

gibt, dass 11fach acetylrte Melitriose 68.32 pCt. Essigsäure bei der Verseifung bildet. Aus der nahen Uebereinstimmung der Ergebnisse der Analysen mit der theoretischen Menge folgert, dass das vorliegende Acetylderivat die Undecylacetylmelitriose ist.

Die Verbindung, welche wie die Acetylmelibiose stark bitter schmeckt, reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Sie löst sich leicht in kaltem absolutem Alkohol, sehr leicht in heissem, scheidet sich jedoch beim Erkalten gewöhnlich amorph ab. Ebenso verhält sie sich gsgen Aether. Sie löst sich ferner reichlich in Phenylhydrazin, Anilin, Chloroform, Benzol, Eisessig, wenig in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sich die Acetylverbindung durch Abkühlen oder durch Verdunsten des Lösungsmittels amorph ab. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 99—101°. 2.0497 g in 25 cem alkoholischer Lösung drehen bei 17° C. im 2-dcm-Rohr des Soleil-Scheibler'schen Apparates + 43.7°. Das specifische Drehungsvermögen berechnet sich hieraus $(\alpha)_D = +92.2^\circ$.

Da auch in diesem Falle nicht zu zweifeln ist, dass das höchst acetylrte Product entstanden ist, so folgt aus der Zusammensetzung der Undecylacetylmelitriose, dass die Melitriose den Charakter eines elfwerthigen Alkohols besitzt.

215. O. Loew: Bildung von Salpetrigsäure und Ammoniak aus freiem Stickstoff.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Gelegentlich meiner Versuche mit Platinmohr beobachtete ich, dass Natronlösung nach Schütteln mit trockenem Platinmohr einen Gehalt an Salpetrigsäure zeigte. Da der Mohr an der Luft getrocknet war, hielt ich es anfangs für wahrscheinlich, dass eine Verunreinigung aus der Luft stattgefunden habe.

Doch drängte sich mir bald auch der Gedanke auf, dass möglicherweise unter dem gleichzeitigen Einfluss von Platinmohr und einer starken Base freier Stickstoff zur Reaction gelangt sein könne.

Die Entscheidung dieser Frage schien mir um so mehr Interesse darzubieten, als durch die neueren und umfangreichen Arbeiten der HHrn. A. Baumann¹⁾ und S. Neumann²⁾ es als endgültig ent-

¹⁾ Landw. Vers.-Stat. (1888), Bd. 35, 217.

²⁾ Chem. Centralbl. 1890, I, 666.

schieden zu betrachten ist, dass beim Verdunsten von Wasser an der Luft kein salpetrigsaures Ammoniak entsteht, selbst nicht bei Anwesenheit verschiedener Salze und von Alkalien. A. Baumann zeigte unwiderleglich, dass die Reactionen, welche Schönbein erhielt, auf Producte der Gasflammen oder der Feuerung zurückzuführen sind ¹⁾. Man braucht in der That nur 20—30 Secunden einen feuchten Kolben über eine kleine Flamme eines Bunsenschen Gasbrenners zu halten und mit etwas Wasser den Kolben auszuspülen, um damit eine sehr schöne Reaction mit dem Reagens von Griess zu erhalten, was sich zu einem instructiven Vorlesungsversuch eignet.

Trocknet man ein Taschentuch am Ofen und zieht es mit etwas Wasser aus, so liefert damit die Reaction von Griess eine sehr schöne Rothfärbung.

Wird Cigarrenrauch nur kurze Zeit durch eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Sulfanilsäure geblasen, so entsteht auf Zusatz von salzsaurem α -Naphthylamin eine ziemlich intensive Färbung.

Spuren von Salpetrigsäure findet man im Filtrirpapier sowie an vielen Gegenständen, die einige Zeit in einem Laboratorium verweilten. In der Luft eines mit vielen Gasflammen erleuchteten Zimmers ist die so schädliche Säure ebenfalls leicht nachzuweisen.

Es ist klar, dass nur die Anwendung sorgfältig gereinigter Luft die Frage nach der Entstehung von Ammoniumnitrit bei der Verdunstung von Wasser entscheiden konnte und dieser Entscheid ist im negativen Sinne von den genannten Herren erbracht worden.

Um nun bei meiner Beobachtung Gewissheit über den Ursprung der Salpetrigsäure und des Ammoniaks zu erhalten, musste mit peinlichster Umsicht verfahren werden. Ich stellte zunächst den Platinmohr aus einem Platinchlorid dar, das durch wiederholtes Abdampfen mit verdünnter Salzsäure von jeder Spur Stickoxyd befreit worden war; denn dieses ist bekanntlich häufig von der Darstellung her in jenem Salze enthalten; ferner wurden die Exsiccatoren, in welchen der Mohr getrocknet wurde, nur mit geschmolzenem Chlorcalcium oder absolut reiner Schwefelsäure beschickt, die Exsiccatoren, sowie sämtliche Kolben, Proberöhren, Filter wurden unmittelbar vor der Anwendung mit controllirtem destillirten Wasser mehrmals ausgewaschen und eine Anzahl von Versuchen in einem vom Laboratorium entfernten Raume angestellt, in welchem weder Gasflammen brannten noch Feuerung unterhalten wurde.

