

denen Broms in der oben beschriebenen Weise ermittelt. Hierbei ergab sich ein Gehalt von 96.6 % Butylbromid; dieser Wert ist so genau, wie bei der kleinen Menge zur Verfügung stehender Substanz erwartet werden konnte.

Universität in Syracuse, N. Y., U. S. A.

184. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation.

[I. Lichtchemische Mitteilung.]

(Eingegangen am 31. März 1911.)

Schimper¹⁾ hat durch eine Reihe interessanter Untersuchungen festgestellt, daß in belichteten Laubblättern eine besonders intensive Nitratassimilation stattfindet, und ist dadurch zu der Ansicht gelangt, daß die Nitratassimilation analog der Kohlensäureassimilation ein lichtchemischer Prozeß sei. Zaleski²⁾ und Suzuki³⁾ glauben dagegen gezeigt zu haben, daß die Nitratassimilation in grünen Pflanzenteilen ganz unabhängig vom Licht stattfinden kann; ferner hat Frau Balicka Iwanowska⁴⁾ nachgewiesen, daß Pflanzeneiweiß im Dunkeln genau sowie im Licht abgebaut wird. Euler⁵⁾ nimmt nun auf Grund dieser sich widersprechenden Ergebnisse der oben erwähnten Forscher an, daß Schimpers Hypothese nur zum Teil akzeptiert werden kann, d. h. daß nur die schließlich zum Eiweiß führenden Kondensationen vom Licht direkt abhängig sind, nicht aber die Reduktion der Nitrate bzw. Nitrite.

Über die Nitratassimilation in grünen Pflanzen ist überhaupt bis jetzt sehr wenig bekannt geworden. Nach neueren Forschungen ist eine intermediäre Nitritbildung ziemlich sichergestellt.

Die Annahme von Bach, ferner von Laurent und Marchal, die Reduktion gehe über Hydroxylamin (NH_2OH), Formamid ($\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$) schließlich zu Blausäure (HCN) ist rein hypothetisch⁶⁾.

In rein chemischer Hinsicht ist über die Nitratreduktion mit Hilfe von Lichtenergie bis jetzt nur festgestellt worden, daß Kaliumnitrat in wäßriger Lösung durch Bestrahlung mit Quecksilberdampf-Licht Sauerstoff abspaltet und in Kaliumnitrit übergeht⁷⁾.

1) Schimper, Bot. Ztg. 46; Flora 73 [1890].

2) Zaleski, Bot. Zbl. 87.

3) Suzuki, Bull. coll. Agr. Tokyo 2 u. 3.

4) Frau B. Iwanowska, Bull. Acad. Sc. Cracovie 1903.

5) Euler, »Grundlagen u. Ergebnisse der Pflanzenchemie« 1910.

6) s. Euler, l. c. S. 134. 7) H. Thiele, B. 40, 4914 [1907].

Schon im Frühjahr des Jahres 1910 machte ich die Beobachtung, daß eine Kaliumnitratlösung ($^{1/10}$ -n.) im zerstreuten Tageslicht langsam Sauerstoff abspaltet und in Nitrit übergeht.

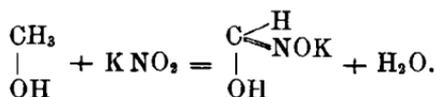
Meine wissenschaftlich-chemischen Untersuchungen mußte ich jedoch krankheitshalber abbrechen und konnte dieselben erst vor kurzem wieder aufnehmen. Die jüngste Publikation von D. Berthelot und H. Gaudechon¹⁾ zwingt mich nun dazu, über die Ergebnisse meiner Untersuchungen schon heute Mitteilung zu machen.

Meine Arbeiten über die Nitrat- und Nitritassimilation basieren auf dem Grundgedanken, es müsse die Nitrosylgruppe :N.OH bzw. $\text{>N}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$ in physiologisch-chemischer Hinsicht eine ähnlich wichtige Rolle spielen, wie die ihr verwandte Kohlenstoffgruppe, d. i. die Aldehydgruppe $\text{.C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$, denn beide Reste verfügen über eine überaus große Reaktionsfähigkeit.

Die Bildung von Formaldehyd durch Reduktion der Kohlensäure mit Hilfe von Lichtenergie in Gegenwart von naszierendem Wasserstoff ist in jüngster Zeit von Stokłasa und Zdobnický²⁾, ferner von Berthelot und Gaudechon³⁾ sichergestellt worden.

Meine Untersuchungen dagegen realisieren die Tatsache, daß die Nitrosylgruppe einfach durch Lichtenergie aus Nitraten und Nitriten entstehen kann.

