''	Mg''
	315	64,5	64,7	43,5	26,1	22,9
	OH'	Cl'	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$		
	175,4	65,5	61,8	34,25		
Diffusionskoeffizienten 18°	KCl	NaCl	$MgSO_4$	Harnstoff		
	1,44	1,17	0,47	1,4		
KNO <sub>3</sub>	HCl	Ameisen- säure	Trauben- zucker			
	1,25	2,1	0,97	0,50		

### Versuchsteil.

Die Versuche sind in einer möglichst einfachen Anordnung ohne irgendeine Membran ausgeführt worden.

Glaszyylinder von 40 cm Höhe und 37,5 mm l. Weite werden unten mit 50 cm<sup>3</sup> der spezifisch schwereren Lösung und Glasrohrringen von 8,3 × 8,3 mm beschickt; darüber werden Glaskugeln (Dmr. 4 mm) und Wasser (180 cm<sup>3</sup>) oder die zweite Lösung durch einen ausgezogenen Trichter so vorsichtig geschichtet, daß ein Vermischen mit der unteren Lösung nicht eintritt. Über der 230 mm hohen Glaskugelschicht bleiben noch 50–70 cm<sup>3</sup> frei. Der oben geschliffene Zylinder wird am Rand gefettet, mit einer Glassplatte verschlossen und in einem nicht besonnten, temperierten, Erschütterungen nicht ausgesetzten Raum hingestellt. Die Versuche sind alle bei Zimmertemperatur (18–20°) ausgeführt worden. (Bei anderen Versuchen wurde der Zylinder bis zur halben Höhe der Glaskugelschicht mit der spezifisch schwereren Lösung gefüllt.) Die Proben werden oben aus dem freien Raum von 60–70 cm<sup>3</sup> entnommen. Die dort befindliche Lösung wurde täglich mindestens einmal durchgeführt.

Die Versuche waren verhältnismäßig gut reproduzierbar. Würde man mit feineren Mitteln arbeiten und mit größerer Sorgfalt auf Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen und auf Konstanz der Temperatur und Erschütterungsfreiheit achten, so ließe sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen verschiedenen Versuchen erreichen, die auch eine quantitative Auswertung der Ergebnisse gestatten würde.

<sup>3)</sup> Aus Landolt-Börnstein: Physikal.-Chem. Tabellen. 5. Aufl., 1931, S. 246ff., Erg.-Bd. II, 1931, S. 190, 1061–1062, III, 1935, S. 228–230.

1. Versuche mit gleichsinnig gerichteter Diffusion gegen reines Wasser. Es wurde eine Mischung von  $\text{KCl} + \text{MgCl}_2$  gewählt, also von Salzen mit einem rasch und einem langsam wandernden Kation. Die Ausgangslösung war 1 molar an  $\text{KCl}$  und 1 molar an  $\text{MgCl}_2$ . Durch die verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten und den langen Diffusionsweg wurde das Verhältnis von 1:1 in der Ausgangslösung in 58 Tagen auf 1:0,0267 in der oberen Schicht herabgesetzt. Natürlich verschiebt sich dieses Verhältnis mit der Diffusionszeit; anfangs ist es noch viel größer, wenn das erste K-Ion hochkommt, sogar unendlich, um sich dann immer mehr dem Werte 1 zu nähern. Schließlich, bei genügend langer Wartezeit, wird sich im ganzen Zylinder eine absolut gleichmäßige Verteilung aller Molekül- und Ionengattungen einstellen.

Weiterhin wäre hervorzuheben, daß das  $\text{KCl}$  anfangs rascher<sup>4)</sup> aus der gemischten Salzlösung herausdiffundiert als aus einer reinen 1 molaren  $\text{KCl}$ -Lösung, und zwar deshalb, weil das Konzentrationsgefälle der  $\text{Cl}^-$ -Ionen aus der gemischten Lösung anfänglich dreimal größer ist und die Ionen sich zur Erhaltung der Elektroneutralität der Lösung gegenseitig schleppen. Das Auswandern des langsam wandernden  $\text{Mg}^{2+}$ -Ions wird dagegen durch das voranliegende  $\text{KCl}$  gehemmt. Die Auswanderungsgeschwindigkeit des  $\text{K}^+$ -Ions kann durch Zusatz beliebiger anderer Anionen erhöht werden. Die relative Verschiebung gegen ein anderes Kation wird dann besonders groß ausfallen, wenn dieses eine geringe, das Anion aber eine große Diffusionsgeschwindigkeit aufweist<sup>5)</sup>.