¹⁾ Ich selbst schloss früher aus einer Beobachtung über Murexidbildung aus Alloxan in einer von Ammoniak freien Luft auf die Richtigkeit der Erklärung Schönbein's, muss aber den Einwand gelten lassen, dass das Ammoniak aus einer Selbstersetzung des Alloxans stammen konnte.

Stets wurden Controlversuche ohne Mohr angestellt und mehrmals kam destillirtes Wasser zur Verwendung, welches mit Zusatz verdünnter Schwefelsäure nochmals destillirt war. Es ergab sich nun stets dasselbe Resultat:

Getrockneter Platinmohr, welcher an Wasser weder Spuren von Salpetrigsäure noch von Ammoniak abgiebt, liefert sofort diese beiden Körper, wenn er mit Natronlösung behandelt wird. Ist die Natronlösung sehr verdünnt (etwa 1 per mille), so erhält man nur Reactionen auf Salpetrigsäure, aber nicht auf Ammoniak.

Da nun das Nessler'sche Reagens noch $\frac{1}{10\ 000\ 000}$ Ammoniak ebenso deutlich anzeigt, als die Reaction von Griess ebenso viel Salpetrigesäure, so darf man wohl den Schluss ziehen, dass unter dem gleichzeitigen Einfluss des Mohrs¹⁾ und des Natrons zweierlei Prozesse stattfinden: 1. der in geringer Menge mit dem Sauerstoff am Platin verdichtete Stickstoff wird direct oxydirt zu Stickoxyd, welches sich rasch weiter in Salpetrigsäure verwandelt; 2. bei Anwendung concentrirter Natronlösung wird der Stickstoff auch zur Reaction mit dem Wasser veranlasst und salpetrigsaures Ammoniak gebildet²⁾.

Nachdem ich diese Schlüsse aus vielen und mehrfach modificirten Versuchen ziehen durfte, versuchte ich die Darstellung grösserer Mengen Nitrit, sowie eine quantitative Bestimmung.

Frisch dargestellter Platinmohr (80 g) wurde mit 0.5 procentiger Kalilösung (300 g) in einen Kolben gebracht, durch welchen gereinigte Luft gesogen wurde, welche durch concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Kalilauge und mehrere Gefässe mit Wasser passiren musste.

Nach zwölf Stunden wurde die Färbung mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin nach dem Ansäuern mit Salzsäure von 4mal stärkerer Intensität erhalten, als kurz nach dem Mischen. Zugleich ergab die Prüfung der eingeschalteten Controlflaschen, dass keine Spur salpetriger Säure mit der Luft in den Versuchskolben gelangt war. Grössere Mengen Nitrit sind auf diese Weise indess nicht zu gewinnen, weil der Mohr eine compacte am Boden festliegende Schicht bildet, welche durch den Luftstrom nicht aufgerührt wird. Ein besseres Resultat ist nur zu erwarten, wenn dem Platinmohr durch Austrocknen Gelegenheit gegeben ist, viel (stickstoffhaltigen) Sauerstoff an seiner Oberfläche zu verdichten.

Behufs einer quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure stellte ich folgenden Versuch an:

¹⁾ Die Darstellung geschah nach dem von mir beschriebenen Verfahren, diese Berichte XXIII, 290.

²⁾ Verdünnte Schwefelsäure erwies sich völlig wirkungslos.

Frisch dargestellter Mohr wurde mit Natronlösung, dann mit Wasser anhaltend gewaschen, zuerst durch Decantation, dann auf einem vorher gewaschenen Filter. Dieses von Salpetrigsäure und Ammoniak völlig freie Product (23—24 g Trockensubstanz entsprechend) wurde noch feucht mit (ca. 5 g) frisch umkrystallisirtem Aetzbaryt, der ebenfalls absolut frei von diesen beiden Körpern war, gemischt, das Gemisch auf gewaschenem Filter rasch abgesogen und 2 Tage lang in einem mit geschmolzenem Chlorcalcium beschickten Exsiccator belassen. Die Mischung wurde hierauf mit 100 ccm Wasser angerührt und nach dem Abfiltriren mit 50 ccm nachgewaschen. Eine Probe des Filtrats gab nach Versetzen mit Natronlauge und Filtriren starke Gelbfärbung mit dem Nessler'schen Reagens, ferner eine andere Probe des Filtrats nach dem Ansäuern mit Salzsäure sofort äusserst intensive blauschwarze Reaction mit Jodkalium-Stärkekleister. Die Hauptmasse des Filtrates aber wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit 5—6 ccm kalt gesättigter Lösung von Sulfanilsäure und hierauf mit ebenso viel kalt gesättigter Lösung von salzsaurem α -Naphtylamin versetzt. Es trat sofort eine an Intensität rasch zunehmende Rothfärbung auf, und nach Verlauf von 6—8 Stunden hatte sich sogar etwas des gebildeten Azofarbstoffes in Form braunvioletter Flocken abgeschieden. Ein colorimetrischer Vergleich ergab, dass die Totalmenge der gebildeten Salpetrigsäure annähernd 0.7 Milligramm betragen hatte ¹⁾).

