De con. 3751

Ueber das Verhältniss

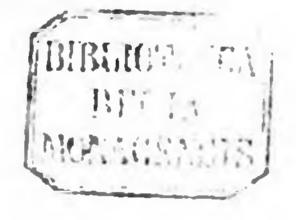
der

Harnsäure und des Guanin's

zur Vegetation.

 ${\tt Von}$

August Vogel.



Aus den Abhandlungen der k. bayer. Akademie der W. II. Cl. X Bd. III. Abth.

München 1870.

Verlag der k. Akademie, in Commission bei G. Franz.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

Ueber das Verhältniss der Harnsäure und des Guanin's zur Vegetation.

Von

August Vogel.

Harnsäure und Guanin — diese niemals im Peruguano fehlenden Bestandtheile — sind als Stickstoffhaltige Endprodukte der regressiven Stoffmetamorphose zu betrachten. Insbesondere erscheint das Guanin durch die Art und Weise seiner Umsetzung in Sarkin, in Xanthin und in Harnsäure jedenfalls im lebenden thierischen Organismus als transitorischer Träger des Stickstoffs, der von den Stickstoffhaltigen Gewebsbestandtheilen herstammt.

Das Verhalten des Guanin's und der Harnsäure zur Vegetation war bis jetzt durch direkte entscheidende Versuche noch nicht erschöpfend dargethan¹), somit konnte auch der Antheil dieser Substanzen an der notorischen Wirkung des Guano als Düngmittel nicht bekannt sein.

Eine Versuchsreihe, deren Resultate hier zur Mittheilung kommen, hatte es sich zur Aufgabe gestellt, der Beurtheilung des Guanin's und der Harnsäure in ihrer Bedeutung auf Pflanzenernährung einige sichere Anhaltspunkte darzubieten.

Vor der Beschreibung der ausgeführten Versuche ist noch der Darstellung des Guanin's, wie solches als Versuchsmaterial verwendet wurde, Erwähnung zu thun. Obschon dieser Körper in den Excrementen der Spinnen gefunden worden ist und aus diesem Materiale sehr rein dar-

¹⁾ J. v. Liebig, der chemische Prozess der Ernährung der Vegetabilien. 1865.

 $4 \tag{66}$

gestellt werden kann, so schien es doch geeigneter, sich das Guanin direkt aus dem Guano zu verschaffen, da es sich in diesem Falle um die Wirksamkeit desselben im Guano selbst handelt.

Zur Darstellung des Guanin's wurde ausschliesslich bester Peruguano (aus Hamburg bezogen) verwendet. Die Darstellung geschah durch längeres Kochen grösserer Mengen dieses Peruguano's mit Wasser unter Zusatz von Kalkhydrat. Das Kochen wurde stets so lange fortgesetzt, bis eine abfiltrirte Probe kaum noch gefärbt erschien. Nach Uebersättigung der filtrirten Lösung mit Essigsäure schlägt sich das Guanin mit etwas Harnsäure gemengt nieder. Die Trennung des Guanin's von der Harnsäure geschieht am besten, indem man den durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure kocht, wobei sich das Guanin löst, die Harnsäure aber zurückbleibt. Aus der salzsauren Lösung wird das Guanin durch überschüssiges Ammoniak gefällt. Zu bemerken ist noch, dass auf diese Weise auch aus dem besten Peruguano niemals mehr, als 0,6 proc. reinen Guanin's als farbloses krystallinisches Pulver erhalten werden konnte.

Da es bei den folgenden Versuchen Aufgabe wurde, geringe Mengen, ja mitunter Spuren von Guanin im Gemenge mit grösseren Quantitäten von verschiedenen Erden aufzufinden, so musste es von Interesse sein, eine charakteristische Reaktion des Guanin's, ähnlich der Murexidbildung der Harnsäure mit Salpetersäure, anwenden zu können. Charakteristisch ist zwar allerdings die Silberverbindung des Guanin's

Cs Hs Ns Θ + A_g N Θ s,

welche sich aus kochender Salpetersäure in feinen glänzenden Nadeln abscheidet. Als bestimmte Erkennungsreaktion hat sich aber der Silberniederschlag in diesem Falle nicht geeignet erwiesen, da hier das Guanin mit verschiedenen Erden vermengt aufgefunden werden musste, wobei der nie ganz fehlende Gehalt an Chloriden in denselben die Reaktion unsicher machte. Dagegen hat sich folgendes Verhalten des Guanin's als charakteristisch und zugleich als hinreichend empfindlich ergeben. Verdampft man nämlich eine Lösung von Guanin in rauchender Salpetersäure auf einem Platinblech, so hinterbleibt ein glänzender gelber Rückstand, der auf Zusatz von Kali sich unter rothgelber Färbung löst, die beim Verdunsten in's Violettrothe übergeht. Diese Farbenveränderung

ist so in die Augen fallend, dass nach dieser Methode sehr geringe Mengen von Guanin mit Erden und Pflanzenüberresten gemischt nachgewiesen werden konnten.

Für die Auffindung der Harnsäure diente selbstverständlich die bekannte Murexidreaktion und das Verhalten der Harnsäure zu salpetersaurem Silberoxyd, wodurch, wie man weiss, noch die geringsten Spuren von Harnsäure unzweifelhaft erkannt werden können.

Um die Bedeutung des Guanin's und der Harnsäure, — dieser beiden, obschon im Peruguano nicht in grossen Mengen vorkommenden, aber doch immerhin wesentlichen Bestandtheile — zur Pflanzenernährung kennen zu lernen, schien es vor Allem von Wichtigkeit, deren Verhalten im reinen Zustande zu verschiedenen Ackererden, dann zu einigen Vegetabilien festzustellen, da sich hieraus das Verhalten dieser Substanzen, wenn sie im Peruguano enthalten sind, zu Boden und Pflanze natürlich von selbst ergeben muss.

Die Arbeit theilt sich hiernach zunächst in folgende gesonderte Abschnitte.

- I. Versuche über das Verhalten des Guanin's und der Harnsäure zu verschiedenen Bodenarten.
- II. Versuche über das Verhalten des Guanin's und der Harnsäure zu einigen Vegetabilien, welche auf den damit behandelten Bodenarten gezogen.

I

Die Bodenarten, welche zu diesen Versuchen dienten, waren folgende:

- 1) ein Kieselsandboden,
- 2) ein Thonboden,
- 3) ein Kalkboden,
- 4) ein humöser Boden.

Diese vier Bodenarten sind als Vertreter sämmtlicher, in den mannichfachsten Abstufungen in einander übergehender Erdarten zu betrachten. Die Erforschung ihrer Verhältnisse zum Guanin und zur Harnsäure darf daher im Allgemeinen als ausreichend und maasgebend für die Beurtheilung dieser Frage erscheinen. Ohne in die ausführliche chemische Analyse dieser vier Ackererden näher eingehen zu wollen, — die analytischen Specialitäten sind überdiess, da es sich hier nur um allgemeine

Charakterisirung handelt, von sekundärer Bedeutung, — mögen nur folgende Angaben, welche zur Beurtheilung ihrer Natur ausreichend erscheinen, eine Stelle finden.