Analoge Versuche sind noch mit anderen Salzgemischen ausgeführt worden (Tab. 2).

Tabelle 2.

Versuchs-anordnung	Salzlösung		gegen
1.	a	1 mol. $\text{KCl}$	1 mol. $\text{MgCl}_2$
2.	a	1 mol. $\text{NaCl}$	1 mol. $\text{MgCl}_2$
3.	a	1 mol. $\text{HCl}$	1 mol. $\text{MgCl}_2$
4.	a	1 mol. $\text{KCl}$	1 mol. $\text{MgCl}_2$
5.	a	1 mol. $\text{KCl}$	1 mol. $\text{MgCl}_2$
6.	a	1 mol. $\text{KCl}$	1 mol. $\text{MgCl}_2$
7.	a	1 mol. $\text{KNO}_3$	1 mol. $\text{MgCl}_2$
8.	a	1 mol. $\text{KCl}$	1 mol. $\text{MgSO}_4$

Agar (4, 5, 6) beeinflussen verhältnismäßig wenig die Diffusionsgeschwindigkeit des  $\text{KCl}$ ; Gelatine hemmt dagegen merklich das Wandern des  $\text{MgCl}_2$ .  $\text{NO}_3^-$  (7) wandert langsamer als  $\text{Cl}^-$ , noch viel langsamer wandert  $\text{SO}_4^{2-}$  (8), daher bleibt auch in diesem Versuch die Wanderung des  $\text{KCl}$  gegenüber der im Versuch 1 zurück.

2. Interessanter sind die Fälle gegeneinander gerichteter Diffusionen; als erste sei die eines gleichionigen Salzpaars besprochen, und zwar 1 mol.  $\text{KCl}$  gegen 1 mol.  $\text{HCl}$ . Bekannt ist, daß das  $\text{H}^+$ -Ion sehr viel schneller wandert als alle anderen Ionen. Da in beiden Lösungen die Konzentration an  $\text{Cl}^-$ -Ion praktisch dieselbe ist, bestimmen nur die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Kationen das Geschehen. Das  $\text{HCl}$  wandert schneller in die  $\text{KCl}$ -Lösung hinein als dieses heraus, es kommt also vorübergehend zu einer Erhöhung der Konzentration (des osmotischen Druckes) in der  $\text{KCl}$ -Lösung, zu einer Erniedrigung in der  $\text{HCl}$ -Lösung. Ja der Unterschied der Geschwindigkeiten ist in diesem Falle so groß, daß es auch in einer gegen die  $\text{HCl}$ -Lösung wesentlich konzentrierteren  $\text{KCl}$ -Lösung zu einer Konzentrationserhöhung kommen muß.

Es tritt hier aber noch ein zweiter Effekt auf, nämlich eine Beschleunigung der Diffusionsgeschwindigkeit des  $\text{K}^+$ -Ions, die man so deuten kann, daß das schnelle  $\text{H}^+$ -Ion es gewissermaßen aus seiner Lösung herausdrängt, oder auch so, daß die eingetretene Erhöhung der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration in der  $\text{KCl}$ -Lösung die Auswanderung des  $\text{K}^+$ -Ions begünstigt.

3. Diesen Effekt kann man experimentell sehr viel schöner mit gegeneinander diffundierenden ungleichionigen Salzen nachweisen. Über-

nach rund 60 Tagen gef. in der obersten Schicht ber. Millimol in 100 cm <sup>3</sup>
1,75 $\text{KCl}$
0,96 $\text{NaCl}$
7,47 $\text{HCl}$
1,95 $\text{KCl}$
1,46 $\text{KCl}$
1,43 $\text{KCl}$
2,23 $\text{K}^+$
0,08 $\text{Mg}^{2+}$
1,06 $\text{K}^+$
Spur $\text{Mg}^{2+}$
1,04 $\text{Cl}^-$
0,7 $\text{NO}_3^-$
Spur $\text{SO}_4^{2-}$

Tabelle 3.

