

Experimentaluntersuchungen über die Frage nach dem Freiwerden von gasförmigem Stickstoff bei Fäulnissprocessen.

Von

Alex. Ehrenberg.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Tübingen.)

(Der Redaktion zugegangen am 3. September 1886.)

Hierzu Tafel III.

Bei der grossen Bedeutung, welche dem Stickstoff im Haushalte der Natur als Ernährungsstoff für den Pflanzen- und Thierkörper zukommt, kann es nicht Wunder nehmen, dass die Frage oft discutirt und experimentell geprüft worden ist, ob bei Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Materien der Stickstoff zum Theil in elementarer Gestalt abgeschieden werde und wie derartigen Verlusten vorgebeugt werden könne. Dass man den in elementarer Gestalt entweichenden Stickstoffantheil als Verlust aufzufassen habe, wurde bisher einem Zweifel nicht unterworfen, da die Untersuchungen verschiedener Physiologen ergeben hatten, dass der Stickstoff vom Pflanzen- und Thierkörper nur in Gestalt seiner Verbindungen, nicht aber im gasförmigen Zustande verarbeitet werde.

Gegentheilige Angaben, wie die von Cloëz und Gratiolet¹⁾ oder von G. Ville²⁾ — die sich darauf stützten, dass Pflanzen, welche in stickstofffreiem Boden ausgesät waren, bei späterer Untersuchung einen grösseren Stickstoffgehalt aufwiesen, als der des Samens betragen hatte —, sind

1) Compt. rend., vol. 31, p. 626.

2) Compt. rend., vol. 35, p. 464. — Compt. rend., vol. 38, p. 705.

durch die Untersuchungen von Boussingault¹⁾, Méné²⁾, sowie von Hartung und Gunning³⁾ als widerlegt zu betrachten.

Auch die Behauptung verschiedener Forscher, z. B. Jordin⁴⁾ und Hallier⁵⁾, dass Pilze den Stickstoff der Atmosphäre zu assimiliren vermöchten, sind durch die Arbeiten von Wolff⁶⁾ und Zimmermann⁷⁾ zurückgewiesen worden.

Dagegen begegnet man mehrfach der Angabe, dass Boden, welcher reich an organischer Substanz ist, die Fähigkeit besitzen soll, den Stickstoff der Atmosphäre zu binden und somit selbst stickstoffreicher zu werden. Diese Angabe steht im Widerspruch mit den Untersuchungsergebnissen anderer Forscher, welche fanden, dass Boden, welcher mit stickstoffreicher organischer Substanz — wie Blut, Harn etc. — gemengt war, Stickstoff in elementarer Gestalt abgibt.

Bereits früher behauptete P. Dehérain⁸⁾ auf Grund von ihm ausgeführter Experimente, dass die Humussubstanzen des Bodens den atmosphärischen Stickstoff aufzunehmen und in die gebundene Form überzuführen im Stande seien. Diese Resultate hat ferner P. Truchot⁹⁾ auf Grund eigener Untersuchungen bestätigt.

Dagegen war P. Schlösing¹⁰⁾ nicht im Stande, eine Stickstoffabnahme der über humösem Boden befindlichen Atmosphäre zu constatiren.

Versuche, welche J. König¹¹⁾ mit Moorerde, Torfkohle und Humussäure anstellte, führten ebenfalls zu dem Resultate,

1) Compt. rend., vol. 38, p. 717.

2) Compt. rend., vol. 32, p. 180.

3) Compt. rend., vol. 41, p. 942.

4) Compt. rend., vol. 55, p. 612.

5) Zeitschr. f. Parasitenkunde, Bd. I, S. 129.

6) Preuss. Annalen der Landwirthschaft, 1872. (XXIII); S. 191.

7) Oeconom. Fortschr., 1871, S. 235.

8) Compt. rend., vol. 73, p. 1352. — Compt. rend., vol. 76, p. 1490.

9) Compt. rend., vol. 81, p. 945.

10) Compt. rend., vol. 82, p. 1202.

11) Kreislauf des Stickstoffs und seine Bedeutung für die Landwirtschaft. Münster 1878, S. 10.

dass eine Stickstoffaufnahme durch diese Substanzen nicht stattgefunden hatte.

Berthelot¹⁾ hinwiederum fand neuerdings, dass thonige Bodenarten, welche er in Porcellantöpfen im Freien unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgestellt hatte, mit der Zeit an Stickstoffgehalt zunahmen und dass dieser in keinem Verhältniss zu der durch Regenwasser und Atmosphäre übermittelten Salpetersäure- und Ammoniakzufuhr stehe. Er fand dann, dass die Ursache für diese Zunahme in der Gegenwart von Mikroorganismen zu suchen sei, welche den Stickstoff der Atmosphäre in die gebundene Form überzuführen vermöchten. Als Berthelot den Boden vorher sterilisirte, war eine Stickstoffzunahme nicht mehr zu constatiren. Wir sehen also hier den Mikroorganismen im Boden die Fähigkeit zugesprochen, den Stickstoff der Atmosphäre in die gebundene Form überzuführen. Die Fähigkeit, den entgegengesetzten Process einzuleiten — nämlich den Stickstoff aus seinen Verbindungen in den gasförmigen Zustand überzuführen —, ist den Mikroorganismen bereits von vielen Forschern zugeschrieben worden. Auf den regen Antheil, den die Mikroorganismen bei Veränderungen und Zersetzungen des Bodens nehmen, ist besonders von E. Wollny²⁾ mit Recht aufmerksam gemacht worden.

Die Mitwirkung von Mikroorganismen bei der Nitrification von Ammensalzen im Boden (und in Nährflüssigkeiten) ist bereits von Schlösing und Müntz³⁾ nachgewiesen worden.

Nach E. Meusel⁴⁾ bilden sich aus salpetersauren Salzen bei der Fäulniss (in Schleusenwasser etc.) salpetrigsaure Salze.

1) Compt. rend., vol. 101. p. 775, et Bull. soc. chim., vol. XLV, p. 121.

2) Ueber die Thätigkeit niederer Organismen im Boden. Vortrag v. 30. Juni 1883. Hygiene-Ausstellung Berlin. D. Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege, 1883.

3) Compt. rend., vol. 77. p. 203. — Compt. rend., vol. 77. p. 353. — Compt. rend., vol. 84. p. 301. — Compt. rend., vol. 89. p. 891. (Ber., XIII, S. 194 u. 201.)

4) Ber., VIII, S. 1214.

Gayon und Dupetit¹⁾ fanden, dass Nitrate in Flüssigkeiten bei Fäulnisprocessen in Ammonsalze übergeführt wurden; und zwar besonders bei Gegenwart von organischen Substanzen. Bei beiden Processen — bei Bildung von Nitraten einerseits und bei Ueberführung von Nitraten in Nitrite und Ammonsalze andererseits — wurde von diesen Forschern angeblich das Auftreten von freiem Stickstoff constatirt.

Wir sehen also, dass unter äusserlich kaum wahrnehmbaren Verschiedenheiten der Bedingungen die Mikroorganismen im Grossen und Ganzen zwei entgegengesetzte Processe einleiten sollen — nämlich die Aufnahme von Stickstoff aus der Atmosphäre und Ueberführung desselben in den gebundenen Zustand, sowie andererseits die Zerspaltung organischer stickstoffhaltiger Substanzen unter Abgabe von elementarem Stickstoff.

Dieser scheinbare Widerspruch — besonders aber der Umstand, dass die zur Entscheidung der Frage nach der Abgabe von elementarem Stickstoff bei Fäulnisprocessen angewandten Untersuchungsmethoden nicht als einwandfrei zu betrachten sind — haben mich zur Aufnahme der vorliegenden Untersuchung veranlasst.

Der unter dem Namen Fäulnis bekannte Process der Zerstörung organischer Substanzen ist kein einheitlicher. Derselbe setzt sich zusammen aus dem Process der Zersetzung der Substanzen durch den Luftsauerstoff, aus der sogenannten langsamen Verbrennung — also einem einfachen chemischen Oxydationsvorgange — und aus dem Process der Zersetzung der organischen Substanzen durch die Mikroorganismen.

Ueber die Entbindung von freiem Stickgas bei dem Process der langsamen Verbrennung von organischen Substanzen sind bereits früher von Hüfner²⁾ Versuche angestellt worden. Bei diesen Versuchen, bei denen mit reinem Sauerstoff unter vollkommenem Ausschluss der Mitwirkung von Mikroorganismen operirt wurde, ergab sich, dass weder

¹⁾ Compt. rend., vol. XCV, p. 644 (1882, II).

²⁾ Journ. pr. Chem., 1876, p. 292.

aus Eiweisssubstanzen (wie Fibrin), noch aus unter anderen Umständen äusserst leicht zersetzlichen Substanzen — wie Harnstoff — Stickstoff ausgeschieden wurde; das entwickelte Gas bestand nur aus Kohlensäure. Dagegen wurde der Verdacht erweckt und auch als richtig bestätigt, dass etwaiges, in jenen Versuchen vorgefundenes Stickgas «durchaus kein Product eines Oxydationsprocesses, sondern vielmehr und lediglich ein Eindringling von aussen ist, herzugelassen durch die Unsicherheit und Unzuverlässigkeit der benutzten, wenn gleich sehr dicken Kautschukverbindungen».

Somit wäre das bei Fäulnissprocessen beobachtete Auftreten von Stickstoff auf das Conto der Thätigkeit der Mikroorganismen zu setzen.