- 1) Der Kieselsandboden enthielt 90 proc. Sand, der grösstentheils, wie er auch am häufigsten vorkömmt, aus Quarz bestand; demselben war nur wenig Glimmer beigemengt. Der Rest vertheilte sich auf Kalk nebst Spuren von Thon und Eisenoxyd. Dieser Boden gehörte somit zu den unfruchtbaren und unter den Vegetabilien, die kärglich auf demselben lebten, sind nur Elymus arenarius und Carex hirta, nebst Festuca glauca zu erwähnen.
- 2) Der Thonboden enthielt 68 proc. Thon, ausserdem 6 proc. Eisenoxyd-oxydul, nur sehr wenig Kalk, keinen Humus. Dieser Boden ist
 somit als ein sogenannter strenger Boden zu bezeichnen. Seine Vegetation war vorzugsweise Potentilla reptans.
- 3) Der Kalkboden war ein künstlich dargestellter; er bestand aus 70 proc. kohlensaurer Kalkerde nebst 4 proc. kohlensaurer Magnesia, ausserdem war dem Boden noch etwas weiss gebrannte Knochenerde, geschlämmter Thon und Quarzsand beigemengt worden.
- 4) Der humöse Boden, ein Haideboden, bestand nur zur Hälfte aus Mineralbestandtheilen, hauptsächlich Kieselsand und Glimmer. Unter den organischen Bestandtheilen befanden sich 14 proc. löslicher Huminkörper. Das Uebrige bildeten unverweste Pflanzenüberreste.

Da, wie man weiss, Ackererde im frischen Zustande stets Ammoniak, wenn auch gewöhnlich nur in geringen Spuren, enthält, der Nachweis der Zersetzungsprodukte des Guanin's und der Harnsäure aber vorzugsweise auf die Entdeckung des Ammoniak's sich bezog, so war es nothwendig, sich zunächst von dem Gehalte an Ammoniak in den für die Versuche verwendeten Erden zu überzeugen. Mit dem wegen seiner Empfindlichkeit bekannten Nessler'schen Reagens wurden die vier Erden auf Ammoniakgehalt sorgfältigst geprüft. Kalk-, Sand- und Haideboden zeigten sich ganz frei von Ammoniak, nur im Thonboden waren Spuren von Ammoniak bemerkbar. Es fehlt somit der Ammoniakgehalt in diesen Erden entweder gänzlich oder ist verschwindend gering. Zu grösserer Sicherheit wurden indess die Erden vor dem Versuch noch in dünnen Schichten ausgebreitet, bei 100° C. längere Zeit getrocknet, so dass

hierauf auch im Thonboden keine Reaktion auf Ammoniak mehr entdeckt werden konnte.

Die Beimischung des Guanin's und der Harnsäure zu den Erden war in der Weise vorgenommen worden, dass die zugesetzte Menge 1 proc. betrug. Durch direkte Versuche an herausgenommenen Proben der Erdgemische hatte sich die Ueberzeugung herausgestellt, dass beide Bestandtheile, Guanin und Harnsäure, in dieser Vertheilung durch die erwähnten Reaktionen noch deutlich nachweisbar waren.

Nachdem Guanin und Harnsäure durch inniges Mengen in einer Reibschaale gleichmässig mit den Erden vertheilt worden waren, wurden die Gemenge in Glasgefässe von 5" Tiefe und 15" Durchmesser gebracht und von Zeit zu Zeit mit destillirtem Wasser befeuchtet, so dass dieselben den für die Vegetation geeigneten Wassergehalt zeigten. Die Gefässe befanden sich nebeneinander, in gleicher Weise dem Einflusse der Temperatur, des Lichtes und der Atmosphäre ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit erfolgte mittelst eines Spatels die Umarbeitung des Bodens, um auch die unteren Schichten an die Oberfläche zu bringen. Der Vorrath des zum Begiessen verwendeten destillirten Wassers war in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt, um eine Absorption von Ammoniak aus der Atmosphäre zu verhindern; dasselbe wurde stets vor der Anwendung zum Begiessen auf Ammoniak geprüft.

Die Untersuchung der Erden, welche nach der angegebenen Art in erster Reihe mit Guanin, in zweiter Reihe mit Harnsäure vermischt waren, geschah zu drei verschiedenen Zeitabschnitten und zwar 14 Tage, 4 Wochen und 6 Wochen nach der Aufstellung der Versuchsgemenge. Sie bezog sich zunächst auf den direkten Nachweis des Guanin's und der Harnsäure nach den bekannten Methoden.

Wenngleich die charakteristischen, jenen Reaktionen eigenthümlichen Farbenveränderungen bei der ersten Vornahme der Untersuchung, nachdem also seit der Aufstellung 14 Tage verflossen, noch deutlich wahrnehmbar waren, so konnte doch kein Zweifel darüber bestehen, dass bereits zu diesem Zeitpunkte schon eine Verminderung in dem Guaninund Harnsäuregehalte eingetreten war.

Nach vier Wochen konnte im Thon- und Kalkboden von Harnsäure keine Spur mehr wahrgenommen werden; der Sandboden zeigte noch

schwach die Murexidreaktion, in noch geringerem Grade der Humusboden. Es ergibt sich hieraus, dass im Sand- und Humusboden die Zersetzung der organischen Substanzen, insonderheit der Harnsäure, langsamer vor sich geht, als im Thon- und Kalkboden. Es mag unentschieden bleiben, ob nicht im Sand- und Humusboden noch Spuren von Guanin vorhanden gewesen; die angegebene Reaktion auf Guanin ist allerdings nicht in dem hohen Grade empfindlich, wie die Murexidreaktion auf Harnsäure, so dass hierin vielleicht der Grund liegen mag, dass geringe Spuren von Guanin der Nachweisung entgehen konnten.

Nach Verlauf von sechs Wochen, dem Zeitpunkte der 3. Untersuchung, waren auch im Thon- und Kalkboden nicht die leisesten Spuren von Harnsäure vermittelst der Murexidreaktion mehr wahrzunehmen. In einem mit der eben beschriebenen Versuchsreihe gleichzeitig ausgeführtem Versuche waren dieselben vier Erden mit Peruguano gemischt in offenen Gefässen unter denselben Verhältnissen, wie augegeben, zur Beobachtung aufgestellt worden.

Auch diese mit Peruguano versetzten Erden, nachdem sie einige Wochen durch Begiessen mit destillirtem Wasser feucht erhalten worden, zeigten nach dieser Zeit durchaus keine Murexidreaktion mehr; es war somit die im Peruguano enthaltene Harnsäure ebenfalls nur durch den Einfluss feuchter Erden gänzlich verschwunden, d. i. umgesetzt worden.