Versuchs-anordnung	Übereinander geschichtete Lösungen unten oben	Tag	Gefunden in der obersten Schicht ber. in mM/100 cm <sup>3</sup>
1	a 1 mol. $\text{KNO}_3$	0,5 mol. $\text{HCl}$	58 1,35 $\text{K}^+$ 0,52 $\text{NO}_3^-$
2	a 1 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5 mol. $\text{HCl}$	70 3,98 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,73 $\text{SO}_4^{2-}$
2a	a 1 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Wasser	70 0,60 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3	a 1 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1 mol. $\text{HCl}$	69 5,76 $\text{NH}_4^+$ 2,2 $\text{PO}_4^{3-}$
4	a 1 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1 mol. $\text{HCl}$	69 11,0 $\text{NH}_4^+$ 2,6 $\text{PO}_4^{3-}$
5	b 1 mol. $\text{MgSO}_4$	1 mol. $\text{HCl}$	60 3,50 $\text{Mg}^{2+}$ 2,24 $\text{SO}_4^{2-}$
6	b 1 mol. $\text{KNO}_3$	1 mol. $\text{HCl}$ oben unten	71 17,5 $\text{K}^+$ 10,0 $\text{NO}_3^-$ 27,0 $\text{H}^+$ 13,65 $\text{Cl}^-$
7	a 1 mol. $\text{KCl}$	1 mol. Essigsäure	60 0,95 $\text{K}^+$ 0,88 $\text{Cl}^-$
8	b 1 mol. $\text{NaCl}$	1 mol. Essigsäure	60 1,06 $\text{Na}^+$ 1,02 $\text{Cl}^-$
9	b 0,5 mol. $\text{K}_2\text{SO}_4$	1 mol. Essigsäure	60 4,49 $(\text{K}^+)_2$ 4,14 $\text{SO}_4^{2-}$
10	b 0,5 mol. $\text{MgSO}_4$	1 mol. Essigsäure	60 1,63 $\text{Mg}^{2+}$ 1,54 $\text{SO}_4^{2-}$

$\text{NaCl}$  (2) wandert langsamer,  $\text{HCl}$  (3) viel schneller als  $\text{KCl}$  (1) hoch, die mitkommende  $\text{MgCl}_2$ -Menge ist bei  $\text{NaCl}$  größer als bei den beiden anderen. Stärke, Gelatine und Agar-

<sup>4)</sup> A. v. Kiff u. A. Urmanczy, Z. anorg. allg. Chem. 224, 40 [1935], haben diese Beschleunigung an dem Beispiel Säuren und Neutralsalze festgestellt.

<sup>5)</sup> Bereits Graham (s. Stefan, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. 79, 203 [1879]) hat gefunden, daß äquimolekulare Gemische von  $\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  gleich schnell diffundieren und  $\text{KCl}$  voranlief, ein Ergebnis, das in einer Zeit, als es noch keine Ionentheorie gab, außerordentlich auffallen mußte.

beschleunigt auswandernden  $\text{NH}_4^+$ -Ion nicht Schritt halten kann. Besonders lehrreich ist der Versuch mit Magnesiumsulfat, bei dem das Kation  $\text{Mg}^{2+}$  eine kleinere Diffusionsgeschwindigkeit hat als das Anion  $\text{SO}_4^{2-}$ , und doch wandern, durch die  $\text{H}^+$ -Ionen getrieben, mehr  $\text{Mg}^{2+}$ - als  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen nach oben.

