

schwerer löslichen Trinatriumsalz  $\text{Na}_3\text{FeC}_5\text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  um. Beide Salze binden in wäßriger Lösung Kohlenoxyd unter Entstehung von Salzen der Carbonyl-ferrocyanwasserstoffsäure:  $\text{R}_3\text{FeC}_5\text{NH}_2 + \text{CO} = \text{R}_3\text{FeC}_5\text{CO} + \text{NH}_3$ . Sie binden ferner Stickoxyd unter Entstehung von Nitroprussidsalzen der Ferrostufe  $\text{R}_3\text{FeC}_5\text{NO}$ , zu welchen die als »Nitroprussidnatrium« schlechtweg bekannte Substanz  $\text{Na}_2\text{FeC}_5\text{NO}$  im Verhältnis der zugehörigen Ferriverbindung steht, ebenso wie der Kohlenoxydverbindung der Ferrostufe eine analoge, jedoch bisher nur andeutungsweise bekannte Kohlenoxydverbindung der Ferrireihe zu entsprechen scheint.

Meinem Assistenten, Hrn. J. Haas, danke ich bestens für wertvolle Hilfe bei einem Teil dieser Versuche.

### 370. Oskar Baudisch: Über Nitrat und Nitrit-Assimilation. IV. Eine Erwiderung an Herrn Oskar Loew.

(Eingegangen am 17. September 1912.)

O. Loew hat in der »Chemiker-Zeitung« in seiner Arbeit »Über die Assimilation von Nitraten in Pflanzenzellen«<sup>1)</sup> in sachlicher Weise meine Arbeit »Über Nitrat und Nitrit-Assimilation«<sup>2)</sup> von physiologischem Standpunkte aus kurz kritisiert.

Ferner hat O. Loew meine Veröffentlichung, betitelt »Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation und über eine neue Hypothese der Bildung von Vorstufen der Eiweißkörper in den Pflanzen«<sup>3)</sup> neulich in der »Biochemischen Zeitschrift«<sup>4)</sup> einer zwar sehr ausführlichen, aber in einem eigentümlich gereizten Ton geschriebenen Kritik unterzogen.

Es steht mir fern, alle die Punkte, die O. Loew widerlegt zu haben glaubt, aufs neue herauf zu ziehen und einem Wortgeplänkel zu unterwerfen; ich begnüge mich hier damit, einige neue experimentelle Daten zu bringen, die ich mit den Loew'schen Versuchen in eine Parallele setze.

O. Loew schreibt in seiner ersten Kritik:

»Baudisch beobachtete, daß sich Formhydroxamsäure bildet, wenn Nitrite mit Methylalkohol dem Lichte ausgesetzt werden, und daß Nitrate hierbei zunächst in Nitrite übergehen. Er beobachtete weiter, daß Nitrate durch Aldehyde im Licht rasch zu Ammoniak reduziert werden.

<sup>1)</sup> Ch. Z. 1912, Nr. 7.

<sup>2)</sup> B. 44, 1009 [1911].

<sup>3)</sup> Zentralbl. f. Bakt., II. Abt., 32, 520 [1912].

<sup>4)</sup> Bio. Z. 41, 224.

Allein Licht ist zu einer solchen katalytischen Reduktion von Nitraten nicht nötig, wie ich schon vor langer Zeit gezeigt habe. Es genügt der Kontakt mit Platinmohr. Als 1 g Glucose mit 5 g Magnesiumnitrat, 10 g Platinmohr und 20 g Wasser 6 Stunden im Wasserbad erwärmt wurden, entstand bei Übersättigung mit Kalilauge ein intensiver Ammoniakgeruch. Als ich 3 g Kaliumnitrat im 200 ccm Wasser gelöst mit 20 g Dextrose und 110 g Platinmohr 6 Stunden auf 60–70° erwärmte, gingen 45.6 % des vorhandenen Nitratstickstoffs in Ammoniak über. Ich wies damals ausdrücklich darauf hin, daß hiermit ein Vorgang in der lebenden Zelle nachgeahmt wurde.«

