

der Wasserstoff der Imidgruppe, sondern das direct mit Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe substituirt wird, so hoffe ich, nach dem von den HH. V. Meyer und Züblin beim Acetessigester eingeschlagenen Verfahren, auch den Nitrosomalonsäureester zu erhalten.

**198. M. Schmoeger:** Zur Frage über die Möglichkeit, der Chlorophyll führenden, weder als saprophytisch noch als parasitisch bekannten Pflanze durch Darbietung von organischer Substanz die Kohlensäure der Luft entbehrlich zu machen.

(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Berichte IX, 1395 hat Hr. A. Stutzer eine kurze Mittheilung, Landw. Versuchsst. XXI, 93, eine ausführliche Abhandlung „Ueber Beziehungen zwischen der chemischen Constitution gewisser organischer Verbindungen und ihrer physiologischen Bedeutung für die Pflanze“ veröffentlicht. Er beschreibt darin Versuche, bei denen er chlorophyllgrünen Pflanzen und Pilzen organische Substanzen darbot und dabei Zunahmen der Trockensubstanz des Pflanzenleibes erzielen konnte. Erstere Versuche, bei denen die atmosphärische Kohlensäure ausgeschlossen war, würden beweisen, dass nicht nur die vegetabilische Zelle, sondern auch hochorganisirte Pflanzen, die uns weder als Parasiten noch als Saprophyten bekannt sind, ihren Pflanzenleib aus ihren Wurzeln dargebotener, organischer Substanz aufbauen können.

Stutzer stellte zu diesen Versuchen künstliche Böden her, indem er oxalsauren Kalk oder weinsauren Kalk oder bernsteinsaures Eisen und Sand (zuweilen auch Bimsstein) mit Nobbe'scher Nährlösung zu einem Brei anrührt und in diesen Boden Pflanzen (meist Rapspflanzen) bringt. Die Gefässe mit den jungen Pflänzchen kommen unter tubulirte Glasglocken, die mit der äusseren Atmosphäre nur mittels zweier Kaliröhren communiciren. Bei der einen Hälfte der Versuche kommt ein Gefäss mit concentrirter Natronlauge mit unter die Glocken, bei der anderen Hälfte wird nur die Luft in den Glocken beim Ansetzen des Versuches durch kohlenstofffreie Luft ersetzt. Bei den Versuchen, wo sich keine Natronlauge unter den Glocken befand, wurden immer beträchtliche Trockensubstanzzunahmen erzielt, dort, wo diese anwesend war, geringere, bei Anwendung von oxalsaurem Kalk gar keine Zunahme. Die Trockensubstanzzunahmen bei den Versuchen mit weinsaurem Kalk bei Gegenwart von Natronlauge sind ungefähr halb so gross, als die Zunahmen bei Abwesenheit derselben.

Er folgert aus den Versuchen mit weinsaurem und oxalsaurem Kalk: „Die Carboxylgruppen der Oxalsäure und Weinsäure können indirect durch vorherige Oxydation, die alkoholischen Gruppen der

Weinsäure dagegen direct zur Stoffbildung der chlorophyllhaltigen, beleuchteten Pflanze verwendet werden.“ Die Oxydation soll dabei durch die chlorophyllhaltige Pflanze selbst bewirkt werden.

Ich habe im Laufe des vergangenen Sommers die betreffenden Versuche mit weinsaurem und oxalsaurem Kalk wiederholt und bin dabei zu dem Resultate gekommen, dass diese Versuche Stutzer's keineswegs beweisend sind.<sup>1)</sup> Ich gebe hier eine kurze Mittheilung über den Verlauf der Versuche, eine ausführlichere Beschreibung wird demnächst in einer anderen Zeitschrift erfolgen.

Ich hielt mich im Ganzen an Stutzer's Vorschriften. Das unter je eine Glocke kommende Nährgemisch bestand etwa aus 60 g abgetropftem weinsauren oder oxalsauren Kalk und 60 g mit Salzsäure extrahirtem und geglühten Sand. Bei einigen Versuchen wurde der Sand durch eine angemessene Menge gröblich gestossenen Bimsstein ersetzt. Zum Absorbiren der Kohlensäure in den Glocken wendete ich concentrirte Kalilauge (1:5) an, welche in je 2 Bechergläschen in die betreffenden Glocken kam. Als Versuchspflänzchen kamen in jede Glocke je 10 etwa 14 Tage alte Rapsplänzchen (*Brassica Napus oleifera*). Ich bestimmte stets die organische Trockensubstanz, indem ich die Asche von der Gesammttrockensubstanz in Abzug brachte.