Die durch die Thätigkeit der Organismen abgeschiedenen — gasförmigen und auch festen — Producte stehen zu den Lebensbedingungen dieser Organismen selbst in nächster Beziehung. Die sogenannten ärobischen Organismen, welche zu ihrem Lebensunterhalt des freien Sauerstoffs bedürfen, liefern Oxydationsproducte wie Kohlensäure, Salpetersäure etc., die anärobischen Organismen, welche von gebundenem Sauerstoff zehren, bedingen Reductionerscheinungen und liefern neben Kohlensäure ¹⁾ Sumpfgas, Wasserstoff, Ammoniak und ähnliche Basen. — Bei beiden Processen aber soll, nach den Mittheilungen verschiedener Forscher, freier Stickstoff entwickelt werden.

Frühere Versuche, welche die Entscheidung dieser Frage zum Ziele hatten, sind nach zwei Richtungen hin ausgeführt worden, gewichtsanalytisch und gasanalytisch; bei beiden aber sind in der Art der Ausführung die Fehlerquellen nicht in der Weise vermieden, dass dieselben nicht das ganze Resultat in Frage stellen können.

¹⁾ Siehe Hüfner, Journ. f. prakt. Chemie, (II), Bd. 13, S. 475. — Hüfner, der mit ausgekochten, hinterdrein zugeschmolzenen Kolben arbeitete, fand vor Kohlensäure und Wasserstoffgas, kein Stickgas.

So wissen wir, dass bei der Fäulniss stickstoffhaltiger (eiweissartiger) Stoffe neben anderen Basen auch solche der Chinolin- und Pyridinreihe gebildet werden und dass diese Körper ihrer geringen Basicität wegen mit Säuren (z. B. Chlorwasserstoffsäure) äusserst unbeständige Verbindungen bilden — dergestalt, dass die Salze sich beim Kochen resp. Eindampfen der Lösungen bereits dissociiren und die Basen selbst entweichen. Somit müssen diese Substanzen bei den von den Autoren angewandten Methoden der Stickstoffbestimmung — nämlich Verbrennung mit Natronkalk und Bestimmung des gebildeten Ammoniak als Platindoppelsalz oder durch Titriren — zu Verlusten Veranlassung geben. Ferner ist es, da bei den Fäulnissprocessen Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure gebildet werden — nicht unmöglich, dass auch Hydroxylamin sich zu bilden vermag, welches bei der angeführten Art der Stickstoffbestimmung ebenfalls zu Verlusten Veranlassung geben müsste. Es scheinen mir deshalb die Versuche, welche lediglich aus der Differenz zwischen den Stickstoffgehalten vor und nach der Fäulniss das Entweichen von «freiem» Stickstoff begründen, die ihnen zugeschriebene Beweiskraft nicht zu besitzen. Einige der früheren Experimentatoren haben so geringe Quantitäten stickstoffhaltiger Substanzen verwendet, dass bereits die Analysenfehler das Resultat zu beeinflussen vermögen, z. B. G. Ville¹⁾, Lawes, Gilbert, Pugh²⁾, — andere wieder verwendeten so grosse Massen von Substanz, dass das Herstellen einer genauen Mittelprobe aus der feuchten krümeligen Masse mindestens mit grossen Schwierigkeiten verknüpft — wenn nicht unmöglich — war.

Bessere Resultate waren von der gasanalytischen Untersuchung zu erwarten. Liess man den Fäulnissprocess in einem abgeschlossenen Gefässe vor sich gehen, so musste man durch Analyse des vor und nach der Fäulniss im Gefäss befindlichen Gases einen Aufschluss über die gebildeten Gase erhalten

1) Compt. rend., vol. 43, p. 143.

2) Philos. Transact., 1861, Bd. II, S. 497.

können. Bedingung ist aber hierbei absolut sicherer Verschluss des Versuchsgefässes — eine Bedingung, welche, mit Ausnahme von Hüfner's zuletzt angeführten Versuchen (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 13, S. 473), von den Experimentatoren nicht eingehalten ist, da die von diesen angewandten Gummistopfen und Schläuche nicht luftdicht schliessen.

Die ersten derartigen Versuche wurden angestellt von J. Reiset¹⁾, und zwar wurde zu diesen der früher von Regnault und Reiset²⁾ zur Untersuchung der Expirationsgase von Thieren angewandte Apparat benutzt. Regnault und Reiset fanden auch in der Expirationsluft einen grösseren Stickstoffgehalt, als der eingeathmeten Quantität entsprach, durch die Versuche von Pettenkofer und Voit ist aber erwiesen, dass der Thierkörper keinen freien Stickstoff producirt. Zu dem gleichen Ergebniss gelangte M. Gruber³⁾ auf gänzlich von den Versuchen Voit und Pettenkofer's verschiedenem Wege. Die Annahme, dass der Apparat von Reiset auch in diesem Falle nicht absolut geschlossen habe und somit atmosphärische Luft eingetreten sei, erscheint daher äusserst plausibel. Reiset constatirte sowohl bei genügender Sauerstoffzufuhr, als bei Sauerstoffmangel das Auftreten von Stickstoff.

Lawes, Gilbert und Pugh⁴⁾ konnten bei ihren auf gasanalytischem Wege angestellten Versuchen bei Fehlen von Sauerstoff das Auftreten von Stickstoff nicht constatiren, sie halten deshalb die Gegenwart von Sauerstoff für nöthig zum Freiwerden von Stickstoff.

E. Ruge⁵⁾ fand, dass bei der Fäulniss von Fäces in einer Kohlensäureatmosphäre kein freier Stickstoff abgeschieden werde.

1) Compt. rend., vol. 42, p. 43.

2) Annal. chim. phys., (3. Ser.), vol. XXVI, p. 310.

3) Zeitschrift für Biologie, Bd. 19, S. 563.

4) Philos. Transact., 1861, Bd. II, S. 497.

5) Wiener Sitzungsberichte, math.-nat. Cl., Bd. 43, S. 758.

Inzwischen — als der experimentelle Theil dieser Arbeit bereits beendet war — ist von Hoppe-Seyler¹⁾ über Fäulnissversuche berichtet worden, aus denen hervorgeht, dass sich bei Abwesenheit von Sauerstoff kein Stickstoff entwickelt. Als Hoppe-Seyler Schlamm mit pflanzlichem Detritus etc. in einem vollständig abgeschlossenen Kolben mit angeschmolzenem Gasleitungsrohr, welches unter Quecksilber mündete, faulen liess, so erhielt er nur in den ersten Tagen (herührend von der im Wasser noch enthaltenen atmosphärischen Luft) geringe Stickstoffmengen, später nur Sumpfgas und Kohlensäure. Als Hoppe-Seyler aber das Fäulnissgemisch in einer mit Kautschukstopfen und eingesetztem Gasleitungsrohr versehenen Flasche sich selbst überliess, fanden sich stets nicht unbeträchtliche Quantitäten Stickstoff in dem entweichenden Gase, und zwar sowohl im Anfang des Versuchs, wie am Ende (nach etwa 2 Jahren).

Hoppe-Seyler (dem es im angegebenen Falle nicht auf das Eintreten von Stickstoff, sondern von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft ankam) hat sich dann durch einen directen Versuch von der Undichtheit eines derartigen Verschlusses überzeugt. In ein einseitig mit Kautschukstöpsel geschlossenes Rohr, welches mit Sumpfgas und Kohlensäure gefüllt über Quecksilber aufgestellt war, waren im Verlauf von 14 Tagen 6,641 % Stickstoff und 0,677 % Sauerstoff eingedrungen, während 5,585 % Kohlensäure und 1,733 % Sumpfgas entwichen waren. Hoppe-Seyler glaubt diese Erscheinung als eine Diffusion durch die Gummiplatte auffassen zu müssen. — Dass Kohlensäure durch Kautschukplatten wandert, ist eine bekannte Erscheinung, beim Sauerstoff wird dieses Verhalten sogar technisch zur Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft ausgenützt; vom Stickstoff aber darf eine Diffusion nach den Versuchen von Wroblewski wohl kaum angenommen werden — jedenfalls ist aber in den capillaren Zwischenräumen zwischen Glaswandung und Gummistopfen Gelegenheit zu derartigem Austausch gegeben.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. X, S. 424.

Jedenfalls zeigt dieser Versuch deutlich, dass derartige Verschlüsse nicht luftdicht sind. Deshalb kann man auch dem von J. König¹⁾ mitgetheilten Versuche eine Beweiskraft in diesem Falle nicht zugestehen. König liess Käse unter einer geschlossenen Glasglocke faulen, indem er den nöthigen Sauerstoff aus einer Flasche durch Gummischlauch und Quetschhahnverschluss nach Bedürfniss wieder nachtreten liess. Die Luft in der Glocke wurde vor und nach dem etwa 4 Wochen dauernden Versuche untersucht und es stellte sich nach dem Versuche ein höherer Stickstoffgehalt heraus, als vorher. — Das Sauerstoffgas, welches aus dem Gasometer in die Versuchsglocke eingelassen wurde, enthielt zu Anfang 1,5 % Stickstoff, zu Ende des Versuchs 6,39 % Stickstoff. — Wenn schon König annimmt, dass der Stickstoff aus der Glocke in das Gasometer getreten sei, so steht doch nichts entgegen anzunehmen, dass derselbe in Folge undichter Verschlüsse aus der Atmosphäre eingetreten sei, eine Annahme, welche nach Hüfner's früheren Versuchen, wie nach dem eben angeführten Hoppe-Seyler's sehr wahrscheinlich ist. Jedenfalls erscheint mir König's Rechnungsweise gewagt — nämlich erst anzunehmen, dass das Sauerstoffgas mit 3,96 % (Mittel aus 1,5 % und 6,39 %) Stickstoff in die Glocke getreten sei, und dann den Ueberschuss an Stickstoff als elementar entwickelten in Rechnung zu bringen.