Nachdem also, wie gezeigt worden, das Guanin und die Harnsäure als solche in verhältnissmässig kurzer Zeit vollständig verschwunden waren, musste es Aufgabe sein, die Zersetzungsprodukte beider, nämlich Ammoniak und Salpetersäure, in den Erden nachzuweisen. Schon die qualitative Untersuchung der vier Erden ergab die Gegenwart von Ammoniak in auffallender Weise. Herausgenommene Proben der Erden wurden mit Wasser behandelt, filtrirt, die filtrirte Lösung mit kaustischem Kali versetzt und derselben hierauf das bekannte Nessler'sche Reagens zugefügt. Während die Erden vor ihrer Behandlung mit Guanin und Harnsäure, wie schon früher bemerkt, durchaus keine Ammoniakreaktion zeigten, ergab sich nun sofort auf das deutlichste der charakteristische rothe Niederschlag, am stärksten trat derselbe ein beim Thonboden. Diess mag wohl daher rühren, dass der Thonboden als ein schwerer

Boden das Ammoniak hartnäckiger zurückzuhalten vermag, als die übrigen zum Versuche verwendeten Bodenarten von mehr lockerer Struktur.

In Beziehung auf das Nessler'sche Reagens für Ammoniak, welches im Verlaufe der Ausführung dieser Arbeit sehr häufig zur Anwendung gekommen, muss bemerkt werden, dass ich zur Darstellung desselben folgende Vorschrift als die geeignetste erkannt habe. Man löst 7,5 Gramm Jodkalium in 30 C. C. destillirten Wassers, versetzt mit Quecksilberchloridlösung so lange als der Niederschlag durch Schütteln wieder verschwindet, setzt 18 Gramm kaustischen Kali's in 18 C. C. destillirten Wassers gelöst hinzu und verdünnt mit destillirtem Wasser auf 180 C. C. Die auf solche Weise hergestellte Quantität des Reagens wird am besten auf mehrere mit Glaskork wohlverschlossene Gläser vertheilt, jedes ungefähr zu 100 C. C. Inhalt. Da, wie ich wiederholt beobachtet habe, das Tageslicht nicht ohne zersetzende Wirkung auf die Zusammensetzung des Reagens zu sein scheint, so dürfte die Aufbewahrung im Dunkeln zu empfehlen sein. Selbstverständlich muss das zu den Versuchen angewendete destillirte Wasser, um Irrungen zu vermeiden, vollkommen Ammoniakfrei sein; der Vorschlag, dem Wasser vor der Destillation etwas doppeltschwefelsaures Kali zuzusetzen, verdient daher volle Berücksichtigung. Da indess doch bei aller Vorsicht der Aufbewahrung das Reagens nicht besonders haltbar ist, so erscheint nach meinem Dafürhalten dessen Darstellung in grösserer Menge als die hier angegebene, nicht rathsam.

Die Prüfung auf Salpetersäure geschah in der Art, dass herausgenommene Proben der Erden mit Wasser ausgezogen und die wässrigen Lösungen im Wasserbade nahezu abgeraucht wurden. Hierauf mit destillirtem Wasser verdünnt, trat unter Zugabe von etwas Indigolösung und chemisch reiner Schwefelsäure augenblicklich Entfärbung ein, und es konnte sogar noch ein zweiter und dritter Tropfen schwefelsauren Indigo's zugesetzt werden, um die Gegenwart von Salpetersäure entschieden zu kennzeichnen.

Als Resultat ergab sich in den vier Erden eine deutliche Reaktion auf Salpetersäure, man darf daher annehmen, dass Guanin und Harnsäure dem Boden beigemischt, nach einiger Zeit als Ammoniak und Salpetersäure in demselben vorhanden sind. Es bedarf kaum der Er-Aus d. Albh. d. II, Cl. d. k. Ak. d. Wiss. X. Bd. III. Abth. (10)

wähnung, dass die Erden vor ihrer Behandlung mit Guanin und Harnsäure bei der damit vorgenommenen Prüfung auf Salpetersäure keine Spur von Reaktion in der angegebenen Art zeigten; es ist also der nun vorhandene Salpetersäuregehalt ganz und gar auf Rechnung der umgesetzten Zusätze von Guanin und Harnsäure zu bringen.

Die Salpetersäurebestimmung musste sich selbstverständlich auf den qualitativen Nachweis beschränken; dagegen ist es versucht worden, die Grösse des Ammoniakgehaltes in den vier Erden festzustellen. Da hiezu natürlich, um vergleichbare Resultate zu erhalten, die Erden bei 100°C. getrocknet werden mussten, so war namentlich beim Kalkboden ein wenn schon unbedeutender Verlust an Ammoniak unvermeidlich. Die durch den Versuch erhaltenen Zahlen dürften daher um ein Geringes unter dem wahren Gehalte stehen. Die Ammoniakbestimmung selbst geschah in bekannter Weise nach Boussingault's Methode¹) durch Erwärmen der mit Wasser übergossenen und damit geschüttelten Erden unter Zusatz von kaustischer Magnesia und Auffangen eines Theiles des Destillationswassers in Normalschwefelsäure. Durch Zurücktitriren der Normalschwefelsäure mit Natronlauge fand sich der Ammoniakgehalt.

Die Anwendung der gebrannten Magnesia nach der Boussingault'schen Vorschrift muss bei dieser Art der Untersuchung ganz besonders hervorgehoben werden. Ich habe schon bei einer früheren Gelegenheit gezeigt²), dass Kali, Natron, Kalk oder Baryt mit oder ohne Erwärmen bei längerer Berührung mit eiweissartigen Körpern auf diese eine zerlegende Wirkung äussern. Ihre Anwendung gestattet daher, wenn es sich um Substanzen handelt wie Ackererde, Thon und andere in diese Gruppe gehörende Objekte, welche der Natur der Sache nach neben Ammoniaksalzen noch Proteinkörper enthalten, keine Sicherheit der Ammoniakbestimmung. Es ist gezeigt worden³), dass z. B. in einer und derselben Guanosorte durch Behandlung mit Kalkmilch weit mehr Ammoniak gefunden wurde, als durch Magnesiamilch und zwar in dem Verhältniss von 158: 100. Diess kann nur daher rühren, dass der

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 58. 378.

²⁾ Akadem. Sitzungsberichte. 20. März 1866. S. 308.

³⁾ a. a. O.

kaustische Kalk theilweise auf die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen des Guano's einwirkt und hiemit einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Quantität des erhaltenen Ammoniak's bedingt. Die kaustische Magnesia dagegen zersetzt die Ammoniaksalze vollständig, ohne auf die eiweissartigen Substanzen eine wesentlich zerlegende Wirkung zu äussern.

Es ergaben sich nach der beschriebenen Methode der Ammoniakbestimmung folgende Resultate:

Ammoniakgehalt in Procenten:

Y	Thombodon				0.201
1.	Thonboden .	•	•	•	0,501
II.	Kalkboden .	•	•	•	0,270
III.	Sandboden .	•	•	•	0,281
IV.	Humusboden	•	•	•	0,342

Der Vergleich der ersteren drei Versuchszahlen zeigt, dass der Thonboden am reichsten an Ammoniak geworden, der Kalkboden aber am wenigsten Ammoniak enthielt, der Sandboden ungefähr in der Mitte beider stand. Der verhältnissmässig geringere Ammoniakgehalt des Kalkbodens erklärt sich, wie schon erwähnt, aus der Natur dieses Bodens selbst, indem wahrscheinlich durch Umsetzung von Kohlensäure ein Verlust an Ammoniak veranlasst wurde.

