

Mittheilungen.

106. B. E. Dietzell: Ueber die Entbindung von freiem Stickstoff bei der Fäulniss.

[Mittheilung aus dem landwirthschaftl. Laboratorium in Augsburg.]
(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Schon früher haben eine Anzahl Forscher wahrgenommen, dass der Stickstoff beim Faulen stickstoffhaltiger Stoffe aus dem gebundenen in den freien Zustand übergeht: J. M. Reizet beim gährenden Stallmist, Lawes, Gilbert und Pugh beim Faulen von Getreidekörnern, J. König bei Knochenmehl und Fleisch. Dem gegenüber begegnet man in der einschläglichen Literatur mehrfach der Angabe, Hüfner habe die Unrichtigkeit dieser Beobachtung dargethan. Bei den diesbezüglichen Versuchen Hüfner's wirkten indess lediglich Fibrin, Wasser und Sauerstoff auf einander ein, während die Einmischung etwaiger Lebensprocesse niederer Organismen auf's Gründlichste vermieden wurde¹⁾. Fäulniss ohne lebende Organismen ist aber nach den Untersuchungen von Schwann und Helmholtz eine *contradictio in adjecto* und daher vermag diese Arbeit über Vorgänge des Fäulnissprocesses einen Aufschluss nicht zu geben. Auch ich war veranlasst über die Frage einer Ausscheidung von freiem Stickstoff bei der Fäulniss einige Versuche auszuführen, über die ich mir im Nachstehenden eine kurze Mittheilung mit dem Bemerken gestatte, dass eine ausführliche Darlegung dieser Versuche in der Zeitschrift des landwirthschaftlichen Vereins für Bayern bevorsteht.

Nachdem die betreffenden Substanzen auf den für die richtige Probeentnahme erforderlichen Feinheitegrad gebracht waren, wurden beim Versuch I 2687.8 g getrocknetes Blut mit 1274.5 g Kuhharn in einer circa 12 L fassenden Flasche auf's Sorgfältigste gemischt, die Mittelprobe genommen und das Gewicht der nach der Probeentnahme verbleibenden Versuchssubstanz (3822.3 g) ermittelt. Die Flasche wurde mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen, durch den zwei gut schliessende Röhren gingen, von denen die eine bis auf den Boden des Gefässes reichte, während die andere unter dem Stopfen endigte. Letztere stand in Verbindung mit einem Knop-Arendt'schen Stickstoffapparat, der titrirte Schwefelsäure enthielt. Die bis auf den Boden reichende Röhre war ausserhalb der Flasche ebenfalls mit einem Apparat verbunden, der Schwefelsäure enthielt, um aus der in die Flasche nachfliessenden atmosphärischen Luft einen etwaigen Ammoniakgehalt zu entfernen. Der so hergestellte und gefüllte Apparat blieb dann ein Jahr lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, während welcher Zeit mehrmals Luft durch ihn geleitet wurde. Dann

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie 13, 295.

wurde wieder das Gewicht der Versuchssubstanz bestimmt und in gehöriger Weise die Mittelprobe genommen.

Beim Versuch II wurden 3808.0 g Versuchssubstanz, entstammend einer Mischung von 1727.2 g Blut, 797,9 g Kuhharn, und 1445 g Gyps in derselben Weise behandelt.

Zum Versuch III wurden 5437.0 g Substanz, aus einer Mischung von 3694.3 g trockenem Boden, 1695 g Wasser, und 400.5 g Blut verwandt.

Beim Versuch IV wurden 5944.5 g Substanz angewandt, nach der Probeentnahme erhalten aus 2051.5 g Blut, 1829 g kohlen sauren Kalk 2356.5 g Kuhharn. Von den Mittelproben wurden gewisse Quantitäten abgewogen, mit Oxalsäure im Ueberschuss versetzt und getrocknet. Die lufttrockene Substanz wurde gewogen, gemahlen, und von derselben die für die Stickstoff- und Ammoniakbestimmungen erforderlichen Quantitäten abgewogen. Der Stickstoff wurde durch Verbrennen mit Natronkalk, das Ammoniak durch Destillation mit Magnesiumoxyd bestimmt. Salpetersäure oder salpetrige Säure konnte beim Abschluss der Versuche in keiner Substanz nachgewiesen werden.

Das Resultat dieser Versuche war, dass beim Versuch I 5.04 pCt. des in organischer Form vorhanden gewesenen Stickstoffs entbunden worden war. Beim Versuch II 17.07 pCt.; beim Versuch III 9.90 pCt.; beim Versuch IV 8.97 pCt.

Geht nun der gebundene Stickstoff bei der Fäulniss in der That als freier Stickstoff verloren oder verflüchtigen sich stickstoffhaltige Verbindungen, die mir unbekannt sind? Um diese Frage zu entscheiden, habe ich, nachdem die Versuchsflaschen wieder Monate lang gestanden hatten, die in ihnen enthaltenen Gase durch verdünnte Schwefelsäure, dann über glühenden Natronkalk und titrirte Schwefelsäure geleitet. Ich habe auch einen neuen Versuch (Blut und Kuhharn) in den Gang gebracht und die aus ihm sich entwickelnden Gase in eben beschriebener Weise tagelang entweichen lassen. In allen Fällen blieb die zuletzt vorgelegte Schwefelsäure unverändert.