In neuerer Zeit hat E. Dietzell²⁾ die Frage wieder gewichtsanalytisch zu lösen versucht, indem er grosse Quantitäten von Fäulnisgemischen in Flaschen brachte, von diesen vor und nach der Fäulnis Mittelproben entnahm und Stickstoffbestimmungen ausführte. Die ziemlich bedeutende Differenz in den Stickstoffgehalten vor und nach dem Versuch — dessen Dauer sich auf etwa 12 Monate erstreckte — wurde als gasförmig entwichener Stickstoff in Rechnung gesetzt. Es waren Vorkehrungen getroffen, dass etwa entweichendes Ammoniak aufgefangen und bestimmt werden konnte, die

1) Kreislauf, S. 17.

2) Zeitschrift des landw. Vereins in Bayern, 1882. März-Heft.

Quantität des sich verflüchtigenden Ammons war jedoch eine unbedeutende. — Diese Methode verspricht nur dann exacte Resultate, wenn man annehmen darf, dass die Mischung von 2—3 Ko. Blutpulver mit Harn und anderen Substanzen so gleichmässig hergestellt war, dass eine entnommene Probe wirklich den Durchschnittsgehalt repräsentirt und dass sich bei der Fäulniss nicht Basen der Pyridin- und Chinolinreihe (wie dies thatsächlich bei der Fäulniss der Eiweisskörper beobachtet wird), sowie Indol, Skatol und ähnliche Substanzen gebildet haben.

Bemerkenswerth erschien mir aber der bedeutende Stickstoffverlust bei diesen Versuchen, weshalb ich bei den von mir angestellten Versuchen, dieselben Mischungen verwendet habe.

Dietzell fand:

1. bei einer Mischung von 2687,8 gr. Blut und 1274,5 gr. Kuhharn einen Verlust von Stickstoff im Betrage von 15,94 gr.;
2. bei 1727,2 gr. Blut, 797,9 gr. Kuhharn, 1445 gr Gyps einen Verlust von 35,35 gr. Stickstoff;
3. bei 400,5 gr. Blut, 3694,3 gr Boden, 1695,0 gr. Wasser einen Verlust von 5,33 gr. Stickstoff;
4. bei 2051,5 gr. Blut, 2356,5 gr. Kuhharn, 1829,0 gr. kohlensaurem Kalk einen Verlust von 21,75 gr. Stickstoff;

und zwar:

bei Versuch 1	=	5,04 %
» » 2	=	17,07 %
» » 3	=	9,90 %
» » 4	=	8,97 %

von dem in der Versuchssubstanz vorhanden gewesenen organischen ammoniakfreien Stickstoff.

Hätte man die Frage gasanalytisch behandelt, so würden die genannten Quantitäten freien Stickstoff's absolut nicht zu übersehen gewesen sein.

15,94 gr.	entsprechen	12,717 Liter	Stickstoff	bei 0°	und 760 mm.	B.-St.
35,35 »	»	28,208 »	»	»	»	»
5,33 »	»	4,253 »	»	»	»	»
21,75 »	»	17,353 »	»	»	»	»

Diese Quantitäten Stickstoff waren im Verlaufe eines Jahres circa verschwunden, man würde also beim Auffangen der Gase im Laufe einer Woche haben erhalten müssen (ohne Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand des Versuchsortes):

bei Versuch 1 = 244,6 cbcm. Stickstoff.

» » 2 = 542,4 » »

» » 3 = 81,8 » »

» » 4 = 333,7 « »

Die hiernach zu erwartenden Volumina sind so erheblich, dass man selbst bei Anwendung des zehnten Theiles der Versuchssubstanz bei gasanalytischer Behandlung der Frage über eine Entwicklung von Stickstoff nicht im Unklaren bleiben kann.

Ich habe nun zur Prüfung der Frage nach der bei Fäulnissprocessen stattfindenden Entwicklung von freiem Stickgas geeignete Substanzen sowohl bei reger Sauerstoffzufuhr, wie bei Sauerstoffmangel der Fäulniss unterworfen und die dabei auftretenden Gase einer genauen Untersuchung unterzogen. Zunächst werde ich über die Versuchsbedingungen und über die Resultate, die ich bei Anwesenheit von Sauerstoff erhielt, berichten. Die Versuche wurden in Glaskolben ausgeführt, welche mit den mit ihnen in Verbindung stehenden Gefässen verschmolzen waren; wo ein Glashahn nicht zu vermeiden war, wurde derselbe in eine Quecksilberkappe eingelassen, so dass jeglicher Eintritt von atmosphärischer Luft unmöglich gemacht war. Die Versuche wurden in reinem Sauerstoff ausgeführt, was um so weniger zu beanstanden war, als frühere Beobachter angeben, dass mit der Grösse der Sauerstoffzufuhr die Menge des entwickelten Stickstoffs zunähme. Wurde bei dieser Anordnung der Versuchsbedingungen Stickstoff gefunden, so musste derselbe unter allen Umständen einer Zersetzung der stickstoffhaltigen Materie entstammen.

Den zu diesen Versuchen verwendeten Apparat zeigt Figur 1 in schematischer Zeichnung.

Die Ausführung der Versuche selbst geschah folgendermassen:

Der Kolben a (von ca. 1500 ccm. Capacität) wurde mit der Versuchsmischung gefüllt, hierauf an der Mündung ausgezogen und hierselbst ein zweimal im rechten Winkel gebogenes, etwa 800 mm. langes Gasleitungsrohr b angeschmolzen. Der Kolbenhals hatte seitlich zwei Rohransätze, deren einer c mit einem Dreiweghahn versehen war, deren zweiter d direct mit der Zuleitung des Sauerstoffgasometers G verschmolzen war.

Das Sauerstoffgasometer G, durch welches der Versuchskolben continuirlich mit reinem Sauerstoffgas gespeist werden konnte, hatte die Gestalt der früher ¹⁾ von mir beschriebenen Gaspipetten; es fasste ca. 2 Liter und war oben mit einem Dreiwegstück versehen; jedes der drei Theilrohre konnte selbstständig durch einen Glashahn abgeschlossen werden. Die Glashähne waren sehr sorgfältig eingeschliffen und in Glaskappen, welche mit Quecksilber gefüllt waren, vollständig untergetaucht. Dieses Gasometer wurde zunächst durch das Einfüllrohr f (versehen mit Bunte'scher Sicherheitscapillare, um das Mitreissen von Luftbläschen beim Füllen zu vermeiden) bis zu den Hahnbohrungen der Hähne mit Quecksilber, sodann durch Tubus g mit reinem Sauerstoff gefüllt. Dieser Sauerstoff wurde aus chlorsaurem Kali, welches vorher geschmolzen war, entwickelt und vor dem Einleiten auf seine Reinheit eudiometrisch geprüft.

An die drei Theilrohre des Gasometers wurden drei der oben beschriebenen Versuchskolben angeschmolzen, so dass drei Versuche durch ein Sauerstoffgasometer gespeist werden konnten.

Nachdem der Apparat in der durch Figur 2 wiedergegebenen Weise zusammengesetzt war, wurde folgendermassen verfahren:

¹⁾ Journ. pr. Chem., N. F., Bd. 32, S. 234.

Das Gasometer G wurde bis zu den Hähnen e mit Quecksilber gefüllt und diese abgeschlossen. Das Gasleitungsrohr b des zunächst zu beschickenden Kolbens wurde mit seiner unteren Mündung in eine kleine Quecksilberwanne h getaucht und der Kolben a nunmehr durch die Oeffnung i des Dreiweghahnes mit der Luftpumpe leergepumpt. Am Gasleitungsrohr b, welches hierbei als Manometer fungirt, kann der Grad der Verdünnung abgelesen werden. Nach Herstellung des erreichbaren Vacuums wurde durch die Oeffnung k des Dreiweghahnes reine Kohlensäure in den Apparat eingelassen. Dieses abwechselnde Auspumpen und Eintretenlassen von Kohlensäure wurde fortgesetzt, bis das aus dem Gasleitungsrohr b unter Quecksilber bei Druck austretende Gas von Kalilauge vollständig absorhirt wurde, sich also als reine Kohlensäure zu erkennen gab, bis also die atmosphärische Luft völlig aus dem Apparat verdrängt war. — Da ein Erwärmen der Kolben, um die Bacterien nicht zu zerstören, vermieden werden musste, so war ein vollständiges Verdrängen der atmosphärischen Luft mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Bei der feinen Vertheilung und somit grossen Oberfläche der Masse, sowie wegen der Feuchtigkeit wird die Luft äusserst hartnäckig adsorbirt, lässt man daher die Kohlensäure einige Zeit mit der Masse in Berührung, so wird sie beim Austreten nicht mehr völlig durch Kalilauge absorhirt. Die Kohlensäure blieb daher bis zu 12 Stunden über der porösen Masse stehen, um die Austreibung der atmosphärischen Luft möglichst vollständig zu bewerkstelligen.

War nun die Luft im Kolben durch Kohlensäure ersetzt, so wurde wiederum ausgepumpt, Sauerstoff aus dem inzwischen gefüllten Gasometer G in den Kolben eingeführt und etwas von diesem durch das Gasleitungsrohr b zum Zweck der Analyse austreten gelassen. Dieser Sauerstoff wurde durch eine Kalikugel von Kohlensäure befreit und der eudiometrischen Analyse unterworfen. War derselbe noch nicht rein, so wurde nochmals ausgepumpt und neuer Sauerstoff zugelassen. Fielen die Analysen befriedigend aus, so

wurde das Dreiweghahnrohr c bei l abgeschmolzen (Figur 2 zeigt die Kolben bereits in diesem Zustande). Der Kolben stand also nun nur in Verbindung mit dem durch Quecksilber gesperrten Sauerstoffgasometer, das Gasableitungsrohr war durch Quecksilber gesperrt und der Hahn e war durch die Quecksilberkappe gegen Undichtheit gesichert — atmosphärische Luft konnte also nirgends eintreten. — In gleicher Weise wurden die beiden anderen mit dem Gasometer verschmolzenen Kolben angesetzt.