Sogar mit der wenig dissozierten Essigsäure läßt sich dieser Effekt einer Gegendiffusion besonders dann eindeutig nachweisen, wenn das Anion ein langsam wanderndes ist ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Es hängt eben von der relativen Wanderungsgeschwindigkeit der 4 Ionenarten ab, wie groß der Effekt ausfällt; bei der Gegendiffusion gegen  $\text{H}^+$ -Ionen wird er um so größer ausfallen, je langsamer die Anionen wandern und je rascher das Gegenkation. Hinzuweisen wäre noch, daß das beschleunigte Ion nicht nur eine zu seinem Gegenion relative Beschleunigung erfährt, sondern daß die Beschleunigung eine

absolute ist, natürlich auf Kosten des schnell laufenden (H) Ions<sup>9</sup>.

Beim Mono-Ammoniumphosphat, verglichen mit dem Di-Ammoniumphosphat, findet man fast die gleiche hochgewanderte  $\text{PO}_4$ -Menge, die angewandten Äquivalente sind in beiden Versuchen gleich, dagegen wandern im zweiten Falle fast doppelt so viel  $\text{NH}_4$ -Ionen hoch wie im ersten, entsprechend den angewandten Äquivalentzahlen. Man sieht auch an diesen Versuchen mit dem langsam wandernden  $\text{PO}_4$ -Ion die starke Beeinflussung der  $\text{NH}_4$ -Wanderung durch das gegendiffundierende H-Ion.

Dann wäre noch kurz auf Versuch 6 hinzuweisen, bei dem am Ende der Versuchszeit oben und unten Probe genommen wurde. Nach oben ist das K-Ion hochgetrieben worden, nach unten ist entsprechend das H-Ion dem Cl-Ion vorangeeilt; ein bündiger Beweis für die Richtigkeit der den Versuchen zugrunde gelegten Annahmen.

Die Versuche sind ohne Membranen durchgeführt worden, um jeden Membraneffekt zu vermeiden. Was mit verhältnismäßig langen Wegen und langen Zeiten erreicht wird, kann man mit genügend dichten Diffusionsmembranen auf kurzen Strecken und daher auch in viel kürzeren Zeiten erzielen. Über die Diffusionsmembranen keinen spezifischen Effekt aus, so sind für den Diffusioneffekt nur die je nach der Membrandichte gültigen relativen Diffusionsgeschwindigkeiten maßgeblich<sup>10</sup>). Hinzu kommt nur noch die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers selbst, das unabhängig von allem anderen dorthin diffundiert, wo es als freies Wasser in geringeren Konzentrationen ist, oder wissenschaftlich ausgedrückt dorthin, wo der höhere osmotische Druck herrscht.

Geht man von den theoretischen Diffusionsmembranen zu den dichteren Siebmembranen<sup>11</sup>) über, durch welche die großen Molekül- oder Ionengattungen nicht mehr durchdiffundieren können, während die kleineren noch hindurchkommen, so kommt man im Grenzfall zu Erscheinungen, die unter dem Namen von *Donnan*-Gleichgewichten bekannt sind.

Die Versuche der Gegendiffusion sind aus zwei Gründen mit Säuren durchgeführt worden, einmal weil der Effekt durch das schnell wandernde H-Ion am besten in Erscheinung tritt, zweitens weil, wie eingangs nachgewiesen worden ist, die N-Assimilation Säuren erzeugt, die durch Diffusion von den Wurzeln ausgeschieden werden. Man muß also bei allen Versuchen über Nährstoffaufnahme durch die Wurzeln mit einer Gegendiffusion von H-Ionen rechnen, zumindest solange, wie das Nährmedium eine höhere  $\text{p}_\text{H}$ -Zahl als der Wurzelsaft hat.

### Schlußfolgerungen.

Die Schlußfolgerungen pflanzenphysiologischer Art, die sich aus den geschilderten Versuchen und den ihnen zugrunde liegenden oder von diesen abgeleiteten Anschauungen ergeben, sollen hier nur kurz aufgezählt werden; an anderer Stelle wird besonders auf diese näher eingegangen.

<sup>9</sup>) Bereits *Stefan* (S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl. 78<sub>2a</sub>, 616 [1889]) hat eine Gegendiffusion von Säuren gegen Laugen quantitativ verfolgt. Er konnte die erhaltenen Zahlen über die Neutralisationsgeschwindigkeit nicht den Fickschen Diffusionsgesetzen unterordnen. Es fehlte damals noch die Kenntnis aller Folgerungen aus der eben erst gefundenen elektrolytischen Dissoziationstheorie.