Der im Verhältniss etwas grösser gefundene Ammoniakgehalt des Humusbodens ist vielleicht nicht ausschliesslich als Ergebniss der Versetzung des Guanin's und der Harnsäure aufzufassen; bei der grossen Menge organischer Substanzen, welche diese Bodenart charakterisiren, ist das Ammoniak zum Theil auch wohl von der Beimengung animalischer Bestandtheile unter den Pflanzenbestandtheilen des Bodens mitbedingt, obschon bekanntlich die hier mit Absicht in Anwendung gebrachte kaustische Magnesia die Zersetzung der Proteinstoffe weniger als ein anderes Alkali befördert.

Als Hauptresultat dieser ersten Versuchsreihe ergibt sich, dass Guanin sowohl als Harnsäure mit den vier Hauptrepräsentanten der Bodenarten vermischt durch den Einfluss des Wassers und der Luft nach einiger Zeit in Ammoniak und Salpetersäure übergeführt werden. Es stimmt diess ganz mit der bekannten Erfahrung überein, dass die Bestandtheile des Harns, wenn derselbe auf einer porösen Oberfläche z. B. auf Torfpulver ausgegossen ist, weit schneller in Ammoniak und

Kohlensäure sich umsetzen, als bei der Aufbewahrung im flüssigen Zustande, wobei die Berührung mit der Luft beschränkter ist. Ein ähnlicher Grad der Vertheilung findet statt, wenn die Harnsäure als Düngmittel dem Boden beigemischt ist. In diesem Falle tritt die Zersetzung weit schneller ein, als bei der einfachen Behandlung mit Wasser.

Lässt man in Wasser suspendirte Harnsäure in einem flachen Gefässe an der Luft stehen, so bemerkt man allerdings sogar nach einiger Zeit keine Veränderung; bei der Behandlung mit kaustischem Kali entwickelt indess die Harnsäurelösung nach wenigen Tagen Stehen schon deutlichen Geruch nach Ammoniak, dessen Gegenwart auch auf das Entschiedenste durch das Nessler'sche Reagens nachgewiesen wurde.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass Guanin und Harnsäure, wenn sie als Bestandtheile des Peruguano's dem Boden zugeführt werden, durch ihre Zersetzung dessen Gehalt an Ammoniak vermehren. Wie schon oben gezeigt ist sowohl Guanin als Harnsäure in einem mit Peruguano gedüngtem Boden nach einiger Zeit nicht mehr nachweisbar. Direkte Versuche, die Zunahme des Ammoniakgehaltes in den mit Peruguano gedüngten Bodenarten, so weit sie auf Rechnung der Guaninund Harnsäurezersetzung kommen, quantitativ zu bestimmen, konnten kein entscheidendes Resultat geben; bei dem doch immerhin geringen Gehalte des Peruguano's an Guanin und Harnsäure zu den schon fertig gebildeten Ammoniaksalzen, welche durch solche Düngung dem Boden zugeführt werden, musste es unentschieden bleiben, welcher quantitative Antheil den Zersetzungsprodukten des Guanin's und der Harnsäure an der allerdings sehr wesentlichen Bereicherung der Bodenarten durch Guanodüngung zugekommen.

II.

In dieser zweiten Versuchsreihe wurden zunächst die 4 Erdarten, wie sie zu den beschriebenen Versuchen gedient hatten, beibehalten und zwar in derselben Weise je mit 1 Proc. Guanin und Harnsäure vermischt. Zur Aussaat ist Hafer gewählt worden. Die Haferkörner waren aus einer grösseren Menge von Samen ausgesucht und bei der Aussaat wurde das Verhältniss der im landwirthschaftlichen Betriebe üblichen Menge, nämlich 2 bis 3 Centner auf 40,000 d, um das Doppelte überschritten. Es

schien diese Verdopplung der üblichen Aussaatmenge desshalb nothwendig, um eine grössere Menge von Pflanzen für den Versuch zu erhalten.

Auf jedes der mit den Erden gefüllten Gefässe, welche wie angegeben 15" Durchmesser hatten, kamen 1,8 Gramm Samen. Zum Vergleiche waren 4 Gefässe von derselben Grösse mit den 4 Erden ohne Beimengung von Guanin und Harnsäure gefüllt und auf diese in analoger Weise der Hafersamen gesät worden.

Die Aussaat hatte am 21. April 1869 stattgefunden. Das Begiessen geschah mit destillirtem ammoniakfreien Wasser und zwar nach Bedürfniss jeden Tag oder nach 2 bis 3 Tagen. Die Keimentwicklung der Haferkörner lag mit ganz geringen Unterschieden zwischen dem 28. April und 4. Mai, am 15. Mai hatten die Pflanzen im Durchschnitte sämmtlich eine Höhe von 0,5' erreicht. Ein wesentlicher Unterschied in der Entwicklung der Vegetation zwischen den mit Guanin und Harnsäure versetzten Bodenarten und zwischen den ungedüngt angewendeten war nicht zu bemerken. Gegen Ende Mai konnte die Vegetationsentwicklung, so weit sie unter diesen Verhältnissen möglich erschien, als vollendet betrachtet werden. Die Pflanzen wurden unmittelbar über dem Boden abgeschnitten und im frischen Zustande gewogen. Die Gewichtsunterschiede der Ernten auf gedüngtem und ungedüngtem Boden lagen innerhalb der Gränzen, welche Zufälligkeiten bei Vegetationsversuchen in kleinerem Maasstabe unvermeidlich bedingen, in keinem Falle durften die geringen Unterschiede als maasgebend für die Beurtheilung im Allgemeinen angesehen werden.

Die Untersuchung eines Theiles der frischen Pflanzen, welche auf den mit Harnsäure behandelten Bodenarten gezogen worden, auf Harnsäure, hatte ein entschieden negatives Resultat ergeben; in keiner derselben gelang es, die Murexidreaktion zu constatiren; es zeigte sich in dieser Beziehung durchaus kein Unterschied zwischen den Pflanzen, je nachdem sie auf dem mit Harnsäure behandeltem Boden oder auf den Bodenarten ohne diesen Zusatz gezogen waren. Hiernach bedarf es kaum der Erwähnung, dass die Prüfung auf einen Guaningehalt mittelst einer weniger empfindlichen Reaktion kein Resultat gewähren konnte. Gesetzten Falles auch wirklich Guanin oder Harnsäure in irgend einer Verbindung von den Wurzelfasern aufgesogen worden wäre, so könnten

diese auf keinen Fall in den Pflanzen nachgewiesen werden, da nach physiologischen Erhebungen alsbald in den ersten Wegen, also noch innerhalb der zartesten Wurzelorgane, die Umbildung der assimilirbaren Stoffe vor sich geht. So saugen die Wurzeln nach Ansicht der meisten Pflanzenphysiologen Humin- und Ulminsaure Salze (an Ammoniak gebunden) ein und doch kann bereits in den ersten Zellen kein Huminkörper mehr nachgewiesen werden.

