

Ich nahm auf 1 Molekül der Nitroverbindung ausser Weingeist zuerst 2 Moleküle Phenylhydrazin, aber später, da viel Nitroverbindung intact geblieben war, 3 Moleküle. Der Weingeist wurde schliesslich mehrentheils abdestillirt und im Destillat mit Wasser vermischt, worauf sich Benzol abschied. Siedepunkt 79—80° und die sonst bekannten Eigenschaften.

Der noch weingeisthaltige Destillationsrückstand setzte eine dunkle, krystallinische Masse ab, welche aus heissem Wasser in feinen Nadeln anschoss, deren Analyse auf das Ammoniumsalz des Dinitrophenols stimmte. In der That wurde aus dem Präparat mit Mineralsäure diese Nitroverbindung frei gemacht.

Die Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge des Dinitrophenol-Ammoniums (s. o.) auf das allerdings sehr leicht veränderliche Diamidophenol hatte keinen Erfolg, beziehungsweise sie ergab — abgesehen von noch ziemlich viel unverändertem, aber anilinhaltigem Phenylhydrazin — nur wenig erquickliche, nicht krystallisirende Substanzen.

Ohne Zweifel wirkt übrigens das Phenylhydrazin auch auf das Dinitrophenol, wenigstens in der Hauptsache, reducirend ein.

Zuzüglich hat sich gezeigt, dass erwähntes Hydrazin auch mit dem Nitrobenzol und noch anderen aromatischen Nitroverbindungen reagiren kann, doch habe ich diese Vorgänge nicht näher untersucht.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 311. E. Schulze: Bilden sich Nitrate im Organismus höherer Pflanzen?

(Eingegangen am 10. Mai.)

Die Mittheilung Kreusler's in No. 6 dieser Berichte (S. 999 bis 1001) veranlasst mich, aus einer Untersuchung, welche mich seit längerer Zeit beschäftigt hat, an dieser Stelle Einiges mitzuthellen.

Durch das Auffinden beträchtlicher Nitratsmengen in jungen Kartoffelpflanzen (gewachsen in Boden, welcher seit Jahren keine Salpeterdüngung erhalten hatte) wurde Kreusler bewogen, über die obige Frage einen Versuch anzustellen. Er zog Kartoffeln in Sägespähen, welche mit einer stickstofffreien Nährstofflösung begossen wurden und untersuchte, ob auch unter diesen Umständen die jungen Triebe nitrat-haltig wurden. Das Resultat der nach Schlösing's Princip ausgeführten Bestimmungen war ein ganz negatives. Kreusler schliesst

daraus, »dass die in der Kartoffelpflanze zu gewissen Zeiten sich anhäufenden Nitrate nicht das Product eines an die Vegetation als solche geknüpften Processes vorstellen, sondern dass die Bedingungen ihres Auftretens ausserhalb der Pflanze gesucht werden müssen.«

Es giebt Erscheinungen, welche auf den ersten Blick noch mehr für eine Nitratbildung im Pflanzenorganismus zu sprechen scheinen, als die Beobachtung, durch welche Kreusler zur Anstellung des erwähnten Versuchs veranlasst wurde. Ich fand Nitrate in etiolirten Kürbis- und Lupinenkeimlingen, welche in reinem, zuvor mit destillirtem Wasser ausgewaschenen Sand gezogen und während ihres Wachstums nur mit destillirtem Wasser begossen worden waren<sup>1)</sup>. Die vorgefundenen Nitratmengen waren in einigen Fällen nicht unbedeutend.

Auch diese Erscheinung liefert jedoch keinen unanfechtbaren Beweis für die Annahme, dass im Organismus höherer Pflanzen eine Bildung von Nitraten stattfindet<sup>2)</sup>. Beim Aussprechen dieser Ansicht stütze ich mich auf weitere an Lupinenkeimlingen ausgeführte Versuche.