Belichtet man z. B. eine mit überschüssigem Methylalkohol versetzte, wäßrige Lösung von Kaliumnitrit⁵⁾ im zerstreuten Tageslicht, so findet schon nach kurzer Zeit im Kaliumnitrit-Molekül eine Abspaltung von Sauerstoff statt. Der entbundene Sauerstoff oxydiert den Methylalkohol zu Formaldehyd, der nun im status nascendi mit vorhandenem naszierendem Nitrosylkalium >NOK reagiert und Formhydroxamsäure bildet:



Der Verlauf dieser Lichtreaktion läßt sich an Hand der typischen Hydroxamsäureeisen-Färbung schön verfolgen.

Belichtet man eine wäßrige Lösung (z. B. $^{1/10}$ -n.) von KNO_2 mit überschüssigem Methylalkohol 2 Stunden mit Quecksilberdampflicht (Spannung=100—110 Volt, Stromstärke 4 Ampere, Distanz 10—15 cm),

¹⁾ C. r. 152, 522 [1911].

²⁾ Angeli-Arndt, »Sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs«.

³⁾ M. 1911, 53.

⁴⁾ C. r. 150, 1169, 1327, 1517, 1690 [1910].

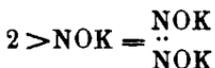
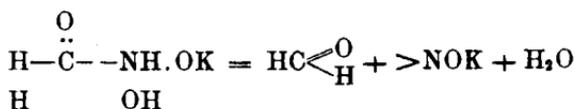
⁵⁾ Nitrate werden im Licht zuerst zu Nitriten reduziert.

so erhält man auf Zusatz von Kupferacetatlösung zu dem belichteten klaren, wasserhellen Reaktionsgemisch eine reichliche grüne Fällung eines Kupfersalzes.

Dieses wurde zum Zwecke der Identifizierung abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet, in absolutem Methylalkohol suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die filtrierte, klare, farblose Lösung ergibt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als Rückstand weiße Blättchen, die den Schmp. 81° zeigen.

Die Krystalle wurden mit Sicherheit als Formhydroxamsäure erkannt (sämtliche Reaktionen neben Vergleichspräparat).

Die belichteten Lösungen von Kaliumnitrit und Methylalkohol reagieren sowohl auf Lackmus, als auch auf Phenolphthalein stark alkalisch; ferner geben diese Lösungen mit Silbernitrat eine gelbe Fällung, die rasch schwarz wird. Während stark belichtete Lösungen schon in der Kälte Goldchlorid momentan reduzieren und aus Fehling'scher Lösung beim Kochen Kupferoxydul abscheiden, finden diese beiden Reaktionen bei schwach belichteten Lösungen nicht statt. Dagegen kann man Formaldehyd durch die bekannten Farbenreaktionen schon in schwach belichteten Lösungen (4—5 Stunden im zerstreuten Tageslicht) deutlich nachweisen. Aus diesen Tatsachen gewinnt man die Anschauung, es finde im Licht eine sogenannte »alkalische Spaltung«¹⁾ statt.



Kaliumsalz der untersalpetrigen Säure.

Sowohl das Nitrit als auch die Formhydroxamsäure verschwinden durch längere Belichtung vollkommen höchstwahrscheinlich geht die Reduktion über Aldoxime weiter bis zu Ammoniak bzw. zu Aminen, darüber wird später noch ausführlich mitgeteilt werden.

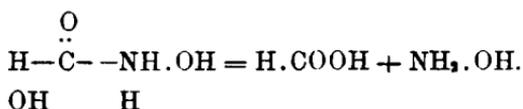
Äthylalkohol verhielt sich analog dem Methylalkohol; die Versuche sind mit ersteren, ferner mit verschiedenen anderen gesättigten und ungesättigten, aliphatischen und aromatischen Alkoholen im Gang.

Die Reduktion von Nitraten bzw. Nitriten in Gegenwart von Alkoholen ist ein rein lichtchemischer Prozeß, denn Dunkelversuche — sowohl in der Kälte, als auch in der Kochhitze — verliefen resultatlos.

¹⁾ Angeli-Arndt, »Sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs«, S. 26.

Nitrate bezw. Nitrite werden ferner auch direkt von Aldehyden (also nicht im status nascendi) im Licht kräftig reduziert. Diese Reduktion führt wieder über die Hydroxamsäuren, die man mit Sicherheit durch die typischen Eisen- und Kupferreaktionen nachweisen kann. Es gelang hier jedoch bis jetzt noch nicht, größere Mengen von hydroxamsaurem Kupfer zu fassen, weil die Reduktion sehr rasch weiter bis zu Ammoniak bezw. Aminen geht. Der aus dem Kaliumnitrit entbundene Sauerstoff oxydiert im Licht den überschüssigen Aldehyd kräftig zu der dem Aldehyd entsprechenden Säure.