Zunächst fand bei sämtlichen Kolben eine lebhafte Sauerstoffabsorption statt, was sich am Steigen des Quecksilbers im Gasableitungsrohre bemerkbar machte. Nach ca. 24 Stunden wurde dann wieder neuer Sauerstoff aus dem Gasometer nachgelassen. Die ersten derartigen Versuche wurden während des Winters angestellt, der Apparat befand sich in einem Zimmer, dessen Temperatur am Tage ca. 18—20° betrug, in der Nacht dagegen auf 12° herab sank. Wurde dann früh neuer Sauerstoff zugelassen, so begann bei steigender Temperatur eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, indem die im Kolben enthaltenen Gase sich ausdehnten. Dies hatte den Nachtheil, dass oft beträchtliche Gasquantitäten aufgefangen werden mussten, allerdings auch den Vortheil, dass man durch die begünstigte Mischung der Gase im Kolben eine richtige Durchschnittsprobe erhielt und nicht eine durch Sauerstoff aus dem Zuleitungsrohre verdünnte Probe. Anfangs wurden die entwickelten Gase direct in Gasmessröhren aufgefangen, später construirte ich eine Vorrichtung, welche ermöglichte, auch grössere Quantitäten Gas ansammeln zu können und von diesem beliebige Mengen zur Analyse zu verwenden. Der Apparat konnte dann längere Zeit sich selbst überlassen bleiben.

Diese Auffangvorrichtung bestand in einer etwas modificirten Gaspipette vorbeschriebener Form.

Diese Pipette hatte seitlich an dem Einfülltubus einen Nebentubus angeblasen erhalten. Figur 5 zeigt diese Pipette in schematischer Zeichnung. Das Gasentbindungsrohr b des Fäulnissversuchskolbens war durch einen Kautschukstopfen

dicht in den Haupttubus in der Gaspipette A eingesetzt, in den Haupttubus m mündete seitlich der durch einen Kautschukstopfen verschliessbare Nebentubus n. Die Pipette war mit Quecksilber gefüllt, bei geöffnetem Tubus n konnte das im Versuchskolben entwickelte Gas durch Rohr b — durch Tubus m — in der Pipette aufgefangen werden, das verdrängte Quecksilber floss aus Tubus n aus. Sollte das gesammte Gas in andere Gefässe übergeführt werden, so wurde Tubus n verschlossen, durch Rohr p Quecksilber nachgegossen und bei geöffnetem Hahne o das Gas durch das angeschmolzene, in einer Quecksilberwanne mündende Gasableitungsrohr q übergetrieben. Der untere Theil des Gasleitungsrohres b war capillar, bei r befand sich eine Erweiterung mit eingeschliffenem Glaskegelventil, entstand Druck in der Pipette durch Einfüllen von Quecksilber in p, so füllte sich die Capillare bis an das Ventil mit Quecksilber und bewirkte so den Verschluss des Gasleitungsrohres; es konnte also das Gas aus der Pipette vollständig ausgetrieben werden, ohne den Druck im Fäulnisskolben selbst wesentlich zu alteriren. Auch der Hahn der Gaspipette erhielt eine Sicherung durch umgebende Quecksilberkappe.

Als Versuchsobjecte wurden im Anschluss an die Versuche von Dietzell benutzt folgende Mischungen:

- Versuch I. 270 gr. getrocknetes Blutpulver, gemischt mit 130 gr. Kuhharn;
- Versuch II. 175 gr. getrocknetes Blutpulver, 80 gr. Kuhharn, 145 gr. Gyps;
- Versuch III. 40 gr. getrocknetes Blutpulver, 370 gr. Boden und 170 gr. Wasser;
- Versuch IV. 205 gr. getrocknetes Blutpulver, 235 gr. Kuhharn, 180 gr. kohlensaurer Kalk;
- Versuch V. 400 gr. defibrinirtes flüssiges Blut, 400 gr. Kuhharn;
- Versuch VI. 800 gr. Kuhharn allein.

Allen diesen Mischungen wurde nach Einbringen in die Kolben noch eine Quantität fauler Flüssigkeit (erhalten durch Faulen von Fleisch mit Wasser) zugesetzt, um über die Anwesenheit genügender Mengen von Mikroorganismen ausser

Zweifel zu sein. — Vor dem Einlassen des aus Kaliumchlorat entwickelten Sauerstoffs in das Gasometer wurde stets eine Probe gesondert aufgefangen und der Analyse unterworfen, um über die Reinheit des angewandten Sauerstoffs Gewissheit zu haben. Hierauf wurde Sauerstoff aus dem Gasometer in den Versuchskolben übergeführt und nach etwa halbstündigem Stehen durch Ueberdruck eine zur Analyse bestimmte Quantität aus dem Gasleitungsrohr b ausgetrieben und aufgefangen. Die zuerst entnommenen Proben zeigten bei Versuch I—IV immer noch geringen Stickstoffgehalt (bis zu 1,5 %), welcher nach und nach abnahm. Der bei Versuch V und VI austretende Sauerstoff zeigte den Grad der Reinheit des im Gasometer enthaltenen.

Im Uebrigen waren die Verhältnisse bei der Füllung der einzelnen Kolben die gleichen, so dass ich als Beispiel nur die Untersuchung von Kolben I und II anführen will. Bezüglich der gasanalytischen Angaben sei erwähnt, dass

v , = abgelesenes Volumen,

v = auf 0° und 1 Meter Druck reducirtes Volumen bedeutet. Der Druck ist in Metern, die Temperatur in ° Celsius angegeben.

Sauerstoffgas im Gasometer:

	v ,	Druck.	Temperat.	v
Gas feucht gemessen . . .	58,30	0,5089	0°	29,67
+ electrol. Wasserstoffgas . .	165,40	0,6144	0°	100,70
Nach der Verpuffung . . .	24,70	0,4744	0°	11,72

entsprechend: 99,966⁰/₀ Sauerstoff.

Das Sauerstoffgas war demnach rein.

Nach dem Durchleiten durch den Versuchskolben (Versuch I):

	v ,	Druck.	Temperat.	v
Gas feucht gemessen . . .	65,4	0,4897	0,5°	31,97
+ Wasserstoff	196,9	0,6196	0,5°	121,78
Nach der Verpuffung . . .	55,6	0,4805	0,5°	26,66

entsprechend: 99,19⁰/₀ Sauerstoff.

Nach dem Durchleiten durch den Versuchskolben vor dem Abschmelzen des Dreiweghahnes:

	v.	Druck.	Temperat.	v
Gas feucht gemessen	71.28	0,4965	1,00	35,26
+ Wasserstoff	215.0	0,6432	1,00	137,78
Nach Verpuffung	65.0	0,4950	1,00	32,06

entsprechend: 99,94% Sauerstoff.

Nach dem ersten Durchleiten durch den Versuchskolben enthielt das Gas bei Versuch II:

98,98% Sauerstoff;

vor dem Abschmelzen des Dreiweghahnes:

99,91% Sauerstoff.

Die Absorption des Sauerstoffs ging anfangs äusserst lebhaft vor sich, so dass drei mit dem Gasometer verbundene Kolben pro Tag eine Gasometerfüllung — also ca. 2 Liter — verbrauchten, nach etwa 8 Tagen war die Absorption so weit gemässigt, dass eine Füllung etwa 4 Tage anhielt, nach ca. 4 Wochen war eine Absorption selbst nicht mehr zu constatiren. Am bedeutendsten war die Absorption bei Versuch I und II. Bei Versuch V und VI (Flüssigkeiten) war dieselbe gleich von Anfang her äusserst gering.

Im Laufe einer Woche hatte sich eine Quantität Gas entwickelt, welche eine der beschriebenen Pipetten von ca. 250 ccm. Inhalt gerade ausfüllte. Die Entwicklung von Gas war jedoch bei den einzelnen Kolben nicht gleich, die stärkste Entwicklung fand statt bei Versuch I, II und IV. Bei V und VI war kaum eine Entwicklung zu verzeichnen. Von den aufgefangenen Gasen wurden jeden dritten Tag Analysen ausgeführt. — Um continuirlich hintereinander die aufgefangenen Gasquantitäten untersuchen zu können, habe ich in den meisten Fällen von der eudiometrischen Bestimmung abgesehen und zu der bereits in früheren Fällen¹⁾ mit Vortheil verwandten absorptiometrischen Untersuchung in den

1) Journ. pr. Chem., N. F., Bd. 32, S. 234.

bekanntem Hempel'schen Pipetten gegriffen (Hempel's Pipetten zur exacten Gasanalyse mit Ueberfüllrohr aus Thermometercapillare) ¹⁾).

Das Gas wurde feucht gemessen, hierauf in eine Absorptionspipette mit Kalilauge übergeführt, in das Gasmessrohr zurückgebracht und wiederum feucht gemessen. Die Differenz ergab die anwesende Kohlensäure.

Hierauf wurde das Gas in die Alkali-Pyrogallolpipette übergeführt und daselbst wurde es bis auf ein unmessbares Bläschen absorbiert — bestand also aus Sauerstoff. — Diese kleinen Bläschen einer grösseren Reihe derartiger Absorptionsanalysen wurden gesammelt und der dann resultirende, immer noch an und für sich unmessbare Gasrest durch Zufügen zu einem gemessenen Luftquantum gemessen. — Die Resultate der Untersuchung, welche fortlaufend stattfand, waren immer dieselben, es waren kleine Schwankungen im Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt zu verzeichnen, je nach den Zusammensetzungen der Fäulnissgemische und je nach der Aufeinanderfolge der Probeentnahmen; eine messbare Quantität eines von Pyrogallol nicht absorbirbaren Gases blieb weder am Anfang, noch am Ende — nach etwa 6 wöchentlicher Dauer, als die Absorption des Sauerstoffs schon einige Zeit ihr Ende erreicht hätte — zurück.