Keimlinge der genannten Art, gezogen auf paraffinirten Gaze-netzen, welche über flache, mit destillirtem Wasser gefüllte Glasgefässe gespannt waren, enthielten keine Nitrate. Die in 5 Vegetationen solcher Keimlinge nach dem Schlösing'schen Princip ausgeführten Bestimmungen gaben ein ganz negatives Resultat<sup>3)</sup>. Ferner aber vermochte ich in dem aus den frischen Keimlingen ausgepressten Saft selbst mittels Diphenylamin keine Nitrate nachzuweisen<sup>4)</sup>. Bei dieser

<sup>1)</sup> Ueber das Vorkommen von Nitraten in Kürbiskeimlingen habe ich im Journ. f. praktische Chemie [2] Bd. 32, S. 451 eine kurze Mittheilung gemacht; Kreusler erwähnt diese Mittheilung in seiner Abhandlung.

<sup>2)</sup> Bei Mittheilung der Thatsache, dass die in Sand gezogenen Kürbiskeimlinge Nitrate enthalten, habe ich in der citirten Abhandlung S. 453 geäußert, »es sei nicht ersichtlich, wie die Nitrate von Aussen in die Keimlinge hineingekommen sein könnten und man müsse daher wohl annehmen, dass sie sich in den letzteren gebildet haben.« Diese Annahme glaube ich jetzt modificiren zu müssen, wie aus den oben im Text enthaltenen Mittheilungen hervorgeht. Uebrigens habe ich durch jenen Ausspruch über den Ursprung der in den Keimlingen vorgefundenen Nitrate etwas Bestimmtes nicht aussagen wollen, wie auch aus dem auf S. 458 der citirten Abhandlung Gesagten zu ersehen ist.

<sup>3)</sup> Bei Ausführung der Bestimmungen wurde nur ungefähr je  $\frac{1}{2}$  ccm Gas erhalten; es liess sich nicht nachweisen, dass Eisenvitriollösung etwas von diesem Gas absorbirte. Für die Bestimmungen wurden Extracte verwendet, welche aus durchschnittlich 4 g Keimpflanzen-Trockensubstanz dargestellt worden waren.

<sup>4)</sup> Bei der Prüfung wurde eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure verwendet. Dass die Gegenwart der organischen Saftbestandtheile nicht den Nachweis der Nitrate durch dieses Reagens hinderte, wurde durch besondere Versuche festgestellt.

Prüfung kamen Keimlinge zur Verwendung, deren Vegetationsdauer 14, 18 und 20 Tage betragen hatte.

Aus dieser Thatsache ergibt sich, dass Nitrate nicht ein normales Stoffwechselproduct der unter Lichtabschluss sich entwickelnden Lupinenkeimlinge sind. Denn wäre letzteres der Fall, so hätten nicht nur die im Sand, sondern auch die auf Gazenetzen gezogenen Keimlinge nitrathaltig werden müssen<sup>1)</sup>.

Dass die im Sand erwachsenden Keimlinge nitrathaltig wurden, lässt sich vielleicht in folgender Weise erklären: Es ist sehr wahrscheinlich, dass aus den Keimlingen in den Sand stickstoffhaltige Substanzen übergingen. Zieht man Lupinenkeimlinge auf Gazenetzen in destillirtem Wasser, so nimmt das letztere stickstoffhaltige Stoffe auf, deren Quantität freilich nur eine geringe ist (m. vergl. die w. u. gemachten Angaben). Dass das Gleiche auch stattfindet, wenn man die im Sand erwachsenden Keimlinge mit destillirtem Wasser begiesst, ist doch wohl anzunehmen. Wenn nun auf Kosten dieser stickstoffhaltigen Stoffe im Sand Nitrate sich bilden, und wenn letztere von den Keimpflanzen aufgenommen werden, so können diese nitrathaltig werden, ohne dass in ihnen selbst Nitratbildung stattgefunden hat.