Nachdem durch die vorerwähnten Versuche und Untersuchungen eine Elimination des Stickstoffs bei der Fäulniss dargethan war, suchte ich die Processe kennen zu lernen, mit welchen dieser Vorgang verbunden ist. Es wurde daher ein neuer Versuch mit getrocknetem Blut und Kuhharn angestellt (Mengenverhältniss, Versuchsflasche und Behandlung wie bei Versuch I) und nach Verlauf von 2 Monaten in der Versuchssubstanz primäre Amine, Leucin und freie salpetrige Säure nachgewiesen.

Während primäre Amine, Leucin als regelmässige Fäulnissprodukte der Eiweisskörper schon seit langer Zeit bekannt sind, und auch Nitrite schon mehrfach bei der Fäulniss wahrgenommen wurden,

scheint mir das hierbezügliche Auftreten freier salpetriger Säure eine neue Beobachtung zu sein. Bei der Einwirkung von Bacterien auf Traubenzucker und Kalium- oder Natriumnitrat hat allerdings bereits E. Meusel freie salpetrige Säure nachgewiesen¹⁾.

Bei den hier in Rede stehenden Fäulnißversuchen ist das Auftreten freier salpetriger Säure auf einige im Nachfolgenden erörterte chemische Prozesse zurückzuführen.

Aus den Nitriten wird selbst durch sehr verdünnte Essigsäure die Säure in Freiheit gesetzt. So bringt z. B. ein Wasser, das nur 0.03 pCt. Essigsäure enthält, in einer mit Jodzinkstärkelösung versetzten, wässrigen Lösung von Kaliumnitrit nach kurzer Zeit starke Blaufärbung hervor. Die Controlprobe blieb auch nach tagelangem Stehen farblos. Flüchtige Fettsäuren aber bilden einen Hauptbestandtheil der Produkte, in welche die Eiweisskörper des Blutes bei der Fäulniß gespalten werden (vergl. Alexander Müller, Journ. für prakt. Chem. Bd. 70, S. 65), und es darf daher in ihnen so lange wie die saure Reaction in der faulenden Masse vorherrscht²⁾, die unmittelbare Veranlassung zum Freiwerden der salpetrigen Säure gesehen werden.

Ein anderer Process, der das Austreten der Säure aus den salpetrigsauren Salzen verursacht, ist aus folgenden Versuchen ersichtlich:

I. 10 g Calciumcarbonat, 0.2 g Kaliumnitrat und 5 ccm destillirtes Wasser wurden durchmischt. Brachte man in diese Masse Jodzinkstärkepapiert, so trat am oberen, aus der Masse hervorragenden Ende des Papiers starke Blaufärbung nach einiger Zeit ein. Dasselbe war der Fall, wenn der Zusatz auf 30 oder 40 ccm erhöht wurde. Zur Controlle wurden 10 g Calciumcarbonat mit 5 ccm Wasser angefeuchtet und mit Jodzinkstärkepapiert geprüft. Die Reaction trat nicht ein. Auch das Kaliumnitrit war frei von freier Säure.

Hierauf wurde Calciumnitrit dargestellt. Eine Lösung von Kaliumnitrit wurde mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit kochendem behandelt und wieder abfiltrirt. Aus dem erkaltenden Filtrat krystallisirt das salpetrigsaure Silber in Form von gelben Nadeln aus. Dasselbe wurde in heissem Wasser gelöst, mit Chlorcalcium gefällt und das entstandene Chlorsilber abfiltrirt.

Das Filtrat diente zu folgenden Versuchen:

II. In einen Theil desselben wurde nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung Kohlensäure eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde sehr bald

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1653.

²⁾ Die Reaction der Versuchsmischung war in den ersteren Wochen eine saure, in den letzteren alkalisch.

blau gefärbt. Zur Controle wurde ein anderer Theil der Calciumnitritlösung mit Jodzinkstärkelösung versetzt. Eine Reaction trat selbst nach tagelangem Stehen nicht ein.

III. Calciumnitritlösung wurde mit einer wässerigen, klaren Lösung von Calciumcarbonat vermischt, Jodzinkstärkelösung zugesetzt und Kohlensäure eingeleitet. Auch hier trat keine Reaction ein.

IV. Liess man aber einen Theil der unter III. aufgeführten Mischung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so trat die für freie salpetrige Säure charakteristische Reaction auf.

Nach diesen Versuchen verhält sich das Calciumnitrit der Kohlensäure gegenüber wie folgt: Das Calciumnitrit wird durch Kohlensäure zersetzt. Ist neben Calciumnitrit Calciumcarbonat in Lösung, so wird die salpetrige Säure nicht frei. Beim Verdunsten dieser Lösung findet dies indess unter Abscheidung von Calciumcarbonat statt.