Ich lasse aus der grossen Reihe der ausgeführten Analysen hier nur eine Reihe von 8 derartigen Bestimmungen folgen.

Von Versuchskolben Nr. I.

1. Analyse.

	v.	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	123.9	0,7058	1,6°	86,94
Nach Absorption der Kohlensäure	55.5	0.7073	1,6°	39,03

Nach Absorption des Sauerstoffs mit Pyrogallol bleibt ein unmessbarer Rest.

¹⁾ Neue Methoden zur Untersuchung der Gase. Braunschweig, 1880. S. 101.

Das Gas bestand aus:

55,107 Kohlensäure,
 44,893 Sauerstoff,
100,000.

2. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	116,8	0,7147	2,0°	82,87
Nach Absorption der CO ₂	58,5	0,6677	2,0°	38,78

Resultat: 46,797 Sauerstoff,
 53,203 Kohlensäure
 in 100,000 Gas.

Versuchskolben Nr. II.

1. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	120,9	0,6967	2,0°	83,62
Nach Absorption der Kohlensäure	36,2	0,6886	2,0°	24,01

Resultat: 28,712 Sauerstoff,
 71,288 Kohlensäure
 in 100,000 Gas.

2. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	122,9	0,7191	0,5°	88,22
Nach Absorption der Kohlensäure	43,2	0,6609	0°	28,55

Resultat: 77,638 Kohlensäure,
 32,362 Sauerstoff
 in 100,000 Gas.

Versuchskolben Nr. III.

1. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	122,9	0,7257	1,0°	88,86
Nach Absorption der Kohlensäure	111,8	0,7252	1,0°	80,78

Resultat: 90,907 Sauerstoff,
 9,093 Kohlensäure
 in 100,000 Gas.

2. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	134,0	0,7060	5,0°	92,90
Nach Absorption der Kohlensäure	51,4	0,6430	5,0°	32,46

Resultat: 65,059 Kohlensäure,
 34,941 Sauerstoff
 in 100,000 Gas.

Versuchskolben Nr. IV.

1. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	140,0	0,7140	5,0°	98,16
Nach Absorption der Kohlensäure	39,3	0,6370	5,0°	24,58

Resultat: 25,041 Sauerstoff,
 74,959 Kohlensäure
 in 100,000 Gas.

2. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	128,0	0,7080	5,5°	88,84
Nach Absorption der Kohlensäure	37,5	0,6210	5,5°	22,83

Resultat: 25,698 Sauerstoff,
 74,302 Kohlensäure
 in 100,000 Gas.

Das nach der Absorption der Kohlensäure verbleibende Gas wurde als reiner Sauerstoff betrachtet, da in den Pyrogallolpipetten bei darauf folgender Absorption des Sauerstoffs nur ein unmessbares Bläschen in der Capillare verblieb. Um über die Grösse der hierbei zurückbleibenden Gasquantität einen Aufschluss zu erhalten, wurden die unmessbaren Reste der vorstehend verzeichneten 8 Analysen in einer Pipette gesammelt und der Gesamtrest durch Zufügen zu einem gemessenen Luftvolumen bestimmt.

	v,	Druck.	Temp.	v
Luft feucht gemessen	100,7	0,6847	2,0°	68,45
Nach Zufügen der Gasrückstände	102,7	0,6997	2,0°	71,34

Die Differenz beider Ablesungen im Betrage von 2,89 Theilstrichen vertheilt sich auf die Summe der 8 angewandten Volumina im Betrage von 710,41 Theilstrichen. Das zur Untersuchung verwandte Gas würde also im Durchschnitt 0,407% eines nicht aus Kohlensäure oder Sauerstoff bestehenden Gases enthalten haben. Selbst unter der Annahme, dass diese 0,407% Gas aus Stickstoff bestanden hätten, würden die Versuche deutlich gezeigt haben, dass eine Abspaltung von Stickstoff in irgend bemerkenswerther Menge bei diesen Fäulnissversuchen nicht stattgefunden hatte. Ich hatte jedoch Grund, der Annahme, dass dieser Gasrest aus Stickstoff bestände, zu misstrauen, da auch bei Anwendung grosser Quantitäten Gas — nach der Absorption des Sauerstoffs — nur eine kleine unmessbare Menge zurückblieb; dieser Gasrest stand also in keinem Verhältniss zu der angewandten Gasquantität, sondern schien sich als ein gleichmässig wiederkehrender Versuchsfehler zu präsentiren. Diese Ansicht wurde zur Gewissheit, als ich einen durch die eudiometrische Analyse als rein befundenen Sauerstoff der Absorption in der Pyrogallolpipette unterwarf und auch hier wieder den erwähnten Gasrest erhielt. Ich habe sodann in einer grossen Hempelschen Pipette mit Kugeln von 500 ccm. Capacität sowohl

grosse Quantitäten Fäulnissgas, als andererseits grössere Mengen reinen Sauerstoffs durch Pyrogallol zur Absorption gebracht und den verbleibenden Gasrest eudiometrisch untersucht. Derselbe enthielt Kohlenoxyd, welches aus der alkalischen Pyrogallollösung entwickelt ist. Obgleich diese Quantität nur gering war, so trage ich doch kein Bedenken — unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die an den Fäulnissgemischen adsorbirte Luftschicht, sowie die Pyrogallolmethode selbst zu kleinen Fehlern Anlass giebt —, die nicht vom Pyrogallol absorbirten geringen Gasmengen in die Reihe der Versuchsfehler zu überweisen.

Bei Fäulnissversuch V (flüssiges Blut und Kuhharn) wurde folgendes Resultat erhalten:

65.046	Vol. Sauerstoff,
34.954	» Kohlensäure
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
in 100,000 Vol. Gas.	

Auch hier wurde das Gas von Pyrogallol absorbirt.

Bei Fäulnissversuch VI (Kuhharn allein) wurde eine Gasentwicklung nicht beobachtet, das durch Ueberdruck ausgetriebene Gas bestand aus Sauerstoff und nur Spuren von Kohlensäure.

Man könnte vielleicht den Einwand machen, dass in Folge des Wechsels vom Partialdrucke des Sauerstoffs, sowie des Druckwechsels überhaupt, die Prozesse nicht wie unter normalen Verhältnissen in der Natur verlaufen möchten. Obgleich mir eine derartige Beeinflussung der Mikroorganismen durch Druckschwankungen und Schwankungen im Sauerstoffgehalte nicht wahrscheinlich erschien, so habe ich doch, um diesen Einwänden zu begegnen, die Versuchsbedingungen in der Weise variirt, dass der Druck in den Versuchskolben dem Atmosphärendrucke immer gleich blieb, indem der durch den Sauerstoffverbrauch im Innern entstehende negative Druck durch automatisches Zutreten von reinem Sauerstoff wieder ausgeglichen wurde. Um den Apparat einige Zeit sich selbst überlassen zu können, wurde ein Fäulnisskolben von einem der vorbeschriebenen Sauerstoffgasometer gespeist. — Zwischen

Gasometer G und Versuchskolben a wurde ein Quecksilber-Sperrventil s (in der bei Figur 1 durch punktirte Verbindung angedeuteten Weise) eingeschaltet. Das Trichterrohr f des Gasometers G wurde durch eine automatisch wirkende Nachfüllvorrichtung mit Quecksilber gespeist. Der Versuchskolben a wurde während der Heizperiode in ein auf constanter Temperatur erhaltenes Wasserbad eingesenkt, um ein durch Fallen oder Steigen der Aussentemperatur bedingtes Einsaugen von Sauerstoff oder Austreten von Fäulnissgas zu verhindern.

Die ganze Einrichtung des Apparates (unter Weglassung des Wasserbades) zeigt Figur 3.

Die Füllung des Apparates geschah in der schon früher angegebenen Weise. Nachdem der Versuchskolben mit dem betreffenden Material gefüllt und mit dem Gasometer verschmolzen war, wurde durch abwechselndes Auspumpen und Einströmenlassen von Kohlensäure (durch den Dreiweghahn) die atmosphärische Luft nach Möglichkeit verdrängt und durch abwechselndes Auspumpen und Einströmenlassen von reinem Sauerstoff aus Gasometer G der Kolben mit reinem Sauerstoffgas gefüllt. Der Hahn e des Gasometers blieb geöffnet. Entstand im Innern des Kolbens negativer Druck, so trat sofort aus dem Gasometer durch Ventil a Sauerstoff in den Kolben nach; wurde dagegen Gas im Fäulnisskolben entwickelt, so musste es — da das Ventil absperrend wirkt — durch das Gasleitungsrohr b entweichen und konnte in Messröhren über Quecksilber aufgefangen werden. — War der Kolben mit reinem Sauerstoff gefüllt, so wurde auch hier der Dreiweghahn abgeschmolzen.

Versuch VII. In den Versuchskolben wurde Pferdedünger, welcher schwach mit Kuhharn befeuchtet war, gebracht. Nach öfterem Durchleiten von Sauerstoff zeigte sich derselbe doch selbst nach einiger Zeit noch nicht ganz rein, da die atmosphärische Luft aus dem Dünger durch blosses Auspumpen schwer zu entfernen ist.