Ich finde, O. Loew hätte sich den kritischen Vergleich seiner Platinmohr-Versuche mit meinen Lichtversuchen ersparen sollen, denn es liegt doch auf der Hand, daß ein Versuch, bei welchem lediglich Licht als Katalysator oder als Motor bei gewöhnlicher Temperatur wirkt, mehr den Verhältnissen in der Pflanzenzelle angepaßt ist, als ein Versuch, bei welchem Platinmohr in solchen Mengen und bei derartig hohen Temperaturen zur Wirkung gelangt. Die Rolle, die dabei Loew dem Platinmohr zuschreibt, ist eine ganz eigentümliche.

O. Loew schreibt darüber Folgendes:

»Es gehen also bei dem oben beschriebenen Prozeß zwei Vorgänge neben einander vor sich:

1. Die direkte Oxydation der Dextrose zu Säuren (hauptsächlich Glucon-, Zuckersäure), wobei der am Platin verdichtete Sauerstoff langsam verbraucht wird, und

2. der Atomaustausch zwischen Dextrose und Kaliumnitrat, wobei der am Platin verdichtete Sauerstoff lediglich als schwingendes Agens wirkt und keinem Verbrauch unterliegt. In dem Maße, als ersterer Prozeß fortschreitet, muß letzterer beeinträchtigt werden und in der Tat kann der einmal benutzte Platinmohr keine solche katalytische Wirkung mehr ausüben, es sei denn, daß er wieder mit molekularem Sauerstoff beladen wird.«

Und in seiner neuesten Abhandlung betitelt »Über Stickstoff-Assimilation und Eiweißbildung in Pflanzenzellen«<sup>1)</sup> schreibt O. Loew:

»Ich habe ferner im gleichen Jahre dargetan, daß Nitrate im Dunkeln katalytisch (d. h. ohne naszierenden Wasserstoff) leicht zu Ammoniak reduziert werden, die Nitrate geben hierbei ihren Sauerstoff an Glucose ab und die entsprechenden Säuren nehmen die Basen der Nitrate auf, während der Stickstoff der Nitrate mit Wasserstoff aus der Glucose Ammoniak bildet. Nitrit als Zwischenstufe war hierbei nicht nachweisbar.«

O. Loew hat sich nun in der Beurteilung der Rolle des Platinmohrs vollkommen getäuscht, indem er sie im Sinne der Nagelischen Schwingungstheorie erklärte, anstatt diese Reaktion von rein chemischem Standpunkt aus ganz einfach zu deuten. O. Loew schreibt selbst, daß nur ein mit Sauerstoff beladenes Platinmohr die Reduktion

<sup>1)</sup> l. c.

der Nitrate vollführe, und daß die Gegenwart von Zucker unbedingt notwendig sei. Die letztere Tatsache bestätigen auch die beiden amerikanischen Chemiker Kastle und Elvove<sup>1)</sup>, welche fanden, daß Loew'sches Platinmohr ohne Traubenzucker nur die geringsten Spuren Nitrit aus Nitrat bildet. (Das Loew'sche Platinmohr enthält immer noch etwas organische Substanz.) Das reinste Platinmohr hingegen bildet aus Nitrat keine Spur Nitrit.

Wie ist nun die Reduktion der Nitrate oder Nitrite bis zu Ammoniak in Gegenwart von Traubenzucker und mit Sauerstoff beladenem Platinmohr ohne die Naegeli'sche Schwingungstheorie zu erklären?

Es ist zunächst einzusehen, daß das Loew'sche Platinmohr, solange es noch Sauerstoff enthält, stark oxydierend wirken muß, wodurch der anwesende Zucker in niedere Aldehyde und Säuren verwandelt wird. Nachdem das Loew'sche Platinmohr nur solange auf Nitrate reduzierend wirkt, als aktiver Sauerstoff vorhanden ist, so war leicht einzusehen, daß dieser bei der erwähnten Reaktion der wirksame Teil ist.