Wenn ich kurz das Resultat der Versuche zusammenfasse, so ist es dies: Die Pflänzchen, bei denen sich keine Kalilauge unter den Glocken befand, gediehen immer sehr gut und ergaben zuweilen mehrere hundert Procent organische Trockensubstanzzunahmen (bis 0.15 g). Dies stimmt also mit Stutzer's Versuchen überein. Befand sich Kalilauge unter den Glocken, so hielten sich die Pflänzchen länger, als die, welche unter denselben Verhältnissen in blossem Sand mit mineralischer Nährlösung standen. Wesentliche organische Trockensubstanzzunahmen konnte ich aber nur bei einem Versuche mit oxalsaurem Kalk verzeichnen (0.03 g).

Hr. Stutzer hat nach seiner Beschreibung mit oxalsaurem Kalk schlechtere, mit weinsaurem Kalk wohl etwas bessere Resultate erhalten als ich. Immerhin sind die Trockensubstanzzunahmen, die er bekommen hat, gering; nämlich<sup>2)</sup> bei No. 1 0.025 g und bei No. 2 0.020 g (mit bernsteinsaurem Eisen waren die Zunahmen noch geringer). Wäre

<sup>1)</sup> Hr. Stutzer erwähnt ausserdem noch kurz eines Versuches mit Glycerin, bei welchem er Trockensubstanzzunahmen erhalten hat. Die Lösung wurde, um Pilzbildung zu verhüten, häufiger erneuert.

Es dürfte auch hier wohl erst zu beweisen sein, dass die Pflanzen wirklich in kohlenstoffreicher Atmosphäre standen. Auch was die Gasexhalation, bewirkt durch grüne Pflanzentheile, welche in organische Säuren haltiges Wasser getaucht sind, anbelangt, so kann ich über ihre Beweiskraft nicht urtheilen. A. Mayer hat übrigens (Landw. Versuchsst. XXI, 840) ähnliche Versuche angestellt, jedoch mit zweifelhaftem Resultate.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchsst. XXI, 111.

die Aschebestimmung ausgeführt worden, so wären diese Zunahmen wohl noch um einen guten Theil zusammengeschmolzen, da die Wurzeln nur schwer vollständig von anhaftendem Boden zu befreien sind.

Die ganze Methode scheint mir jedoch unzulässig, da die angewendeten Nährgemische höchst intensive Kohlensäurequellen repräsentiren. Dass weinsaurer Kalk, unter mineralische Nährsalze haltiges Wasser hingestellt, leicht in Kalksalze fetter Säuren, kohlensauren Kalk und frei werdende Kohlensäure (eventuell auch Wasserstoff) umgewandelt wird, ist bekannt.

Pasteur <sup>1)</sup> wies nach, dass diese Umwandlung von Organismen abhängig, also eine Gährung ist.

Was die Gährungsfähigkeit von oxalsaurem Kalk anbelangt, so konnte ich in der Literatur nur eine hierher gehörige Angabe von Béchamp <sup>2)</sup> finden. Der oxalsaure Kalk unterliegt jedoch in der That leicht einer durch Bacterien verursachten Oxydation. Mit mineralischer Nährlösung angefeuchteter, oxalsaurer Kalk, an die Luft gestellt, verwandelt sich mit grosser Energie in kohlensauren Kalk, sobald das Einschleichen von niederen Organismen nicht verhindert ist. Ich rührte z. B. in einer Schale 20 g feuchten, oxalsauren Kalk und 10 g Sand (dieser kann auch wegbleiben) mit Knop'scher Nährlösung zu einem Brei an und lies dies Gemisch bei einer Temperatur von etwa 18° C. unter einer Glocke 20 Tage lang stehen. Das geerntete Gemisch wurde getrocknet und wog 15 g. 2 g enthielten 0.0697 Kohlensäure, das ganze Gemisch enthielt also 0.523 Kohlensäure und muss, wenn die Oxydation nach unten stehender Formel verläuft, die gleiche Quantität Kohlensäure ausgeathmet haben.

Bei einem analogen Versuche mit weinsaurem Kalk bestand das Gemisch aus 10 g feuchtem, weinsauren Kalk und 10 g Sand. Das geerntete, getrocknete Gemisch wog 17 g.

5 g enthielten 0.0100 Kohlensäure, das ganze Gemisch also 0.034 Kohlensäure.

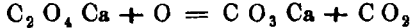
Da aus einem Molekül weinsauren Kalk, wenn er bis zu kohlensaurem Kalk oxydirt wird, 1 Molekül kohlensaurer Kalk und 3 Moleküle freie Kohlensäure entstehen, so hat dies Gemisch wahrscheinlich 0.102 Kohlensäure exhalirt.

Löst man auf dem Objectträger in einer kleinen Probe die Kalksalze in Salzsäure, so kann man unter dem Mikroskope zahlreiche Bacterien wahrnehmen, die namentlich auf Zusatz von Jod deutlich unterscheidbar werden. Dieselben haben Aehnlichkeit mit *Bacterium Termo*.