Das kurz vor dem Abschmelzen des Dreiweghahns aufgefangene Sauerstoffgas gab bei der Analyse folgende Resultate:

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	73,7	0,2930	24,8°	19,80
+ electrolyt. Wasserstoff.	350,2	0,5757	24,8°	184,84
Nach der Verpuffung	275,2	0,4981	24,8°	125,67

Resultat: 99,599⁰/₀ Sauerstoff.

Das Gasgemenge, welches nach 18 Tagen aufgefangen wurde, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	146,8	0,7176	10,4°	101,48
Nach Absorption der Kohlensäure	46,2	0,6222	10,4°	27,69

Bei der Absorption mit Pyrogallol blieb, wie bei den früheren Versuchen, ein unmessbarer Rest.

Bei der eudiometrischen Untersuchung desselben — nach der Absorption der Kohlensäure verbleibenden — Gases wurden erhalten:

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	144,0	0,2798	12,7°	38,50
+ electrolyt. Wasserstoff.	366,9	0,5204	11,8°	183,05
Nach der Verpuffung	198,2	0,3575	11,8°	67,92

Resultat: 52,337⁰/₀ Kohlensäure,
47,590⁰/₀ Sauerstoff,
99,927.

Das von CO₂ befreite Gas enthielt nach directem Durchleiten:

99,599⁰/₀ Sauerstoff,

nach 18tägiger Fäulniss:

99,804⁰/₀ Sauerstoff.

Es hatte sich also kein Stickstoff entwickelt.

Es wurde nunmehr wieder Sauerstoff durch den Versuchskolben durchgeleitet, um die Kohlensäure auszutreiben, sodann blieb der Kolben wieder 20 Tage sich selbst überlassen. Eine Analyse des nach dieser Zeit ausgetriebenen Gases ergab:

—	56,438 ⁰ / ₀ Kohlensäure,
	43,461 ⁰ / ₀ Sauerstoff,
	99,899.

also auch nach 38tägiger Fäulniss war kein Stickstoff freige worden. Der Sauerstoffverbrauch war im Anfange des Versuchs sehr lebhaft, gegen Ende fast Null.

Versuch VIII. In den Versuchskolben wurden 600 gr. wenig feuchter Stalldünger (Kuhdünger) gebracht und der Kolben, wie bei den früheren Versuchen angegeben, angeschmolzen.

Die Untersuchung des kurz vor dem Abschmelzen des Dreiweghahns aufgefangenen Sauerstoffgases ergab:

	v.	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	117,6	0,3411	23,1 ⁰	36,99
+ electrolyt. Wasserstoffgas.	336,1	0,5664	23,2 ⁰	175,80
Nach der Verpuffung	175,3	0,3999	23,2 ⁰	64,62

= 100,189 gegen 100,000.

Die Absorption des Sauerstoffgases nahm immer mehr ab und hörte nach etwa 14 Tagen fast gänzlich auf. Zu dieser Zeit wurde Gas zur Analyse ausgetrieben, die Untersuchung ergab:

	v.	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	113,0	0,6994	23,2 ⁰	72,85
Nach Absorption der Kohlensäure	76,5	0,6877	23,2 ⁰	48,60

Die eudiometrische Untersuchung des Rückstandes ergab:

	v.	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen . . .	105,0	0,3304	23,4 ^o	31,96
+ electrolyt. Wasserstoffgas .	304,0	0,5346	23,4 ^o	149,70
Nach der Verpuffung . . .	154,8	0,3774	24,5 ^o	53,61

Resultat : 33,287% Kohlensäure,
 66,858% Sauerstoff,

100,145 gegen 100,000.

Es konnte auch hier das Auftreten von freiem Stickstoff nicht constatirt werden.

Versuch IX. Ferner wurde der Versuch II (Blutpulver, Gyps und Kuhharn), bei welchem nach dem Befunde von E. Dietzell angeblich 17% Stickstoff frei geworden waren, nochmals in der zuletzt beschriebenen Anordnung des Versuchs (bei automatischem Zufluss von Sauerstoff) angestellt und wurden dabei folgende Resultate gewonnen:

Die Reinheit des Sauerstoffs wurde erwiesen durch folgende Analyse:

	v.	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	92,6	0,3451	25 ^o	29,28
+ electrolyt. Wasserstoff. .	275,2	0,5318	24,4 ^o	134,36
Nach der Verpuffung	131,2	0,3836	24,2 ^o	46,23

entsprechend 100,205 Sauerstoff gegen 100,000.

Nach dem Durchleiten durch den Versuchskolben wurden erhalten:

	v.	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	99,4	0,3587	24,8 ^o	32,69
+ electrolyt. Wasserstoff. .	294,3	0,5596	24,7 ^o	151,00
Nach der Verpuffung	145,4	0,3962	24,3 ^o	52,90

entsprechend 100,06 Sauerstoff gegen 100,000.

Es fand zunächst wieder lebhaftere Absorption des Sauerstoffs statt, eine nach 24stündigem Stehen entnommene Gasprobe gab folgende Zahlen:

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	87,7	0,6990	24,2°	56,33
Nach Absorption der Kohlensäure	75,5	0,6677	24,4°	46,97

Die eudiometrische Untersuchung des von Kohlensäure befreiten Gases gab:

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	101,9	0,3557	24,8°	33,23
+ electrolyt. Wasserstoff.	344,5	0,6014	25,4°	189,56
Nach der Verpuffung	211,3	0,4638	25,1°	89,76

Resultat: Kohlensäure = 16,601%,
 Sauerstoff = 83,499%,
 100,100.

Es wurden nun von Zeit zu Zeit Gasproben entnommen und der Untersuchung unterworfen. Stickstoff konnte in dem Gasmisch nicht aufgefunden werden. Ich lasse die Analysen einer nach 14 Tagen und einer nach 4 Wochen entnommenen Gasprobe folgen. Nach dieser Zeit war eine Absorption von Sauerstoff oder eine Gasentwicklung nicht mehr bemerkbar.

Analyse der nach 14 Tagen entnommenen Probe:

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	113,0	0,7014	19,2°	74,05
Nach Absorption der Kohlensäure	79,9	0,6704	19,2°	50,05

Nach Ueberführung in's Eudiometer:

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	107,4	0,2398	19,4°	24,04
+ electrolyt. Wasserstoff.	319,9	0,4438	19,8°	132,37
Nach der Verpuffung	195,6	0,3318	20,4°	60,39

Resultat: Kohlensäure = 32,411⁰/₀,
 Sauerstoff = 67,567⁰/₀,
 99,978.

Analyse des nach 4 Wochen entnommenen Gases:

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	116,3	0,7007	20,2°	75,88
Nach Absorption der Kohlensäure	57,3	0,6586	20,5°	35,10

Nach Ueberführung in's Eudiometer:

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	109,1	0,2389	20,0°	24,29
+ electrolyt. Wasserstoff.	308,0	0,4325	20,1°	124,08
Nach der Verpuffung	176,9	0,3104	18,8°	51,37

Resultat: Kohlensäure = 53,742⁰/₀,
 Sauerstoff = 46,165⁰/₀,
 99,907.

Aus den im Vorstehenden ausführlich mitgetheilten Versuchen und Analysenergebnissen erhellt zur Genüge, dass bei der durch ärobische Mikroorganismen vermittelten Fäulniss organischer stickstoffhaltiger Substanzen (also bei Gegenwart von freiem Sauerstoff) freier, gasförmiger Stickstoff nicht entwickelt wird.

Es handelte sich nun im Weiteren um Erledigung der Frage, ob durch die Thätigkeit anärobischer Mikroorganismen vielleicht Stickstoff in elementarer — gasförmiger — Gestalt aus den Verbindungen frei gemacht werde. Bereits die meisten der früher angestellten Versuche sprechen dafür, dass bei Abwesenheit von Sauerstoff gasförmiger Stickstoff als Product bei Fäulnissprocessen nicht auftritt.

Die vorerwähnten Versuche Hütner's¹⁾ und Hoppe-Seyler's²⁾ (die von Letzterem angewandten Substanzen enthalten allerdings nur wenig Stickstoff) bestätigen dies. Versuche, welche von mir zur Erledigung dieser Frage angestellt wurden, hatten dasselbe Resultat.

Ich habe diese Frage nach zwei Richtungen hin der Untersuchung unterworfen. Nämlich erstens, ob in Flüssigkeiten — nach Angabe von Gayon und Dupetit³⁾ — bei der Reduction von Nitraten in Ammonsalze freier Stickstoff sich entwickle, und zweitens, ob bei nur wenig feuchten Gemischen — ähnlicher Zusammensetzung wie der bei Sauerstoffzutritt untersuchten — bei Sauerstoffabwesenheit freier gasförmiger Stickstoff auftrete.

Aus den Untersuchungen über Nitrifications- und Denitrificationsprocesse von Schlösing und Müntz, von Warrington, von Gayon und Dupetit, sowie von H. Munro⁴⁾ geht hervor, dass in ammonsalzhaltigem Wasser bei Abwesenheit von organischen Substanzen, welche von reduzierenden Bacterien angegriffen werden, ein Organismus zu lebhafter Entwicklung gelangt, welcher Ammonsalze in Nitrite und Nitrate überzuführen im Stande ist. Sind dagegen organische Substanzen zugegen, welche vergährbar sind — wie Zucker, Glycerin, Weinsäure etc. —, so findet der umgekehrte Process statt: es werden aus Nitraten und Nitriten Ammonsalze gebildet. Als Nährflüssigkeit verwendeten Gayon und Dupetit mit Vortheil Fleischbrühe. Die Flüssigkeit,

1) Journ. pract. Chem., N. F., Bd. 13, S. 474.

2) Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. X, S. 424.

3) Compt. rend., vol. XCIV, p. 644.