<sup>10</sup>) Z. B. *Freundlich*: Kapillarchemie, 4. Aufl., 1930, Bd. I, S. 381. Verhältnis der Beweglichkeit der Ionen H:Li Na:K

in Wasser	9:1	1:1,6
durch Collodiummembranen	900:1	1:7

<sup>11</sup>) Die dichteste Form der Diffusionsmembranen sind die halbdurchlässigen, die nur das Lösungsmittel hindurchlassen. Der Einfluß — durch Adsorption, elektrische Ladung, Komplexbildung — spezifisch wirkender Membranen soll hier vorläufig nicht mitberücksichtigt werden.

1. a) Die Aufnahme der Kationen und Anionen wird maßgeblich bestimmt durch ihre Diffusionsgeschwindigkeiten. Die aufgenommenen Mengen hängen natürlich auch von der relativen Konzentration der Ionen in der Bodenlösung ab.

b) Ein einfacher Transpirationsstrom führt durch die Wasserverdunstung zu einer Erhöhung der Konzentration in den Pflanzensaften an aus der Bodenlösung aufgenommenen Nährsalzen und damit zu einer Gegendiffusion von oben nach unten zu. Es wird ein scheinbar stationärer Zustand eintreten, der von der Geschwindigkeit des Transpirationsstromes abhängig ist.

c) Reine Diffusionsmembranen setzen die absolute Konzentration der Salze in den hindurchtretenden Transpirationsstrom herab (das Wasser diffundiert schneller als die gelösten Stoffe), außerdem wird noch die relative Menge der durchgelassenen Ionengattungen gemäß ihrer Diffusionsgeschwindigkeit verstärkt verschoben.

Dies genügt aber nicht, um die Erscheinungen der Nährstoffaufnahme und die Ergebnisse der Wasser-kulturversuche zu erklären, denn durch eine einfache Diffusion kann nicht das Mengenverhältnis der aus der Lösung aufgenommenen Äquivalente an Kationen zu Anionen verschoben werden.

d) Die Aufnahme wird ferner bestimmt dadurch, ob das Ion in der Pflanze assimiliert wird oder nicht. Solange die Assimilation währt, wird ein Konzentrationsgefälle für diese Ionengattung aufrechterhalten. Ganz ähnlich wirkt sich auch das Ausfallen eines schwerlöslichen Salzes, z. B. Calciumoxalat oder  $\text{CaCO}_3$ , aus.

e) Es ist zu erwarten, daß bei Versuchen mit verschiedenen Geschwindigkeiten des Transpirationsstromes die Aufnahme schnell und langsam wandernder Molekül-(Ionen-)gattungen sich abgestuft erhalten wird, daß dagegen ein grundsätzlicher Unterschied zwischen assimilierbaren und nichtassimilierbaren Ionengattungen auftreten wird. Neueste Versuche von *Noack* und *Schmidt*<sup>12</sup>) stehen mit diesen Forderungen weitgehend im Einklang.

f) Jeder Einfluß, der die Assimilationsgeschwindigkeit einer Molekülgattung verändert, z. B. Belichtung, muß die ganzen Diffusionsprozesse mitbeeinflussen.

g) Die Aufnahme leicht diffundierender Ionen wird durch Erhöhung der Konzentration von vorzugsweise schnell wandernden Gegenionen beschleunigt (z. B. K<sup>+</sup> durch Zusatz von NaCl).

h) Die Aufnahme langsam diffundierender wird durch schneller wandernde Ionen derselben Ladungsart verzögert (Verschärfung der Mg-Mangelerscheinungen bei ausgiebiger Düngung mit K-Salzen).

i) Sehr schnell wandernde indifferente oder pflanzenfremde Ionen müssen giftig wirken durch zu starke Verschiebung der relativen und absoluten aufgenommenen Salzmengen (z. B. Rubidium und Caesium<sup>13</sup>).