Beim Versuch I. hatte eine Wechselwirkung zwischen Kaliumnitrit und Calciumcarbonat stattgefunden und das entstandene Calciumnitrit war dann durch die Kohlensäure der Atmosphäre zersetzt worden.

Mit dem Nachweis freier, salpetriger Säure, Leucins und primärer Amine ist auch der Uebergang von gebundenem Stickstoff in die elementare Form bei diesen Fäulnisversuchen aufgeklärt.

Das Leucin geht mit der salpetrigen Säure unter Wasserabspaltung in Leucinsäure über, während der Stickstoff sich paarweise aneinander lagert und als Molekül ausfällt, eine Zersetzung, die so glatt verläuft, dass dieselbe zur Bestimmung des Leucinstickstoffs benutzt wird¹⁾.

Bei der Einwirkung salpetriger Säure auf primäre Amine wird Stickstoff frei²⁾, und nach E. Kern³⁾ und E. Schulze werden Ammoniaksalze schon in der Kälte durch salpetrige Säure unter Austritt des Stickstoffs zum Theil zersetzt.

Auch werden die primären Amine noch dadurch eine Stickstoffelimination veranlassen, dass sie aus Ammoniumnitrat das Ammoniak austreiben und mit der salpetrigen Säure zerfallen. In der Verhinderung dieser Einwirkung und des Auftretens freier, salpetriger Säure liegt daher auch das Mittel, einem Stickstoffverlust bei der Fäulnis vorzubeugen.

Aus den vorerwähnten Versuchen mit Calciumcarbonat und Kaliumnitrit, sowie aus denen mit Calciumnitrit, Kohlendioxyd und Calcium-

¹⁾ R. Sachse, Landw. Versuchsstat. Bd. XVII, S. 327.

²⁾ A. W. Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LXXV, 363 ff. — V. Meyer und Fr. Forster, diese Berichte IX, 536. — V. Meyer, J. Barbieri und Fr. Forster, diese Berichte X, 130.

³⁾ Landw. Versuchsstat. Bd. XXIV, S. 368.

carbonat ergibt sich, dass überschüssiges Calciumcarbonat nur dann das Freiwerden der salpetrigen Säure durch Kohlendioxyd zu verhindern vermag, wenn es in Lösung vorhanden ist. Wie auf Calciumnitrit, so wird Kohlendioxyd auch auf die Nitrite aller der Metalle einwirken, die im Verhalten ihrer kohlen-sauren Verbindungen zum Wasser mit dem Calciumcarbonat übereinstimmen. Hieraus erklärt es sich, warum weder das Calciumcarbonat noch der Erdboden in den Fäulnisversuchen IV. und III. eine Entbindung von Stickstoff zu verhindern vermochten, und vollkommen im Einklang steht hiermit ein Versuchsergebnis, das J. König in seinem Kreislauf des Stickstoffs S. 15 anführt. Derselbe brachte Knochenmehl und Boden einmal sehr feucht mit 600 ccm Wasser, dann mehr trocken mit 300 ccm Wasser zusammen; der Versuch wies in der That im letzteren Falle einen Verlust an Stickstoff auf, im ersteren dagegen nicht.

In Gegenwart von Calciumcarbonatlösung kann weder eine Ammoniumnitritbildung stattfinden, noch vermögen freie, Nitrite zersetzende Fettsäuren aufzutreten.

Zur Vermeidung des beträchtlichen Stickstoffverlustes bei der Fäulnis dürfte es sich daher empfehlen, organische, stickstoffhaltige Düngemittel, wie getrocknetes Blut, Knochenmehl, Fischguano u. dergl. vor ihrer Verwendung in den Behältern, in welchen die flüssigen Exkremente der Haustiere aufgesammelt werden, unter Zusatz einer gehörigen Menge von Kalk bis zum Verschwinden der salpetrigen Säure faulen zu lassen.

107. G. Damm und L. Schreiner: Ueber Resorcinfarbstoffe.
(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung am 28. Februar von
Hrn. A. Pinner.)

Die grossen Aehnlichkeiten im Verhalten der Bernsteinsäure und Phtalsäure veranlassten uns auf den Vorschlag des Herrn Prof. v. Marse das Verhalten der Bernsteinsäure resp. ihres Anhydrites gegen die Phenole bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln zu studiren.

Trotz vielfach abgeänderter Versuche konnte ein dem Phenol-Phtalein homologer Körper nicht erhalten werden; es entstand stets eine schwarze Masse, aus der sich die Bernsteinsäure leicht wiedergewinnen liess. — Dagegen bildete sich nach mehrstündigem Schmelzen von Bernsteinsäure-Anhydrit mit Resorcin im Luftbad bei 140° ein dem Fluorescein sehr ähnlicher Körper. Weit leichter erhält man denselben, wenn man Schwefelsäure oder Chlorzink zur Schmelze setzt, und kann alsdann