4) Chem. soc. London ref. Chem.-Techn. Central-Anzeiger, Bd. IV,

welche zu den von mir ausgeführten Versuchen diente, war folgendermassen zusammengesetzt: 1 Liter Fleischbrühe (aus 250 gr. Rindfleisch) versetzt mit 5 gr. trockenem Pepton, 10 gr. Rohrzucker, 3 gr. Natriumphosphat, 5 gr. Natriumchlorid und 5 gr. Salpeter. Zu den Versuchen wurde ebenfalls der in Figur 3 in Totalansicht wiedergegebene Apparat benutzt, und die Versuche selbst bei Abwesenheit von Sauerstoff — in einer Kohlensäure-Atmosphäre — ausgeführt. Nachdem der Kolben — wie gewöhnlich — gefüllt und verblasen war, wurde der Inhalt durch mehrstündiges Kochen sterilisirt und nach dem Erkalten durch den Dreiweghahn in Fäulniss befändlicher Kuhharn als Infectionsflüssigkeit eingesaugt. Hierauf wurde durch abwechselndes Auspumpen und Nachströmenlassen von Kohlensäure der Apparat mit reiner Kohlensäure gefüllt, desgleichen das Gasometer. Der Versuchskolben stand in einem Wasserbade, dessen Temperatur constant auf 35° gehalten ward. In den ersten Tagen wurde etwas Kohlensäure von der Flüssigkeit absorbirt, dann trat Gleichgewicht ein; nach etwa 10 Tagen begann plötzlich unter Blasenwerfen der Flüssigkeit eine lebhaft Gasentwicklung; dieselbe hielt aber nur einen Tag an und wiewohl der Kolben noch einige Wochen sich selbst überlassen blieb, trat doch keinerlei Gährungserscheinung oder Gasentwicklung mehr ein. Das während der Gasentwicklung aufgefangene Gas erwies sich bei der Untersuchung als reine Kohlensäure, eine Entwicklung von gasförmigem Stickstoff konnte nicht beobachtet werden. Die Untersuchung der im Kolben befindlichen Flüssigkeit nach dem Versuche ergab eine Abnahme der Nitrate auf circa die Hälfte der zugesetzten Quantität und die Anwesenheit von Ammonsalz. Bei einigen anderen in gleicher Weise ausgeführten Versuchen kam es überhaupt nicht zu einem Gährungsprocess oder einer Gasentwicklung — weder in einer Kohlensäure, noch in einer Wasserstoffatmosphäre.

Ich bin im Begriff, sowohl die Denitrificationsprocesse, als die Nitrificationsprocesse mit vorher sterilisirten Flüssigkeiten — bezüglich einer nebenhergehenden Entwicklung von freiem gasförmigem Stickstoff — weiterer Beobachtung zu unterwerfen.

Zur Entscheidung der Frage, ob sich Mikroorganismen auch bei Sauerstoffabwesenheit zu entwickeln vermögen, hatte früher Hüfner¹⁾ Fibrin mit Wasser durch längeres Kochen in einem Kolben luftfrei gemacht, den Kolben zugeschmolzen und die Flüssigkeit hindredrin durch einen eigenthümlichen Kunstgriff, unter Luftabschluss, mit faulem Fleischinfus inficirt. Es zeigte sich, dass die Bacterien sich auch bei Sauerstoffabschluss reichlich vermehrt hatten und bei der Untersuchung der gebildeten Gase stellte sich heraus, dass diese nur aus Kohlensäure und Wasserstoff bestanden. Das Gasgemenge bestand aus 57,34 % Kohlensäure und 42,66 % Wasserstoff; Stickstoff hatte sich demnach bei diesem Fäulnissprocesse aus Fibrin bei Gegenwart von viel Wasser nicht entwickelt.

Versuch X. Ich habe stickstoffhaltige organische Substanzen bei Abwesenheit von Sauerstoff in wenig feuchtem Zustande der Fäulniss überlassen und in dem auftretenden Gasgemenge nur Kohlensäure und Sumpfgas nachweisen können. Um den Apparat längere Zeit sich selbst überlassen, etwa auftretende Gase aber sofort sammeln und untersuchen zu können, habe ich diesem die in Figur 4 wiedergegebene Gestalt gegeben. An den Versuchskolben a ist seitlich das Rohr c angeschmolzen, welches den Dreiweghahn — zum abwechselnden Auspumpen und Eintretenlassen des Füllgases — trägt; der Kolbenhals geht in das Gasableitungsrohr b aus, dessen unteres Ende mit dem Quecksilberventil d versehen ist. Das Quecksilberventilgefäss d hat zwei seitliche Rohransätze e und f.

Da sich bei früheren Versuchen herausgestellt hatte, dass der Sauerstoff bei der Fäulniss rasch verbraucht wird, so habe ich als Füllgas gerade diesen verwendet; denn war derselbe absorbirt, so befanden sich im Kolben nur die gasförmigen Producte der Fäulniss selbst. Als Versuchsobject diente nur wenig feuchter Pferdedünger. Der Kolben wurde zunächst abwechselnd luftleer gepumpt (der Grad der Verdünnung konnte auch hier an dem Gasableitungsrohr b ab-

1) Journ. pract. Chem., N. F., Bd. 13, S. 475.

gelesen werden) und mit Kohlensäure gefüllt, bis die atmosphärische Luft verdrängt war; sodann in früher beschriebener Weise mit reinem Sauerstoff gefüllt. Das Sauerstoffgas trat bei geschlossenem Rohransatz e (des Ventilgefässes) aus dem Ableitungsrohr f aus, wurde über Quecksilber aufgefangen und analysirt. Die Analyse ergab die Reinheit des Sauerstoffgases:

	v.	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen . . .	146.1	0,2835	19,6°	38,65
+ electrolyt. Wasserstoff. .	377.9	0,5076	19,5°	179,04
Nach der Verpuffung . . .	198,5	0,3375	16,6°	63,16

entsprechend: 99,948% Sauerstoff.

Hierauf wurde der Dreiweghahn bei c abgeschmolzen und der Apparat sich selbst überlassen. Es fand zunächst lebhaftere Absorption des Sauerstoffs statt, so dass das Quecksilber in dem Gasableitungsrohre in die Höhe stieg, bis etwa nur noch 80 mm. Druck im Innern des Kolbens herrschten. In diesem Zustande verblieb der Kolben etwa 4 Wochen lang. Dann machte sich eine Gasentwicklung bemerkbar, die nach und nach zunahm; nach etwa 3 Monaten begannen Gasblasen durch das Quecksilberventil zu entweichen. Es wurde nunmehr das Ableitungsrohr f in eine Quecksilberwanne getaucht und durch e reine Kohlensäure durchgeleitet, bis die atmosphärische Luft aus dem Ventilgefäss verdrängt war. Dann wurde auch das Rohr e abgeschmolzen. — Es begann nun eine Gasentwicklung, welche entsprechend der Aussentemperatur stärker oder schwächer war, aber immer so, dass durchschnittlich etwa 50 cbcm. Gas in 12 Stunden entwickelt wurden. Verdunkelung des Kolbens durch einen Ueberzug von schwarzem Papier hatte eine Aenderung in der Gasentwicklung nicht zur Folge. Das aufgefangene Gas wurde von Zeit zu Zeit der Analyse unterworfen; es bestand aus Kohlensäure und Grubengas. Sauerstoff war nicht mehr vorhanden. — Ich lasse einige Analysen dieses Gasgemenges folgen:

1. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	117,0	0,7001	20,9°	76,09
Nach Absorption der Kohlen- säure	57,8	0,6633	20,7°	35,64

Uebergeführt in's Eudiometer:

Gas feucht gemessen	132,5	0,2635	20,4°	32,49
+ Sauerstoff	432,0	0,5541	20,3°	222,80
Nach der Verpuffung	353,4	0,4782	20,3°	157,30
Nach Absorption der CO ₂	298,1	0,4505	19,4°	125,40

$$V_k = 31,90; V_c = 65,50; V = a = 32,49; V_g = 32,43.$$

Angewandt: Gasvolumen = 32,49.

Gefunden: Sumpfgas = 32,43.

Entsprechend: 99,815%.

Resultat: 53,160 Kohlensäure,
46,852 Sumpfgas,
99,912.

2. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	117,0	0,6959	21,9°	75,38
Nach Absorption der CO ₂	56,8	0,6383	22,0°	33,55

Uebergeführt in's Eudiometer:

Gas feucht gemessen	77,4	0,2036	21,8°	14,59
+ Sauerstoff	241,9	0,3651	21,8°	81,79
+ Luft	443,4	0,5597	21,6°	229,99
Nach der Verpuffung	405,7	0,5248	22,6°	196,65
Nach Absorption der CO ₂	381,0	0,5176	22,6°	182,14

Durch Natronlauge absorbierte CO₂ entsprechend CH₄ . . . = 14,51.

Angewandtes Gas = 14,59.

Resultat: 55,492 Kohlensäure,
44,264 Sumpfgas,
99,756.

3. Analyse.

	v,	Druck.	Temp.	v
Gas feucht gemessen	103,5	0,6936	19,0°	67,12
Nach Absorption der CO ₂	26,3	0,6226	19,5°	15,28

Uebergelührt in's Eudiometer:

Gas feucht gemessen	110,9	0,3363	16,8°	35,14
+ Sauerstoff	274,1	0,5028	16,8°	129,9
Nach der Verpuffung	163,3	0,3893	16,6°	59,93
Nach Absorption der CO ₂	78,8	0,3344	17,4°	24,77

Durch Natronlauge absorbirte CO₂ entsprechend CH₄ . . . = 35,16.

Angewandtes Gas = 35,14.

Resultat: 77,234 Kohlensäure,
 22,778 Sumpfgas,
 100,012.