In einem gleichzeitig angestellten Nebenversuche war der Thonboden mit einer weit grösseren Menge von Harnsäure, ungefähr 20 Proc. betragend, vermengt und darauf Hafer gesät worden. Auch die von einem so überreich mit Harnsäure gedüngten Boden geernteten Pflanzen ergaben bei der Untersuchung keine Spur eines Harnsäuregehaltes, welcher sogar in den Wurzelspitzen nicht nachweisbar war.

Man darf nach obigen Versuchen mit vollster Entschiedenheit behaupten, dass lebende Vegetabilien, welche auf einem mit Guanin und Harnsäure behandelten Boden gezogen worden, weder Guanin, noch Harnsäure in unverändertem Zustande enthalten.

Nach Mulder werden nur die Humussäuren mit den Alkalien und Ammoniak direkt aufgenommen, indess alle anderen organischen Stoffe schon vor der Aufnahme durch die Pflanzenwurzeln eine Umsetzung erfahren müssen. Die Pflanzen nehmen hiernach nicht bloss Kohlensäure und Ammoniak aus dem Boden auf, sondern zugleich in Wasser lösliche organische Salze, welche sofort in ihren ersten Wegen schon umgesetzt werden. Hierin liegt die Beförderung der Fruchtbarkeit durch Ammoniak, weil es condensirt im Boden mit der Ulmin-, Gein-, Humin-, Quell- und Quellsatzsäure ebenso wie mit Kali u. a. Salze bildet, die von der Pflanzenwurzel aufgenommen und alsbald zersetzt werden. Animalischer Dünger, Harn, Blut u. s. w. sind aus dem Grunde so werthvoll für die Vegetation, weil sie neben Ammoniak den Pflanzen auch Huminsäure u. dgl. darbieten.

Wegen nicht ausreichender Menge der auf den verschiedenen Bodenarten geernteten Pflanzen musste von einer quantitativen Ammoniakbestimmung, wie sie mit den Bodenarten ausgeführt worden, Umgang genommen werden, indem diese Art von Bestimmungen bekanntlich ein grösseres Material erfordert, als die ausgeführten künstlichen Vegetations-

versuche liefern konnten. Dagegen waren die Ernten mehr als zureichend, um den in den verschiedenen Pflanzen enthaltenen Stickstoff quantitativ zu bestimmen. Zur Stickstoffbestimmung wurden die bei 110° C. getrockneten Pflanzen verwendet. Die Methode der Stickstoffbestimmung, welche hier in allen Fällen zur Anwendung kam, war die bekannte Methode der Verbrennung mit Natronkalk und Auffangen der Verbrennungsprodukte in titrirter Schwefelsäure. Die Resultate folgen hier zur leichteren Uebersicht in schematischer Zusammenstellung, wobei zur Veranschaulichung des Vergleiches der Stickstoffgehalt der auf ungedüngtem Boden gezogenenen Haferpflanze stets = 100 gesetzt ist.

Stickstoffverhältnisse der Haferpflanze auf verschiedenen Bodenarten.

	a. ohne D	ünger	r. b. mit	Guanin.	. mit Harn	säure.
			I.	II.	III.	IV.
		7	Thonboden.	Kalkboden.	Sandboden.	Humusboden.
a.	ohne Dünger	•	100	100	100	100
b.	mit Guanin .	•	98	100	104	99
c.	mit darnsäure	•	102	102	104	99

Es ergibt sich aus diesen Vergleichszahlen auf das Deutlichste, dass die Beimischung von Guanin und Harnsäure in dem angeführten Verhältnisse zu den verschiedenen Bodenarten keinen regelmässig wesentlichen Einfluss auf den Stickstoffgehalt der darauf gezogenen Pflanze ausgeübt habe.

Zur Vervollständigung dieser Versuchsreihe wurde endlich noch die Haferernte, welche sich auf dem mit ungefähr 20 Proc. Harnsäure versetzten Thonboden ergeben hatte, auf ihren Stickstoffgehalt geprüft. Der Stickstoffgehalt ergab sich im Vergleiche mit der auf ungedüngtem Boden gezogenen Pflanze (= 100) zu 134. Diess entspricht einer Vermehrung des Stickstoffes, wie derselbe nach früheren, bei einer anderen Gelegenheit angestellten Versuchen ungefähr durch eine sehr ergiebige Stallmistdüngung erzielt werden kann. —

Schacht¹) vermuthet nicht mit Unrecht, dass die Düngerwirkung

¹⁾ Der Baum. Berlin 1853. S. 292.

des Chilisalpeters, des Guano's u. a. auf ihrem Stickstoffgehalte beruhe; namentlich wirke das an Harnsäure gebundene Ammoniak wohlthätig auf die Vegetation. Da die Verwesung zu Gunsten des Lebens wirkt, so glaubt er, dass diese Stoffe vor der Aufnahme durch die Pflanze noch weitere Zersetzung erleiden. Die Ansichten der meisten Physiologen und Chemiker gehen ebenfalls dahin, dass die so geschätzten stickstoffhaltigen Düngersorten eben wegen ihres Stickstoffs wirksam sind, indem es für wahrscheinlich gilt, dass Stickstoff sich mit Wasserstoff zu Ammoniak und der Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbinde. Nicht ohne bedeutenden Werth dürfte hier die Entscheidung Boussingault's sein. Nach seinem Dafürhalten erleidet die leblose organische Materie unter dem Einflusse von Feuchtigkeit und Wärme in Berührung mit Luft wesentliche Veränderungen und geht nach mehrfachen Umsetzungen allmälig in den Zustand einfacherer Zusammensetzung über. Die organischen Materien, die einer Zersetzung am schnellsten anheimfallen, sind immer diejenigen, welche Stickstoff enthalten. In Auflösung oder nur feucht sich selbst überlassen, zeigen sie alle charakteristischen Merkmale der Fäulniss und als das Resultat ihrer vollendeten Zersetzung treten Ammoniaksalze auf. Das Wasser begünstigt diese Umsetzungen, indem es selbst seine Bestandtheile dazu hergibt. Als ein schlagendes Beispiel führt er das Faulen eines quaternären Körpers, des Harnstoffs, unter Mitwirkung des Wassers an. 100 Theile Harnstoff liefern nach ihm 130 Theile kohlensauren Ammoniaks. Die Fähigkeit der organischen stickstoffhaltigen Körper, sich bei Gegenwart von Wasser und Wärme freiwillig zu zersetzen, leitet er von der Neigung des Stickstoffs ab, mit Wasser Ammoniak zu bilden. Auch J. v. Liebig geht von der Ansicht aus, dass stickstoffhaltige organische Materien bei ihrer Zersetzung stets Ammoniak liefern. Somit laufen die verschiedensten Ueberzeugungen in dem einen Punkt zusammen, dass die stickstoffreichen Düngsubstanzen in Folge von Fäulniss Umwandlung zu Ammoniaksalzen erfahren.

Um nun diese Annahmen zu prüfen, d. h. denselben eine sichere experimentelle Basis zu bieten, diente folgender Versuch, der zugleich bezweckte, die Frage, ob Harnsäure und Guanin direkt als Pflanzennahrung auftreten, ihrer endlichen Lösung entgegenzuführen.