Wir wiederholten dann die Loew'schen Versuche zunächst mit der Abänderung, daß wir an Stelle von mit Sauerstoff beladenem Platinmohr neutrales Wasserstoffsuperoxyd anwendeten und an Stelle von Kaliumnitrat Kaliumnitrit. 5 g Traubenzucker, 5 g Kaliumnitrit und 10 ccm 30-prozentiges neutrales Wasserstoffsuperoxyd wurden auf dem Wasserbad auf 60—70° erwärmt. Die zuvor neutrale Lösung reagierte sehr bald stark sauer, ja sie bläute sogar Kongopapier, was darauf hinweist, daß freie Salpetersäure gebildet wird. Gibt man nun zu dieser sauren Lösung ein Alkali, z. B. Kaliumcarbonat, so entweicht deutlich Ammoniak. An Stelle von Wasserstoffsuperoxyd wurde ferner auch Bleisuperoxyd angewendet und der Versuch folgendermaßen angestellt. 5 g Traubenzucker, 10 g Kaliumcarbonat, 5 g Kaliumnitrit und 10 g Bleisuperoxyd wurden auf 60—70° erhitzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt sich ein in den Kolben eingetauchtes rotes Lackmuspapier zu bläuen und Ammoniak ist deutlich zu riechen. Diese schwache Entwicklung von Ammoniak dauert, wenn man weiter auf der bereits genannten Temperatur hält, mehrere Tage an.

Die Erklärung, warum Kaliumnitrit unter den angegebenen Bedingungen bis zum Ammoniak reduziert wird, ist ganz einfach und natürlich. Bei der Oxydation von Traubenzucker (Glycerin, Alkohol, Formaldehyd usw.) mit Platinmohr, Wasserstoffsuperoxyd oder Bleisuperoxyd in alkalischer Lösung (hier Kaliumcarbonat) entsteht immer

<sup>1)</sup> Am. 31, 606—41.

in bedeutender Menge Wasserstoff, der auf das anwesende Kaliumnitrit reduzierend wirkt.

Als wir nun an Stelle von Kaliumnitrit Kaliumnitrat unter sonst gleichen Bedingungen anwendeten, versagten sowohl Wasserstoffsuperoxyd als auch Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel, d. h. es wurde in diesem Falle keine Spur Ammoniak gebildet, während, wie wir uns selbst überzeugten, Loew'sches mit Sauerstoff beladenes Platinmohr in Gegenwart von Kaliumcarbonat sofort lebhaftes Ammoniakentwicklung aufwies. Die Ammoniakentwicklung hielt solange an, solange aktiver Sauerstoff vorhanden war.

Die Erklärung, warum mit Sauerstoff beladenes Platinmohr bedeutend kräftiger »reduzierend« wirkt als Wasserstoffsuperoxyd bzw. Bleisuperoxyd, war rasch gefunden. Es wurde folgender Versuch gemacht:

$\frac{1}{2}$  g Platinmohr nach Loew dargestellt, jedoch frei von Sauerstoff wurde mit  $1\frac{1}{2}$  g Kaliumnitrat und mit destilliertem Wasser gemischt und in einer reinen Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt ( $t = 17^\circ$ ,  $b = 713$  mm). Nach 15 Minuten langem Schütteln konnte zwar kein Nitrit nachgewiesen werden, jedoch reagierte die zuvor neutrale Flüssigkeit stark alkalisch und roch deutlich nach Ammoniak. Man kann aus diesem Versuch einwandfrei ersehen, daß Kaliumnitrat durch mit Platinmohr aktivierten Wasserstoff äußerst leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur bis zu Ammoniak reduziert wird.

Das Platinmohr wirkt bei den Loew'schen Versuchen, wie das gar nicht anders zu erwarten war, kombiniert.