Es geht also auch aus diesen Versuchen hervor, dass bei der durch Mikroorganismen bewirkten Zersetzung organischer stickstoffhaltiger Substanzen unter Abschluss von Sauerstoff freier gasförmiger Stickstoff nicht entwickelt wird.

Es präsentiert sich uns also als Endresultat vorstehender Untersuchungen die Thatsache, dass weder bei Anwesenheit, noch bei Abwesenheit von freiem Sauerstoffe, weder in Flüssigkeiten, noch in wenig feuchten — von Gasen gut durchdringbaren — Fäulnissgemischen gasförmiger Stickstoff durch die Thätigkeit der Mikroorganismen in Freiheit gesetzt wird.

Es ist dies um so bemerkenswerther, als man bisher immer das Gegentheil anzunehmen geneigt war und man auch im Auftreten von Stickstoff bei diesen Processen vom chemischen Standpunkte aus nichts Ueberraschendes finden dürfte. Es würde uns nicht befremden, bei den Processen

der langsamen Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Substanzen — analog denen der Verbrennung mit Feuererscheinung — gasförmigen Stickstoff frei werden zu sehen.

Auch bilden sich ja bei den Fäulnissprocessen Ammoniak, substituirte organische Ammoniake, und Amidosäuren einerseits, und andererseits — wenn auch nur in geringer Menge — salpetrige Säure, also Stoffe, durch deren Aufeinanderwirken allerdings gasförmiger Stickstoff frei zu werden pflegt. Dagegen ist indessen zu bedenken, dass trockene oder nur wenig feuchte Medien für das Zustandekommen dieser Reaction wenig günstig sein können und dass andererseits, damit gelöste Ammonsalze in salpetrige und Salpetersäure übergeführt werden, die Abwesenheit anderer verführbarer organischer Substanzen ein nothwendiges Erforderniss ist.

Tübingen, im August 1886.

Ein Apparat für die Harnstoffbestimmung mittelst unterbromigsaurem Natron.

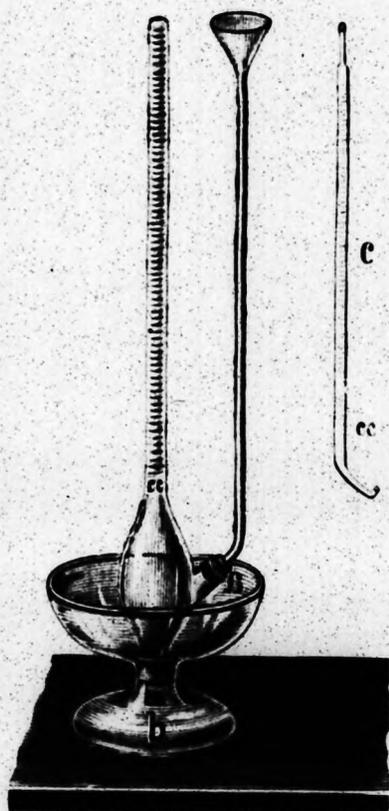
Von

Dr. John Marshall.

(Der Redaktion zugegangen am 6. August 1886.)

Der unten zu beschreibende Apparat ist eine Modification desjenigen von Dr. Greene und hauptsächlich dadurch von diesem unterschieden, dass das Messrohr leicht herausgenommen und gereinigt werden kann. Der beigefügte Holzschnitt zeigt den Apparat.

Die untere längliche Kugel nebst dem angeschmolzenen, in Cubikcentimeter eingetheilten Messrohr fasst ungefähr



77 ccm. und kann vermittelst eines durchbohrten Stopfens in dem schalenartigen Glasgefäß unten befestigt werden, so dass ein Ueberfließen der Bromlauge während der Operation nicht lästig wird.

Bei dem Gebrauch des Apparates wird der Daumen auf die Oeffnung a gehalten und die Bromlauge durch b hineingefüllt. Die letztgenannte Oeffnung wird dann durch einen Kautschukstopfen verschlossen; etwaige Luftbläschen lässt man durch a entweichen und in diese Oeffnung dann vermittelst der graduirten Pipette c den zu untersuchenden Harn einfließen, wobei die verdrängte Bromlauge in dem Behälter sich ansammelt. Wenn die Zersetzung beendigt ist und alle Gasbläschen sich im graduirten Theile des Rohres angesammelt haben, wird das Gas auf atmosphärischen Druck durch Eingiessen von Wasser in das vorher eingesetzte Trichterrohr (wie es die Figur zeigt), bis der Flüssigkeitsstand in beiden Schenkeln gleich hoch ist, gebracht. Die Berechnung geschieht wie gewöhnlich.

Der Apparat kann leicht auseinander genommen und gereinigt werden, was von Vorthail ist wegen der schmierigen Massen, die sich nach und nach in dem Messrohr ansammeln und es schliesslich unbrauchbar machen würden.

Die Apparate können in vorzüglicher Ausführung von den Herren Greiner und Friederichs in Stützerbach bezogen werden.

Med.-chem. Lab., Univ. von Pennsylvania.

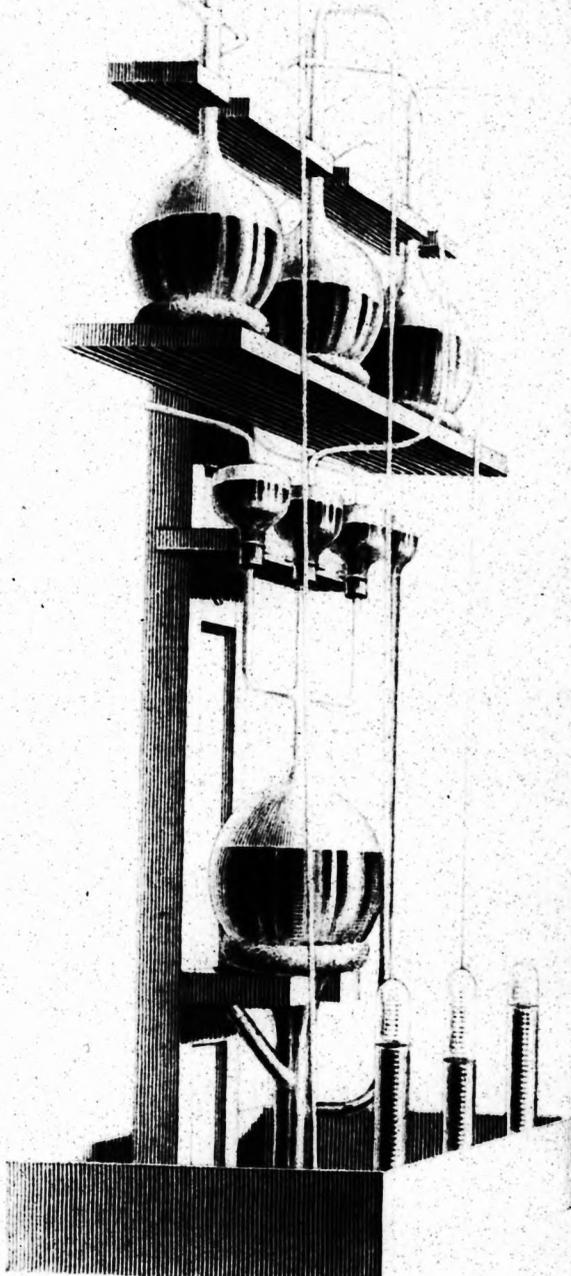


Fig. 7

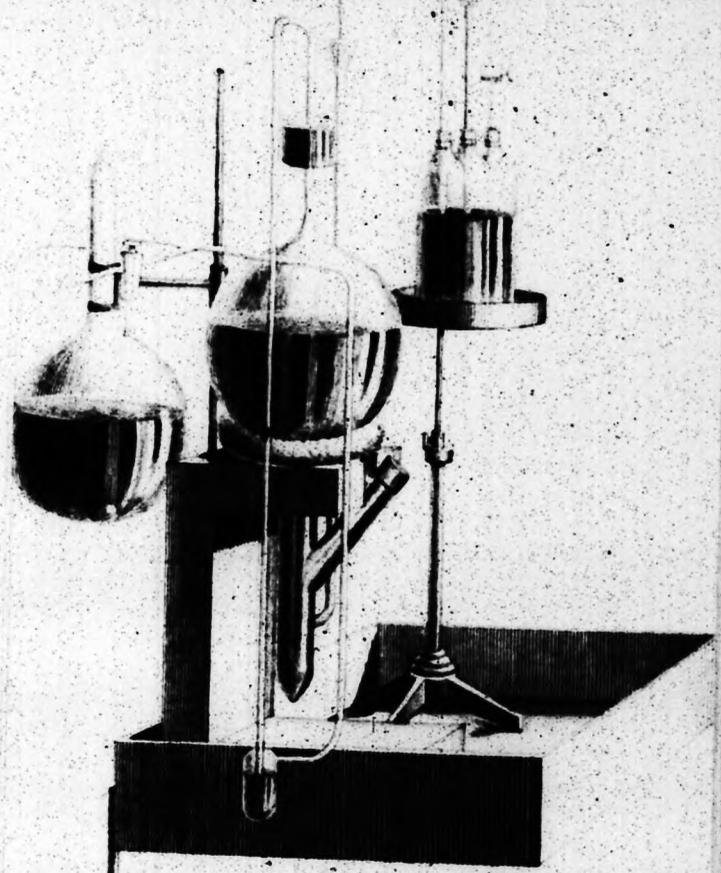
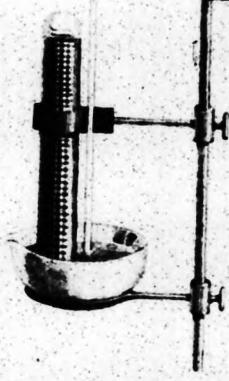


Fig. 1

Fig. 5