Zu dem Versuche ist Sedum Telephium gewählt worden. Diese

Pflanzenspecies schien hiezu besonders geeignet, da sie bekanntlich als Natronpflanze zu den Fettkräutern gehört und mit einer grossen Menge von Wurzelfasern versehen ist. Der Pflanzenstock wurde mit Sorgfalt ausgehoben und durch Wasser vollständig von anhaftenden Erdtheilen befreit. Die Wurzeln bestanden aus ungefähr 30 spindelförmigen Wurzelknollen mit vielen Wurzelhaaren. Die Pflanze selbst war kräftig und bestand aus sechs Stengeln von bereits 1' Höhe, die Blätter waren 2" lang und 1" breit.

Zu dem anzustellenden Versuche diente eine Lösung von 6 Gramm harnsauren Natron's in einem Liter destillirten vollkommen ammoniakfreien Wassers. In diese Lösung, welche somit 0,6 Proc. harnsauren Natron's enthielt, — in einem passenden Porcellangefässe befindlich wurde die Pflanze mit ihrem Wurzelstocke eingesetzt. Die Pflanze hielt sich in der ersten Zeit ganz gut. Nach 4 Tagen schon bemerkte man in der Flüssigkeit deutlich mittelst des Geruches die beginnende Ammoniakbildung und das entstandene Ammoniak konnte auch vermittelst eines in Salzsäure getauchten Glasstabes durch Bildung der bekannten weissen Nebel von Chlorammonium, sowie mit anderen Reagentien nachgewiesen werden. Uebrigens enthielt die Lösung noch den grösseren Theil unzerstetzten harnsauren Natron's. Unterdessen welkten die älteren grösseren Stengel. Nach Verlauf von 10 bis 12 Tagen war die Harnsäure gänzlich verschwunden und es fand sich nur kohlensaures Natron und Ammoniak in Wasser gelöst. Der Wurzelstock selbst lieferte eine Menge neuer, gesunder und lebenskräftiger Triebe. Der Versuch hatte daher ein vollkommen lebensfähiges Individuum zum Objekt. Die neugebildeten Triebe, so wie die Wurzelhaare dienten zur experimentellen Erforschung folgender Endresultate.

Die Wurzelhaare, da bekanntlich die Pflanzen nur mittelst dieser die Bodennahrung aufnehmen, wurden, nachdem sie vollständig mit destillirtem Wasser gereinigt und getrocknet, mit dem gleichen Gewichte Kali und der 14fachen Menge Wassers zum Sieden erhitzt und in ein Gemeng von 2 Theilen Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser filtrirt. Es war kein Niederschlag zu bemerken. Ein Theil der Kalilösung mit Salpetersänre in mässiger Wärme abgedampft und mit Ammoniak betupft zeigte nicht die mindeste Murexidreaktion. Von der nach angegebener Art Aus d. Abh. d. II. Cl. d. k. Ak. d. Wiss. X. Bd. III. Abth. (11)

hergestellten Flüssigkeit wurde endlich noch ein Tropfen mit einem halben Tropfen Pottaschelösung versetzt und mittelst eines Glasstabes auf ein vorher mit salpetersaurem Silberoxyd befeuchtetetes weisses Filtrirpapier gebracht. Nach dieser von Schlangenbiss mitgetheilten Methode wird wie Versuche gezeigt haben noch 1/5000 Harnsäure durch einen gelben Flecken nachgewiesen. Die Reaktion trat aber nicht im Mindesten ein. Es ist somit in den Wurzelfasern dieser in Harnsäurelösung gezogenen Pflanze keine Spur von Harnsäure enthalten. Wenn man überhaupt mit Bestimmtheit und Grund behaupten will, dass Harnsäure und Guanin als direkte Pflanzennahrungsmittel wirken, so müssten sie doch wohl zunächst in den ersten Wegen nachweisbar sein und zwar wie im vorliegenden Falle bei ganz gesunden Pflanzenindividuen, denn bei kranken oder vielleicht theilweise abgestorbenen Pflanzen könnte durch Capillarwirkung allerdings Harnsäure im unveränderten Zustande aufgenommen werden. Da schon die Wurzelfasern keine Harnsäure enthielten, so bedarf es kaum der Erwähnung, dass die frischen Triebe der Pflanze in derselben Weise auf Harnsäure untersucht keine Spur davon wahrnehmen liessen. Dass indess Harnsäure und Guanin nur indirekt als Pflanzennahrung dienen, izt übrigens aufs Klarste schon dadurch bewiesen, dass wie gezeigt die Lösung der Harnsäure in Berührung mit frischen Pflanzenwurzeln alsbald anfing, ammoniakalisch zu werden, bis zuletzt jede Spur von Harnsäure aus der Lösung verschwunden war.

Die vergleichende Stickstoffbestimmung der in Harnsäure und in Ackererde gezogenen Wurzelfasern geschah nach der früher schon näher bezeichneten Methode. Die Vermehrung des Stickstoffgehaltes durch Behandeln der Pflanze mit Harnsäure steht nach mehreren unter sich sehr übereinstimmenden Versuchen im Verhältniss von 100: 195, sie ist demnach keineswegs eine unwesentliche. Da in den Wurzeln keine Spur von Harnsäure nachgewiesen werden konnte, so beweist demnach dieser Versuch, dass eine Düngung mit Harnsäure nur durch Umsetzung in Ammoniak, d. h. indirekt, für die Pflanzenernährung beitragen könne. Dasselbe ist der Fall bei der Behandlung der Pflanze mit Guanin.

Das getrocknete Kraut der frischen Triebe der in Ackerde und der unter dem Einflusse von Harnsäure gezogenen Pflanze zeigte in 81 (19)

Beziehung auf Stickstoffgehalt nahezu dasselbe Verhältniss wie die Wurzelfasern.

Es ist schon oben als Vermuthung angegeben worden, dass kranke oder theilweise abgestorbene Pflanzen durch Capillarwirkung Harnsäure unter Umständen aufnehmen könnten. Diess ist wie direkte Versuche gezeigt haben in der That der Fall, namentlich mit abgeschnittenen Pflanzentheilen. Zweige von Vitis vinifera, in eine Lösung von harnsaurem Natron eingestellt, begannen schon nach wenigen Stunden zu welken und in ihren vertrockneten Blättern konnte man nach einiger Zeit Spuren von Harnsäure deutlich nachweisen.