2. a) Bei Versuchen der Nährstoffaufnahme aus reinen Salzlösungen findet man ein Sauerwerden der Lösung und eine bevorzugte Aufnahme des Kations besonders dann, wenn dieses schnell wandert (K<sup>+</sup>) oder assimiliert wird ( $\text{NH}_4^+$ ).

b) Die Assimilation des  $\text{NO}_3^-$ -Ions müßte zu einem Steigen der  $\text{p}_\text{H}$ -Zahl der Nährlösung führen.

c) Wird ein Salz mit einem langsam wandernden Anion gegeben [ $(\text{K}_2\text{SO}_4)$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ], so muß die Nährlösung stärker sauer werden, als wenn die Kationen mit schnell wandernden Anionen (KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) verbunden sind.

<sup>12</sup>) *O. Schmidt*, Z. Botanik 30, 289 [1936].

<sup>13</sup>) Aus diesem physikalischen Grunde müßten schnellwandernde Salze, wie KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Harnstoff, im Überschuß gegeben, schädlicher sein als solche mit kleinerer Diffusionsgeschwindigkeit, wie NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

- d) Die Aufnahme ist abhängig von der  $p_{\text{H}}$ -Zahl der Nährösung; so ist bekannt, daß  $\text{NH}_4^+$  aus Lösungen mit höherer  $p_{\text{H}}$ -Zahl schneller als aus solchen mit niedriger aufgenommen wird. Die Regel, daß hohe  $p_{\text{H}}$ -Zahl die Aufnahme von Kationen, niedere  $p_{\text{H}}$ -Zahl die von Anionen begünstigt, steht durchaus im Einklang mit den Folgerungen, die sich aus der Gegendiffusion ergeben.
- e) Ammoniumnitrat muß sich je nach der  $p_{\text{H}}$ -Zahl der Nährösung pflanzenphysiologisch sauer bis basisch verhalten können. Allerdings wird der Punkt, wo es sich neutral verhält, hauptsächlich davon abhängig sein, wie schnell die betreffende Pflanze  $\text{NH}_4^+$  bzw.  $\text{NO}_3^-$ -Ionen zu assimilieren vermag.
- f) Aber auch ein großer Teil dessen, was pflanzenphysiologisch als antagonistische Wirkung der verschiedenen Ionengattungen aufeinander bei der Aufnahme durch Pflanzen angesehen wird, kann durch die geschilderten und durch Versuche erwiesenen Einwirkungen der Beeinflussung der Diffusion durch Zufügen anderer Ionen, oder durch Gegendiffusion oder durch die Mitwirkung der Assimilation gedeutet werden.
3. a)  $\text{CO}_2$  ist in der Bodenluft in wesentlich höherer Konzentration als in der Atmosphäre. Eine Diffusion durch die Pflanzensaft von den Wurzeln aus nach den Blättern als freies  $\text{CO}_2$  wird durch dessen geringe Löslichkeit beschränkt.
- b) Eine Wanderung als Bicarbonat-Ion in die Pflanze hinein kommt so lange in nennenswertem Umfange kaum in Frage, als die Wurzeln Säuren abscheiden.
4. a) Die Zusammensetzung der Pflanzensaften  $\text{K} + \text{Na} + \text{Mg} + \text{Ca} > \text{Cl} + \text{SO}_4 + \text{PO}_4$  ist ein Ergebnis der Assimilation, vorzugsweise des Stickstoffs, und steht im Einklang mit dem, was man aus so beeinflußten Gegendiffusionsprozessen erwarten kann. Die Assimilation des Stickstoffs ist als das treibende und regelnde Moment der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen zu betrachten.
- b) Als Kennzeichnung eines Düngesalzes, ob es sich pflanzenphysiologisch sauer oder alkalisch im herkömmlichen Sinne verhält, ergibt sich aus diesen Betrachtungen: Pflanzenphysiologisch sauer sind Düngestoffe, deren Kation, alkalisch die, deren Anion assimiliert wird.
- c) Aus der Zusammensetzung der ganzen Pflanzen kann man als grobe Regel ableiten, daß  $(\text{K} + \text{Na} + \text{Mg} + \text{Ca}) - (\text{Cl} + \text{PO}_4 + \text{SO}_4) > \frac{1}{2} \text{N}$ , d. h. je assimiliertes, praktisch daher auch je gegebenes Äquivalent Stickstoffdünger, gleichgültig ob in Form von Ammoniak oder Nitrat, wird die Zusammensetzung der Asche um ein halbes Äquivalent basischer.