Der ungesättigte Charakter des Metalles macht sich nicht nur gegenüber der einen Komponente — dem Sauerstoff — geltend, sondern das Platinschwarz, welches seinen Sauerstoff bereits abgegeben hat, tritt dann auch gegenüber dem bei der Oxydation des Zuckers entstandenen Wasserstoffs in Erscheinung und bewirkt, daß er äußerst kräftig reduziert.

Daß diese Reduktion entgegen den Anschauungen von Loew trotzdem über Nitrit geht, kann man schon aus den Versuchen der beiden amerikanischen Chemiker<sup>1)</sup> entnehmen, welche, wie schon erwähnt, Kaliumnitrat mit Loew'schem Sauerstoff beladenem Platinmohr bis zu Nitrit reduzierten.

J. H. Kastle und Elias Elvove konnten sich nicht erklären, warum ein Zusatz von Formaldehyd oder Alkohol zu dem Loew'schen Platinmohr die Reduktion von Kaliumnitrat zu Nitrit außerordentlich beschleunigt und vermehrt.

Aus meiner oben gegebenen Erklärung läßt sich diese Tatsache jedoch leicht begreifen, da der aus Formaldehyd bzw. Alkohol durch

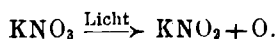
<sup>1)</sup> l. c.

Oxydation entstandene und durch Platinmohr aktivierte Wasserstoff reduzierend auf Kaliumnitrat wirkt.

Wie leicht das intermediär entstandene Kaliumnitrit bis zu Ammoniak weiter reduziert werden kann, ergibt sich schon aus unseren oben erwähnten Versuchen mit Wasserstoffsperoxyd und Bleisuperoxyd. Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, daß wir alle Reagenzien aufs peinlichste auf Ammoniak geprüft und auch stets Blindversuche angesetzt haben.

Aus den hier angeführten Tatsachen ergibt sich nun, daß zwischen dem Loew'schen Platinmohr-Versuch und meinem Lichtversuch keine so großen Unterschiede mehr bestehen.

Loew gibt den für die Reduktion der Nitrate nötigen aktiven Sauerstoff an Platinmohr gebunden hinzu, während wir den Sauerstoff aus dem Kaliumnitratmolekül durch Lichtenergie bei gewöhnlicher Temperatur abspalten:



Ich möchte somit O. Loew auf seine Bemerkung »Allein Licht ist zu einer solchen katalytischen Reduktion von Nitrat nicht nötig« antworten: »Allein Platinmohr ist zu einer solchen Reduktion von Nitraten nicht nötig.«

Was nun die Bemerkung von Loew anbelangt: »Von einigem chemischen, wohl aber kaum von physiologischem Interesse ist die Mitteilung von Baudisch, daß sich aus Formaldehyd Wasserstoff entwickelt, wenn er mit Nitromethan oder Kaliumnitrit belichtet wird«, so glaube ich, daß diesem Wasserstoff doch auch eine physiologische Bedeutung zukommt, gleich oder ähnlich jener Wirkung des Wasserstoffes, welcher bei den Loew'schen Platinmohrversuchen die Nitrate bis zu Ammoniak reduziert.

Auf die Nitrat-Reduktionsversuche mit *Penicillium glaucum*, die Loew eigentümlicherweise mit der Reduktion von Nitraten in grünen Blättern in gleichem Atem nennt, werde ich vielleicht noch später zu sprechen kommen.

Der Satz von Loew in seiner Zusammenfassung<sup>1)</sup>, der fast wie ein Lehrsatz klingt, »Die Reduktion von Nitrat in Pflanzen ist kein lichtchemischer Vorgang, ebenso die Sulfatreduktion« dürfte wohl kaum allgemeine Anerkennung finden.

Bei diesen Arbeiten wurde ich von HHrn. cand. chem. Erwin Mayer und cand. chem. J. H. Coert auf das beste unterstützt. Hr. Coert setzt diese Arbeiten fort, und wir werden später ausführlichen Bericht über den weiteren Verlauf dieser Untersuchungen bringen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Bio. Z. 41, 240.