Aber auch mit dem Wurzelstocke aus der Erde genommene Pflanzen, wie Malva rotundifolia, Arenaria u. a. verwelken alsbald in der Lösung von harnsaurem Natron, ohne wie Sedum Telephium neue Triebe zu bilden. Die Wurzeln verlieren in dieser Lösung alsbald ihre Lebensfähigkeit, wie sich schon aus deren äuserem Ansehen ergibt. In diesem Zustande vermögen auch die Wurzelfasern Spuren von Harnsäure in die oberen Theile der Pflanze zu führen, woselbst sie nachweisbar waren. Wir haben es hier in diesem Falle mit einer todten Pflanze zu thun und es ist das Aufsteigen von Harnsäure in die vertrockneten Pflanzenorgane unter den gegebenen Umständen ebenso wenig auffallend, als als wenn dasselbe mit Streifen von Filtrirpapier vor sich ginge. Wenn daher von früheren Beobachtern in einzelnen Pflanzentheilen wirklich Harnsäure nachgewiesen und daraus der Schluss gezogen worden ist, dass Harnsäure als direkte Pflanzennahrung auftrete, so erklärt sich diess wohl daraus, dass jene Versuche ohne Zweifel todte Pflanzen zum Gegenstande hatten. Sobald die in eine Harnsäurelösung eingestellte Pflanze aufhört lebensfähig zu sein, so ändert sich selbstverständlich das Verhältniss zur Aufnahme von Salzen aus Lösungen und somit auch zur Aufnahme von Harnsäure. Das Aufsaugen folgt nur den Gesetzen der Capillarität. Wahrscheinlich beruht die ganze Controverse der Ansichten darauf, dass man mit Pflanzen operirte, deren Wurzeln alsbald in der Harnsäurelösung abstarben und nicht wie Sedum Telephium in unserem Versuche neue Triebe zu erzeugen vermochten. Es ist für diese Art der Versuche, wobei die Pflanze unmittelbar in die Lösung eingestellt wird, unumgänglich Bedingung, nur solche Pflanzen zu wählen,

10220190

deren Wurzeln in der Harnsäurelösung ihre Lebensfähigkeit bewahren, indem je nachdem man die eine oder andere Pflanzenspecies zum Versuche verwendet, das Resultat ein ganz anderes sein wird. Wurzelt die Pflanze in einem Boden, der mit harnsäurehaltigen Substanzen gedüngt ist, so kann von einer direkten Aufnahme um so weniger die Rede sein, als Harnsäure und Guanin, wie ausführlich gezeigt worden, durch Berührung mit Luft und Wasser im Boden selbst schon Zersetzung erfahren.

Es dürfte hier der Ort sein, noch einiger Versuche über den chemischen Unterschied zwischen rohem und aufgeschlossenem Peruguano zu erwähnen; obgleich dieser Gegenstand schon wiederholt von hervorragenden Chemikern behandelt worden ist, so möchten doch vielleicht die hier anzuführenden Versuche im Stande sein, einen Beitrag zur weiteren Aufklärung des zwischen beiden bestehenden Verhältnisses zu liefern.

Wenn behauptet worden ist, dass Harnsäure von concentrirter Schwefelsäure unzersetzt aufgelöst werde, so widerspricht dieser Angabe der thatsächliche Umstand, dass im aufgeschlossenen Peruguano die Murexidreaktion stets in weit geringerem Grade als im Rohguano auftritt. Behandelt man peruanischen Rohguano mit Salpetersäure und Ammoniak in bekannter Weise, so erhält man stets die charakteristische rothe Färbung überaus deutlich; dieselbe Guanosorte im aufgeschlossenen Zustande zeigt diese Reaktion fast kaum bemerkbar.

Die vergleichenden Bestimmungen der Harnsäuremengen im rohen und aufgeschlossenen Guano haben folgende Resultate ergeben:

I. Roher Peruguano, Harnsäure 4 Proc.

II. Aufgeschlossener Peruguano, Harnsäure 0,74 "

Ein einfacher Versuch zeigt, dass diese bedeutende und meines Wissens zum erstenmale quantitativ nachgewiesene Verminderung des Harnsäuregehaltes in aufgeschlossenem Peruguano von einer Zersetzung der Harnsäure durch den Aufschliessungsprozess selbst herrühre. 1) Lässt man nämlich eine klare Lösung von Harnsäure in Schwefelsäure portionenweise in Wasser einfliessen, so entsteht allerdings ein Nieder-

¹⁾ Harnsäure mit concentriter Schwefelsäure unter Erwärmen behandelt löst sich unter schwacher Bräunung und geringer Gasentwicklung; hiebei ist schweflige Säure- und Buttersäuregeruch zu bemerken.

schlag von unzersetzt gebliebener Harnsäure, jedoch zeigt der von dem Niederschlage abgegossene oder filtrirte Theil der Lösung deutlich Ammoniakgehalt mittelst des Nessler'schen Reagens. Es liegt hier der Einwand nahe, dass das Nessler'sche Reagens beim Nachweise von Ammoniak in harnsäurehaltigen Flüssigkeiten insoferne Irrthümer hervorrufen könnte, als Harnsäure selbst mit Quecksilbersalzen schon Fällungen bewirkt. Allein bei den hier beschriebenen Versuchen war die Harnsäure vorher stets vollständig abgeschieden, falls solche überhaupt noch vorhanden. Uebrigens ist auch der Niederschlag, insoferne derselbe von Harnsäure herrührt, völlig weiss, während der durch die geringste Spur von Ammoniak entstandene Niederschlag gelb, ja sogar gelbroth ist, und folglich leicht von dem weissen Harnsäureniederschlage unterschieden werden kann. Unzweifelhaft ist demnach ein Theil der Harnsäure durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Ammoniak umgesetzt worden. Dasselbe findet natürlich auch statt beim Aufschliessen des Peruguanos mit der in demselben enthaltenen Harnsäure, nur noch weit vollständiger durch die längere Berührung des Guano's mit Schwefelsäure und hieraus erklärt sich denn auch die mit aufgeschlossenem Guano in weit geringerem Grade auftretende Murexidreaktion. Der Stickstoffgehalt der Harnsäure ist hiernach durch den Aufschliessungsprozess für den Guano als Düngmittel keineswegs verloren gegangen, sondern tritt vielmehr in einer von der Pflanze weit leichter aufnehmbaren Form als schwefelsaures Ammoniak auf.

Eine ähnliche theilweise Umsetzung in Ammoniak, wie sie bei der Behandlung der Harnsäure mit Schwefelsäure nachgewiesen worden, findet auch statt, wenn man Guanin in Schwefelsäure löst. Wie bei der Harnsäure entsteht auch hier ein Niederschlag durch Wasser in der schwefelsauren Guaninlösung und der vom Niederschlage abgegossene Theil der Lösung zeigt deutlich Ammoniakreaktion mittelst des Nessler'schen Reagens.

Direkte Stickstoffbestimmungen mit rohem und aufgeschlossenem Guano ausgeführt haben folgende Resultate ergeben:

- I. Roher Guano, Stickstoffgehalt 10,7 Proc.
- II. Aufgeschlossener Guano, Stickstoffgehalt 9,2 ...
 Die hier angegebenen Zahlen sind das Mittel aus drei ganz nahe

22 (84)

übereinstimmenden Versuchen. Diese Art der Stickstoffbestimmung ergibt selbstverständlich den Gesammtgehalt an Stickstoff, d. h. den Stickstoff der complexen organischen Verbindungen zugleich mit dem Stickstoffgehalte des im Guano enthaltenen Ammoniaks. Da nun aber ein Theil der complexen organischen Verbindungen des Guano's durch die Operation des Aufschliessens in Ammoniak übergeführt wird, wie im Vorhergehenden gezeigt worden, so konnte schon a priori ein etwas grösserer Ammoniakgehalt des aufgeschlossenen Guano's im Vergleiche mit dem rohen Guano erwartet werden. Die direkte Bestimmung des Ammoniaks in beiden Guanosorten hat diess in der That auf das Entschiedenste bestätigt.