Sind diese Annahmen richtig, so muss reiner Sand, in welchen man Keimlinge einsetzt, während der Vegetation der letzteren nitrathaltig werden. Dies war auch der Fall. Als Sand, in welchem 3 Wochen lang Lupinenkeimlinge vegetirt hatten, getrocknet, zur Entfernung etwa vorhandener Wurzelreste gesiebt und dann untersucht wurde, erwies er sich als nitrathaltig; ein mit Wasser daraus dargestellter, durch Eindunsten auf ein geringeres Volumen gebrachter Extract gab sowohl mit Diphenylamin als mit Brucin Salpetersäure-Reaction (beiläufig sei erwähnt, dass dieser Extract auch mit Nessler'schem Reagens schwache Ammoniakreaction gab).

Der Sand, welcher für diese Versuche verwendet wurde, war ein ziemlich grobkörniger kalkhaltiger Flusssand. Während der Vegetation der Keimlinge wurde er nur mässig feucht gehalten, so dass der Luftzutritt nicht gehemmt war.

Die im Vorigen mitgetheilten Beobachtungen lassen es als möglich erscheinen, dass im Sand auf Kosten der aus den Wurzeln der Keimlinge ausgetretenen stickstoffhaltigen Stoffe Nitrate entstehen und dass durch Uebergang der letzteren in die Keimlinge diese nitrathaltig werden. Eine Frage freilich ist es, ob ein so beträchtlicher Nitratgehalt, wie er für einige Vegetationen von Keimlingen constatirt wurde, aus jenem Vorgang erklärt werden kann. Denn die Quantität der aus

<sup>1)</sup> Kürbiskeimlinge entwickelten sich auf Gazenetzen so schlecht, dass ich nicht untersuchen konnte, ob dieselben unter solchen Umständen nitratfrei wurden.

den Keimlingen austretenden stickstoffhaltigen Stoffe ist nur eine geringe. In zwei von W. Umlauf und mir <sup>1)</sup> ausgeführten Versuchen betrug die diesen Stoffen angehörende Stickstoffmenge nur 0.3—0.4 pCt. vom Stickstoff der Keimlinge (bei 12 tägiger Vegetation der letzteren). Allerdings war auch die in den Keimlingen vorgefundene Nitratmenge in der Regel nur eine geringe. So enthielten z. B. etiolirte Lupinenkeimlinge, welche 3 Wochen lang bei einer Temperatur von 18—20° C. in Sand vegetirt hatten, in lufttrocknem Zustande 0.224 pCt. Kaliumnitrat <sup>2)</sup>. Die dieser Nitratmenge entsprechende Stickstoffquantität betrug nur ungefähr 0.28 pCt. vom Gesamtstickstoff der Keimlinge. In einer zweiten, in derselben Weise gezogenen Vegetation von Keimlingen war der Nitratgehalt noch etwas geringer. Dagegen enthielten Keimlinge der gleichen Art, welche etwas länger als 3 Wochen in einem sehr warmen Raum (bei ca. 25°) vegetirt hatten, in lufttrocknem Zustande nicht weniger als 3.03 pCt. Kaliumnitrat (so dass ungefähr 3 pCt. des Gesamtstickstoffs der Keimlinge auf Nitrat fielen) — ohne dass in diesem Falle meines Wissens eine Salpetersäurequelle vorhanden war, welche in den anderen Versuchen fehlte <sup>3)</sup>. Auch die in Sand gezogenen Kürbiskeimlinge zeigten im Nitratgehalt bedeutende Schwankungen, für welche ich eine Erklärung nicht zu geben weiss.