5.

Für die Beurteilung, ob ein Dünger im Sinne *Kappens* bodenverschleternd, -erhaltend oder -verbessernd ist, folgt, daß z. B. bei Gaben von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht ein, sondern anderthalb Äquivalente Basen erforderlich sind, und daß  $\text{KNO}_3$  nicht ein, sondern nur ein halbes Äquivalent Base dem Boden zur Verfügung stellt. Daraus ergibt sich, daß man den Basenverbrauch bisher unterschätzt hat, und eine Regel über die Zusammensetzung bodenerhaltender Dünger.

Das Heranziehen von Gegendiffusion und Assimilation einzelner Ionenarten macht für die Nährstoffaufnahme durch die Pflanze die Annahme ganz spezifischer, aktiver Eigenschaften der Membranen und der damit verknüpften Frage nach der Quelle der hierzu erforderlichen Energie weitgehend entbehrlich. Denn die Annahme, daß Membranen nur eine Ionenart durchlassen, erfordert die Bildung neuer entgegengesetzt geladener Ionen aus dem Wasser, auf der einen Seite der Membran von  $\text{H}^-$  auf der anderen von  $\text{OH}^-$ -Ionen, um die Elektroneutralität zu wahren. Die Spaltung des Wassers erfordert je Mol den hohen Betrag von 13,7 kcal. Sieht man sich aber das Schema  $\text{K}^+ \text{OH}^- \text{H}^+ \text{Cl}^-$  an, so findet man, daß das Ergebnis dem einer einfachen Gegendiffusion entspricht.

Wenn auch im vorangehenden versucht worden ist, möglichst weitgehend mit den rein physikalisch-chemischen Folgerungen aus den Diffusionsphänomenen auszukommen, um die Verhältnisse der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen zu erklären, so wird damit nicht verneint, daß es noch manche Prozesse zwischen Zelle und Zelle gibt, bei denen spezifische Membranen die Vorgänge mitbestimmen, Prozesse die man zu den physiologischen zählen muß.

Aber auch rein physikalisch-chemisch geben die einfachen Versuche über die Gegendiffusion interessante Einblicke in die Verhältnisse der Diffusion verschiedener gelöster Körper und erweisen sich zugleich als ein experimenteller Beweis für die Existenz freier, unabhängiger diffundierender, nur durch die Fessel der Elektroneutralität aneinandergekoppelter Ionen. [A. 10.]

## Über den Einfluß der Ernährung auf den Carotin- und Ascorbinsäuregehalt verschiedener Gemüse- und Futterpflanzen

Von Dr. C. PFAFF und Dr. G. PFÜTZER

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof

Eingeg. 28. Dezember 1936

In unseren früheren Arbeiten<sup>1)</sup> fanden wir nach chemischen Bestimmungsmethoden bemerkenswert hohe Gehalte der untersuchten Pflanzen an Carotin, dem Provitamin A, wenn diese unter günstigen Ernährungsbedingungen standen, insbes. reiche Stickstoffgaben erhalten hatten. Der Vitamin-C-Gehalt wurde durch die Düngung im Vergleich zu den Carotinwerten nur wenig verändert. Infolge starker Pflanzenenertragssteigerung erhielten wir sehr be-

deutende Erhöhungen der geernteten Vitaminmengen pro Flächeneinheit.

Wir wollen im folgenden über die Fortsetzung dieser Arbeiten berichten.

### Methodisches.

Das Carotin bestimmten wir nach Kuhn u. Brockmann<sup>2)</sup> wie folgt:

Etwa 2 g der frischen, zerkleinerten, durch den Fleischwolf getriebenen Pflanzensubstanz werden mit Methanol und Benzin

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 48, 581 [1935]; Umschau Wiss. Techn. 89, 917 [1935].

<sup>2)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 206, 41 [1932].