Es sei hier auch ein Beispiel erwähnt, welches zeigt, wie leicht der Platinmohr seine Wirksamkeit einbüsst. Gut mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschener Mohr wurde in viel absolutem Alkohol suspendirt, hierauf in ein Gemenge von Alkohol und Chloroform, schliesslich in blosses Chloroform gebracht und dann nach dem Abpressen in einem Exsiccator über Schwefelsäure einen Tag belassen. Mit Natronlösung behandelt, wurde weder von Salpetrigsäure, noch von Ammoniak eine nachweisbare Spur gebildet. Ich vermute, dass sich ein dünner Ueberzug von Platinchlorür bildete, welches der Gase verdichtenden Wirkung sehr hinderlich ist.

Dass Platin in höherer Temperatur Stickstoff mit Sauerstoff verbinden kann, fand in neuerer Zeit Hr. Ilosva ²⁾ Die Wirkung beginnt bei Mohr bei 180°, bei Schwamm bei 250° und beim Platin-

¹⁾ Zu colorimetrischen Vergleichen ist die Reaction von Griess nur dann zu gebrauchen, wenn die Menge der Salpetrigsäure weniger beträgt als $\frac{1}{200000}$, weil sonst der Azofarbstoff sich rasch unlöslich abscheidet. Der Vergleich muss mit Mischungen etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Bereitung vorgenommen werden. Die Resultate sind natürlich nur als Annäherungswerthe zu betrachten.

²⁾ Bull. soc. chim. [3], 2, 739. Diese Berichte XXIII, Ref. 86.

blech bei 280°. Durch längeres Erhitzen auf 300° verliert das Platin seine Wirksamkeit, ein Umstand, welcher bei den früheren Versuchen von Kuhlmann¹⁾ das negative Resultat verschuldet haben mag.

Die hier beschriebene Umwandlung des freien Stickstoffs in assimilirbare Formen, ohne Mitwirkung von Elektrizität und ohne Einfluss hoher Temperatur kann zweifellos ein pflanzenphysiologisches Interesse in Anspruch nehmen, denn was Platinmohr bei Anwesenheit starker Basen zu Stande bringt, werden Zellen mit besonders energischem Protoplasma auch bei nur schwach alkalischer Reaction zu Stande bringen können. Mehrere Beobachtungen deuten in der That darauf hin.

Berthelot fand, dass ein nicht sterilisirter Boden reicher an Stickstoffsubstanz in einer nicht auswaschbaren Form wird, und glaubt deshalb, dass Spaltpilze des Bodens den atmosphärischen Stickstoff zur Eiweissbildung benutzen können.

Prantl fand, dass niedere Algen (Nostoc) sich auch in stickstofffreien Nährlösungen auffallend üppig entwickeln können²⁾.

Hellriegel und Wilfarth haben gezeigt³⁾, dass Lupinen auch auf einem Boden, der frei von Ammoniaksalzen und Nitraten ist, gedeihen, wenn der Boden gewisse Spaltpilzarten enthält, welche fähig sind, mit den Wurzeln der Lupinen in Symbiose zu treten, wobei Wucherungen in Form von Knöllchen entstehen. Diese Knöllchen besitzen zwar, wie die übrige Wurzel, eine schwach saure Reaction; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Spaltpilze selbst in ihrem Innern eine schwach alkalische Reaction besitzen, welche den energischen Bewegungszustand ihres Protoplasmas so unterstützt, dass eine Umwandlung des mit dem Wasser eingedrungenen gelösten, molecularen Stickstoffs in salpetrigsaures Ammoniak ermöglicht wird⁴⁾. Versuche, jene Spaltpilze in passenden stickstofffreien Nährlösungen bei Zutritt sorgfältig gereinigter Luft zu cultiviren, dürften zu interessanten Resultaten führen.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

¹⁾ Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. I, 2, S. 471.

²⁾ Hedwigia, Bd. 28, 136 (1889).

³⁾ Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen, Berlin 1888. Die gegen diese Forscher gebrachten Angriffe scheinen mir gegenüber den umfassenden und gründlichen Arbeiten derselben belanglos zu sein. Prazmowsky hat zudem die Bacteriennatur der in den Wurzelknöllchen enthaltenen Gebilde bestätigt.

⁴⁾ Andere Leguminosen verhalten sich den Lupinen ähnlich; die Gramineen aber gehen in einem Boden, frei von Stickstoffverbindungen, zu Grunde, selbst wenn jene Spaltpilze vorhanden sind, wie Hellriegel und Wilfarth feststellten. Die Wurzeln derselben sind zu einer Symbiose mit den Spaltpilzen nicht geeignet.