Höchstwahrscheinlich tritt hier, entsprechend der oben erwähnten alkalischen Spaltung, eine saure Spaltung ein.



Kohlehydrate reduzieren Nitrate und Nitrite im Licht ebenfalls sehr kräftig. Dabei findet ein interessanter Abbau der Zucker statt, der sich z. B. bei der Lävulose durch kräftige Kohlenoxyd-Entwicklung schon äußerlich bemerkbar macht. Die Untersuchungen werden auch in dieser Richtung fortgesetzt werden. Eine verdünnte wäßrige Kaliumnitratlösung wird auch ohne jeden Zusatz, durch tagelange Bestrahlung mit Quecksilberdampflicht, bis zu Ammoniak reduziert. Auch hier kann man wieder die intermediäre Bildung von Hyponitrit durch das charakteristische Silbersalz nachweisen.

Es sei hier ferner noch erwähnt, daß auch Phenole und Naphthole die Reduktion von Nitraten und Nitriten im Licht ganz bedeutend beschleunigen und dabei intensiv gefärbte Verbindungen bilden.

Wie schon oben erwähnt wurde, kann die Reduktion der Hydroxamsäuren im Licht über die Aldoxime gehen. Formaldoxim wird im Licht rasch zu aminartig riechenden flüchtigen Verbindungen und zu Ammoniak reduziert. Acetaldoxim wird schon nach kurzer Einwirkung von Quecksilberdampflicht gelb gefärbt und riecht ganz intensiv nach Acetamid. Ob hier im Licht eine Beckmannsche Umlagerung stattfindet, werden weitere Versuche ergeben.

Inwieweit die Entstehung von Nitrosyl im Licht, übertragen auf pflanzenchemische Vorgänge, für diese — speziell für die Synthese von Aminosäuren bezw. Polypeptiden — von Wichtigkeit sein kann, soll hier noch nicht diskutiert werden. Aus den bisherigen experimentellen Ergebnissen meiner Untersuchungen neige ich jedoch schon heute der Anschauung zu, daß die Nitrat- und Nitrit-Assimilation in belichteten, grünen Pflanzenteilen ein lichtchemischer Prozeß ist.

Ausführliche Mitteilungen werden später mit Herrn stud. chem. Erwin Mayer, der mich bei diesen Arbeiten in bester Weise unterstützt, erstattet werden.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

135. C. Paal: Über den Einfluß fremder Stoffe auf die Aktivität der Katalysatoren.

[Mitteilung aus dem Pharmazeut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. April 1911.)

Unter dieser Überschrift teilte kürzlich Ipatiew¹⁾ die interessante Beobachtung mit, daß gasförmiger Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxyd Verbindungen mit Äthylenbindung bei hohen Temperaturen und Drucken dann vollständig hydrogenisiert, wenn die Operation in einem Eisenrohr vor sich geht, während bei Anwendung eines Kupferrohrs die Reduktion unvollständig ist. Die Hydrogenisation wird aber auch im Kupferrohr eine vollständige, wenn man zu dem als Wasserstoffüberträger dienenden reduzierten Kupfer noch Eisenpulver hinzufügt.

Diese merkwürdigen Befunde Ipatiew's veranlassen mich kurz über Beobachtungen zu berichten, die ich in Gemeinschaft mit Dr. A. Karl bei der Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbindungen mittels gasförmigen Wasserstoffs in Gegenwart von fein verteiltem Palladium gemacht habe.

Daß die Wirkung von Katalysatoren durch Fremdstoffe herabgesetzt oder ganz aufgehoben werden kann, ist seit langer Zeit bekannt²⁾, so z. B. bei der Wasserbildung aus Knallgas oder der Zersetzung des Hydroperoxyds in Gegenwart von Platin, ferner der Einfluß einer Reihe von Substanzen auf das Leuchten des Phosphors usw.

Besonders eingehend wurden die Erscheinungen der Katalysatorvergiftung aber erst in neuerer Zeit durch G. Bredig³⁾ untersucht, der nachwies, daß die Zersetzung des Hydroperoxyds unter dem Einfluß des nach G. Bredigs Methode dargestellten kolloidalen Platins

¹⁾ B. 43, 3387 [1910].

²⁾ Eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur findet sich in dem Werke »Die Katalyse« von Gertrud Woker im Kapitel »Negative Katalyse«, S. 308 u. ff.

³⁾ Anorgan. Fermente, Leipzig 1901.