Ammoniakgehalt 7,99 Proc.

I. Rohguano,

II. Aufgeschlossener Guano 8,16 "

Wie man aus den Zahlen des Gesammtstickstoffgehaltes erkennt, besteht in der Gesammtmenge des Stickstoffes zwischen rohem und aufgeschlossenem Guano ein Unterschied von 1,5 Proc. Hiemit stimmen auch frühere Versuche in dieser Beziehung nahe überein, indem stets um 1,5 bis 2,5 Proc. Stickstoff im aufgeschlossenen Guano weniger, als im rohen aufgefunden wurden. Es wäre ein grosser Irrthum, hieraus zu schliessen, dass durch die Operation des Aufschliessens selbst ein Verlust an Stickstoffgehalt herbeigeführt werde. Denken wir uns ein Pfund gesiebten Rohguano's mit Schwefelsäure aufgeschlossen, so wird natürlich nach dem Aufschliessen das ursprüngliche Gewicht um so viel vermehrt sein, als der Schwefelsäurezusatz betragen. Es muss daher der Stickstoffgehalt, da er nun auf eine grössere Gewichtsmenge vertheilt ist, stets nach diesem Verhältnisse im Vergleiche zum ursprünglichen Stickstoffgehalte verringert erscheinen. Wenn durch Analysen der Stickstoffgehalt im rohen und aufgeschlossenen Guano gleichgross gefunden worden, so ist unter der Voraussetzung, dass die analysirte Sorte von Rohguano auch der aufgeschlossenen Sorte zu Grunde liege, - wie diess bei den hier beschriebenen Versuchen der Fall war — mit aller Bestimmtheit ein Fehler in der Ausführung des Versuchs anzunehmen.

Um den Zuwachs an Schwefelsäure, welchen der Guano durch den Prozess des Aufschliessens gewinnt, kennen zu lernen, wurde die Gesammtmenge der Schwefelsäure im aufgeschlossenen und im rohen Guano bestimmt. Bie Bestimmung geschah in der Art, dass man von jeder der beiden Guanosorten gewogene Mengen in ein schmelzendes Gemisch von Salpeter und kohlensaurem Natron eintrug und aus der angesäuerten Lösung der geschmolzenen Masse die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum fällte.

Es ergaben sich folgende Resultate:

- I. Rohguano, Schwefelsäuregehalt 6,4 Proc.
- II. Aufgeschlossener Guano, " 18,1 "

Der aufgeschlossene Guano enthält somit um 11,7 Proc. Schwefelsäure mehr, als der Rohguano, welcher Ueberschuss selbstverständlich bei der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile in Rechnung zu bringen ist. Die folgende Zusammenstellung der einzelnen Bestandtheile des Peruguano im rohen und aufgeschlossenen Zustande, wie sie die vergleichende Analyse ergeben, bietet nach meinem Dafürhalten ein anschauliches Bild von dem Einflusse der Aufschliessungsoperation auf die Gruppirung der Bestandtheile in beiden Guanosorten.

Uebersichtliche Zusammenstellung der Bestandtheile des rohen und aufgeschlossenen Peruguano's.

						Wirklicher Proc. Gehalt nach Abzug der 10Proc. SO ₃ z. Aufschl.	
Harnsäure		4	Proc.(1,333	N.	0,74	0,84 (0,28 N)	
Schwefelsäure		6,4	3 5		10,10		
Phosphorsäure	a) lösliche	2,8	"		10,40		
Thosphorsaure	b)unlösl.	9,06	3 ,,		1,50		
Ammoniak		7,99	$\frac{(6,580 \text{ N.})}{7,913}$		8,16	$9,27\frac{(7.634 \text{ N.})}{7,914}$	
Stickstoff	-	0,50	(Rest 2,587)	9,20	10,45 (Rest2,536)	

Im aufgeschlossenen Guano fehlen, wie man aus der Zusammenstellung ersieht, 3,16 Proc. Harnsäure, welche jedoch bereits in Ammoniak umgebildet im Ammoniakgehalte zu suchen sind. 3,16 Harnsäure entsprechen 1,28 Ammoniak, gerade um diese Menge hat auch der aufgeschlossene Guano wirklich an Ammoniak zugezommen, denn 9,27—7,99 = 1,28. Der Rest von Stickstoff, (2,5) findet sich noch im unzersetzten Zustande als nachwirkende Quelle.

Ich erfülle mit grösstem Vergnügen eine Pflicht der Anerkennung, wenn ich hier am Schlusse das wesentliche Verdienst hervorhebe, welches Herr Ludwig Raab sich um die Ausführung dieser Arbeit erworben und mich dadurch zu besonderem Danke verpflichtet hat.

Es erübrigt noch, die Hauptresultate der hier mitgetheilten Versuche in einigen Hauptpunkten zusammenzufassen:

- 1) Harnsäure und Guanin werden in einer jeden Bodenart nach einiger Zeit in Ammoniak und Salpetersäure übergeführt; der Gehalt des Bodens an diesen Bestandtheilen erfährt daher durch Zusatz von guaninund harnsäurehaltigen Materialien eine Bereicherung.
- 2) Pflanzen, welche auf einem mit Harnsäure und Guanin gedüngten Boden gezogen sind, enthalten weder in den Wurzeln, noch in den Blättern die geringste Spur von Harnsäure und Guanin.
- 3) Durch eine reichliche Düngung des Bodens mit Guanin- und Harnsäure erscheint der Stickstoffgehalt der Haferpflanze im Vergleiche zur Pflanze auf gewöhnlichem Ackerboden gezogen, um etwas vermehrt.
- 4) Durch die Einstellung frischer Pflanzen in Lösungen von Guanin und Harnsäure wird die Zersetzung dieser beiden Substanzen sehr wesentlich beschleunigt.
- 5) Die Untersuchung einzelner Theile der in Lösungen von Guanin und Harnsäure eingestellten lebensfähigen Pflanzen zeigte keine Spur eines Gehaltes von Harnsäure und Guanin. Dagegen ergaben die Wurzeln und Blätter der mit Guanin und Harnsäure in Berührung gestandenen Pflanzen eine Vermehrung des Stickstoffgehaltes zu erkennen im Vergleiche zum Stickstoffgehalte derselben Pflanzengattung, wenn sie im Freien, auf gewöhnlichem Ackerboden gewachsen war.
- 6) Guanin und Harnsäure lösen sich in Schwefelsäure nicht ohne theilweise Zersetzung auf, vielmehr wird ein Theil in schwefelsaures Ammoniak umgewandelt; der Verlust des Guano's an Harnsäure und Guanin durch Aufschliessen gleicht sich daher durch eine entsprechende Vermehrung des Ammoniakgehaltes aus.
- 7) Im aufgeschlossenen Peruguano finden sich die Pflanzennährstoffe schon grossentheils zur direkten Aufnahme vorbereitet, während der noch unzersetzte Theil als fernere Nährquelle fortwirken kann.