<sup>1)</sup> Compt. rend. LVI, 416.

<sup>2)</sup> Compt. rend. LXX, 999. Bei Anwendung eines eigenthümlichen, von ihm *Microzyma* genannten Fermentes wurde der oxalsaure Kalk in ameisen-sauren Kalk und Kohlensäure zerlegt.

Es schien mir noch von Interesse nachzuweisen, dass die Oxydation des oxalsauren Kalkes zu kohlenausem Kalk und Kohlensäure



wirklich durch die Thätigkeit von Organismen bedingt ist. Ich brachte in 2 Fläschchen je ein mit Knop'scher Nährlösung zu einem Brei angerührtes Gemisch von 20 g abgetropftem oxalsauren Kalk und 10 g Sand. Der Inhalt der Fläschchen wurde auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt und dann diese rasch mit bei 120° getrockneter Watte verstopft. Zwei andere Fläschchen wurden ganz ebenso beschickt und verstopft, nur wurden sie nicht zum Kochen erhitzt. Die Knop'sche Lösung war bakterienhaltig.

Die Fläschchen wurden zuweilen vorsichtig umgeschwenkt, im Uebrigen bei einer Temperatur von etwa 18° sich selbst überlassen. Nach 20 Tagen wurden 2 correspondirende Fläschchen geöffnet. Der getrocknete Inhalt eines jeden Fläschchens wog 15 g. 5 g aus dem Fläschchen mit gekochtem Inhalte gaben bei der Kohlensäurebestimmung keine Gewichtszunahme am Kaliapparat, 3 g des Fläschchens mit nicht gekochtem Inhalt ergaben 0.0468 Kohlensäure.

Die beiden noch unversehrten Fläschchen wurden nach 34 Tagen entleert. 5 g vom gekochten Inhalt ergaben keine Kohlensäure, 3 g aus dem anderen Fläschchen enthielten 0.0535 Kohlensäure. <sup>1)</sup>

Dass die Umwandlung des oxalsauren Kalkes zum Mindesten annähernd nach obiger Gleichung verläuft, dürfte aus weiter unten erwähnten Versuchen folgen. Ameisensäure oder eine andere fette Säure konnte ich im gebrauchten Nährgemische nicht (wenigstens nicht mit Sicherheit) nachweisen.

Untersucht man die zu den Vegetationsversuchen gedient habenden künstlichen Böden unter dem Mikroskope, so findet man diese namentlich auf der Oberfläche massenhaft mit Bacterien und pilzsporenartigen Körpern durchsetzt. Die obere Schicht der Vegetationsgemische, wo wenig oder gar keine Wurzeln hinkommen, ist es auch vorzüglich, welche mit Säuren braust, die Gemische sind schliesslich mit einer förmlichen Schicht von kohlenausem Kalk bedeckt. In den Nährgemischen mit weinsaurem Kalk konnte ich durch Auskochen mit Wasser, Einengen und Destilliren nach Zusatz von Schwefelsäure das bei der Gährung des weinsauren Kalkes auftretende Zwischenprodukt nachweisen. <sup>2)</sup> Das Destillat, mit Soda neutralisirt und zur Trockne

<sup>1)</sup> Ob die Bacterien ihren Leib auch aus der Oxalsäure aufbauen, diese Frage wage ich nicht mit Entschiedenheit zu bejahen, da es sich dabei wohl um so geringe absolute Gewichte handelt, dass schon die geringste Verunreinigung, als atmosphärischer Staub u. s. w., in Betracht kommt.

<sup>2)</sup> Annalen der Chem. u. Pharm. 38, 299 wies Nöllner zuerst nach, dass weinsaurer Kalk bei der Gährung (eine oder mehrere) Säuren aus der Fettsäurereihe liefert.

verdampft, gab einen geringen, zerfliesslichen Rückstand, welcher die Alkarsinreaction zeigte.

Dass so zunächst die Versuche ohne Gegenwart eines Kohlensäureabsorbirenden Mittels ganz und gar Nichts sagend werden, liegt auf der Hand. Aber auch bei den Versuchen, wo solches vorhanden war, ist es nur natürlich, wenn von dem constanten Kohlensäurestrom, der nothwendig bei den Pflänzchen vorbeistreichen muss, um in die Kalilauge zu gelangen, von der Pflanze mehr aufgenommen wird, als sie während der Nacht wieder verathmet. Jedenfalls wird die Pflanze hier ihr Löben länger fristen können, als wenn diese Kohlensäurequelle fehlt. Die Unterschiede zwischen den Resultaten meiner und Stutzer's Versuche lassen sich, meine ich, ungezwungen dadurch erklären, dass durch irgend welche zufällige Umstände das eine Mal eine kräftigere Thätigkeit von niederen Organismen zu verzeichnen war, als das andere Mal.