Wenn ich auch, besonders im Hinblick auf die zuletzt erwähnten Umstände, es nicht als sicher hinstellen kann, dass die im Sand gezogenen Keimlinge nur durch Aufnahme von Nitraten, welche auf Kosten

<sup>1)</sup> Landw. Jahrbücher, herausgegeben von H. Thiel, Bd. 5, S. 830. Die betreffenden Versuche führten wir in folgender Weise aus: Lupinenkeimlinge wurden auf Gaze netzen gezogen, welche über flache mit destillirtem Wasser gefüllte Glasgefäße gespannt waren. Nach 12 tägiger Vegetation der Keimlinge wurden letztere entfernt: die im Glasgefäß befindliche Flüssigkeit wurde filtrirt und eingedunstet, der Rückstand zur Stickstoffbestimmung verwendet.

<sup>2)</sup> Berechnet nach dem Ergebniss einer nach Schlösing's Methode (Modification von Tiemann) ausgeführten Salpetersäurebestimmung.

<sup>3)</sup> Möglich ist es, dass in diesen wie in den anderen Versuchen ausser den aus den Wurzeln der Keimlinge ausgetretenen Stoffen auch die Bestandtheile abgestorbener Wurzelfasern an den im Sand vorgehenden Umsetzungen sich theilnahmen. Uebrigens sei hervorgehoben, dass die oben gemachten Mittheilungen, sich nur auf Keimlinge beziehen, welche während der Dauer der Versuche gesund geblieben waren. Etiolirte Keimlinge, mag man sie nun in Sand oder auf Gaze netzen ziehen, gehen meist nach Verlauf gewisser Zeit unter Fäulnisserscheinungen zu Grunde. Der Zeitraum, innerhalb dessen dieses eintritt, variirt (wahrscheinlich ist die Qualität des Samens von Einfluss). Die aus sehr gutem Samen gezogenen Lupinenkeimlinge, welche für meine Versuche benutzt wurden, blieben 3 Wochen lang gesund, häufig aber noch länger (insbesondere dann, wenn sie in reinem Sand gezogen wurden).

der aus den Wurzeln der Keimlinge ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Stoffe <sup>1)</sup> sich bildeten, nitrathaltig geworden sind, so ist ein solcher Vorgang doch wenigstens als möglich zu bezeichnen und es kann demnach bei der gegenwärtigen Sachlage das Vorkommen von Nitraten, in Keimlingen, welche unter Verwendung nitratfreien Samens in reinem, mit destillirtem Wasser ausgewaschenen Sand gezogen wurden, nicht als ein Beweis für die von Berthelot und André ausgesprochene Annahme gelten, dass im Organismus höherer Pflanzen Nitrats sich bilden können.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### 312. Richard Möhlau und Carl Hoffmann: Ueber Unterchlorigsäureester von Isonitrosoverbindungen.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die Verbindungsfähigkeit der unterchlorigen Säure mit Nitrosophenol wurde von dem Einen von uns auf die Anwesenheit der Oximidgruppe in letzterer Substanz zurückgeführt. Daran anschliessend wurde mitgetheilt, dass sich das Acetophenonoxim gleichfalls mit unterchloriger Säure vereinige, und die Ansicht ausgesprochen, dass sämtliche Isonitroso- oder Oximidverbindungen, das Hydroxylamin selbst nicht ausgeschlossen, Unterchlorigsäureester zu bilden im Stande seien.<sup>2)</sup>

Indem wir uns zur Prüfung der Richtigkeit dieser Vermuthung vereinigten, haben wir dieselbe bei den bisher untersuchten Körpern dieser Klasse bestätigt gefunden, nur bei dem Hydroxylamin selbst ein etwas abweichendes Verhalten beobachtet.

Im Folgenden geben wir die Beschreibung der gewonnenen Resultate.

#### 1. Hydroxylamin und unterchlorige Säure.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin eine Lösung von unterchloriger Säure, welche man durch Sättigen einer zehnpromcentigen Natronlauge mit Chlor in der Kälte

<sup>1)</sup> Eventuell auch auf Kosten der stickstoffhaltigen Bestandtheile abgestorbener Wurzelfasern.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 283.