Um einen Einblick in die bei den angestellten Vegetationsversuchen in Betracht zu ziehenden Mengen Kohlensäure zu bekommen, habe ich bei einer Versuchsreihe sowohl die bei der Unterbrechung vorhandene gebundene Kohlensäure in den Nährgemischen, als auch die von der Kalilauge während des Versuches absorbirte Kohlensäure bestimmt.

Bei No. 1 bestand das Nährgemisch aus oxalsaurem Kalk und Sand. In dem Gemisch waren: 0.36 g Kohlensäure. Von der Kalilauge waren aufgenommen worden: 0.34 g Kohlensäure.

No. 2 bekam oxalsauren Kalk und Bimsstein. In dem Gemisch waren: 1.52 g Kohlensäure. Von der Kalilauge waren aufgenommen: 1.48 g Kohlensäure.

No. 3 bekam weinsauren Kalk und Sand. In dem Gemisch waren: 0.16 g Kohlensäure. Von der Lauge waren aufgenommen: 0.48 g Kohlensäure.

No. 4 bekam weinsauren Kalk und Bimsstein. In dem Gemisch waren: 0.20 g Kohlensäure. Von der Lauge waren aufgenommen: 0.51 g Kohlensäure.

Bei 2 und 4 war kein Flüssigkeitsspiegel über dem Nährgemische erhalten worden, bei No. 1 und 3 war dies geschehen. Die Pflänzchen von No. 2 zeichneten sich sehr vortheilhaft vor denen der anderen Nummern aus und ergaben eine geringe (0.005 g) organische Trockensubstanzzunahme<sup>1)</sup>. Bei einem anderen, analogen Versuch erhielt ich eine bedeutendere Zunahme (0.03 g).

Davon, dass die ursprünglichen Kalksalze, der Sand und der Bimsstein keine Gewichtszunahme am Kaliapparat ergaben, habe ich

<sup>1)</sup> Diese war wahrscheinlich so gering aus Gründen, auf die ich hier nicht näher eingehen kann. Ueberhaupt muss ich in Betreff ausführlicherer Beschreibung auf die in einem anderen Journal erfolgen sollende, ausführlichere Mittheilung verweisen.

mich natürlich zuvor überzeugt. Der ursprüngliche Kohlensäuregehalt der Kalilauge ist bestimmt und in Abrechnung gebracht worden. Auch dass die Kalilauge, wenn sich die Pflänzchen nur in Sand befinden, keine bedeutende Kohlensäurezunahme erfährt (es waren nur wenige Centigramme), wies ich nach.

Die Mengen der von der Kalilauge absorbirten Kohlensäure stimmen ziemlich mit denen aus der Kohlensäure der Nährgemische berechneten überein.

Die Vegetationsversuche, wenn sie entscheidend werden sollen, müssen jedenfalls dahin abgeändert werden, dass der obere Theil der Pflanze von der Wurzel abgeschlossen wird. Eine diese Bedingung erfüllende Versuchsreihe mit 4 Rapspflanzen habe ich angestellt, ohne dass das Resultat mit einiger Entschiedenheit für die Richtigkeit von Stutzer's Folgerungen spräche. Diesen einen Versuch, der ausserdem zu ungünstiger Jahreszeit angestellt wurde, sehe ich jedoch nicht als endgültigen (negativen) Beweis an.

Ich hatte die Absicht, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen und namentlich auch als saprophytisch bekannte Phanerogamen (ich hatte *Neottia nidus avis* in Aussicht genommen) als Versuchsobjecte zu benutzen. Durch eingetretene Umstände bin ich leider daran verhindert.

Agriculturchemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

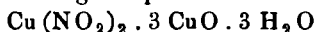
### 199. B. van der Meulen: Ein neues Kupfernitrit.

(Eingegangen am 23. April; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

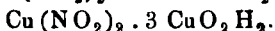
Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Kupferoxyd habe ich ein krystallinisches, basisches Kupfernitrit erhalten, das, so viel ich weiss, bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist. Bei der Analyse wurde gefunden:

	I.	II.	Berechnet
CuO	71.25 pCt.	71.46 pCt.	70.96 pCt.
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.80 -	16.90 -	16.98 -
H <sub>2</sub> O	11.95 -	11.64 -	12.04 - .

Seine Zusammensetzung entspricht also der Formel



oder



Das Kupferoxyd wurde durch gelindes Glühen des Salzes, die salpetrige Säure durch Titriren mit Chamäleonlösung, deren Gehalt mit reinem Silbernitrit festgestellt war, bestimmt; das Wasser wurde aus dem Glühverlust nach Abzug der salpetrigen Säure berechnet.

Man erhält diese Verbindung am besten durch Mischen von Lösungen äquivalenter Mengen Kaliumnitrit und Kupfersulfat und