

Daß derartige Verbindungen leicht Wasser abspalten, geht aus dem Verhalten des früher beschriebenen  $\beta$ -Naphthol-isosulfons<sup>1)</sup> hervor, welches schon beim Erwärmen mit Eisessig unter Wasserabgabe in ein Sulfoxydderivat übergeht

Freiburg i. B.

**5. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. XIV: Eisen und Sauerstoff als notwendige Agenzien für die Reduktion von Alkalinitriten mit autoxydablen Verbindungen.**

(Eingegangen am 30. August 1918.)

Das eigentümliche Verhalten der Alkalinitrite gegenüber autoxydablen Verbindungen wurde in der XIII. Mitteilung<sup>2)</sup> über dieses Thema genauer ausgeführt, jedoch konnte keine allgemein befriedigende Erklärung gegeben werden, warum sowohl Eisen als auch Sauerstoff für die Reduktion nötig sind. Das weitere Studium über komplexe Eisensalze hat nun Aufklärung gebracht, und man kann jetzt auf der allgemeinen Basis der Wernerschen Anschauungen über Komplexsalze einen tieferen Einblick in diesen eigenartigen chemischen Prozeß gewinnen.

Aus der XII.<sup>3)</sup> und XIII. Mitteilung ist zu ersehen, daß das dreiwertige Eisen nur in komplexer Form befähigt ist, Alkalinitrite zu Stickoxyd oder Ammoniak zu reduzieren. Die dort angeführten Eisenkomplexsalze entsprechen dem Typus der Phenolato- und Salicylato-salze, deren konstitutioneller Aufbau durch die wichtigen Arbeiten Weinlands und seiner Schüler bekannt geworden ist.

Aus den klassischen Untersuchungen A. Werners wissen wir, daß die Komplexsalze konstitutionell den Metallammoniaken gleichen und sich diese beide Gruppen gegenseitig umwandeln lassen. Bei den Eisensalzen wurde das von K. A. Hofmann festgestellt, der aus Ferro- und Ferricyansalzen,  $[\text{FeCy}_6]\text{R}_4$  bzw.  $[\text{FeCy}_6]\text{R}_2$ , mit Ammoniak die entsprechenden Salze der Pentacyanreihe  $[\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cy}_5 \end{smallmatrix}]\text{R}_3$  bzw.  $[\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cy}_5 \end{smallmatrix}]\text{R}_2$  herstellte. Besonders leicht läßt sich nach K. A. Hofmann im Prussinonitronatrium der Stickoxydrest durch Ammoniak ersetzen, was beim Einleiten von Ammoniak in die wäßrige

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 93, 290 [1016].

<sup>2)</sup> B. 51, 793 [1918].

<sup>3)</sup> B. 50, 652 [1917].

Lösung des Salzes geschieht. Das beim Stehen ausfallende gelbe Prussoammoniaknatrium,  $\left[ \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cy}_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Na}_2$ , wird beim Kochen mit Alkalinitrit in alkalischer Lösung wieder in Prussinitrosnatrium zurückverwandelt.

Derartige Austausch-Reaktionen sind auch bei den ganz ähnlich konstituierten Phenolato- und Salicylato-salzen zu erwarten, und umgekehrt sollten die dort bezüglich der Reduktion der Alkalinitrite gefundenen Ergebnisse auch auf die Eisencyanverbindungen übertragbar sein. Diese Annahme hat sich voll und ganz bestätigt, was im Folgenden zur Ausführung gelangt.

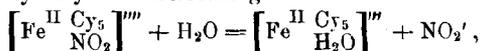
Zunächst wurde Prussi-nitroso-natrium (\*Nitro-prussidnatrium\*) in den Kreis der Untersuchung gezogen, da diese Verbindung bereits eine koordinativ gebundene Stickoxydgruppe enthält:  $\left[ \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{III} \text{NO} \\ \text{Cy}_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Na}_2$  und besonders labil ist.

Kocht man eine wäßrig-alkalische Prussinitrosnatrium-Lösung in einem Kolben mit anschließendem Kühler, so entweicht sehr bald reichlich Stickoxyd. Die Stickoxydbildung hört aber auf, wenn man ein indifferentes Gas (Stickstoff, Kohlensäure) durch den Kolben leitet. Erhitzt man Prussinitrosnatrium in wäßriger Lösung von Anfang an kurze Zeit in einer Stickstoff-Atmosphäre, so geht mit dem Destillat keine Spur Stickoxyd über. Leitet man nun Sauerstoff ein, so erfolgt fast momentan reichliche Stickoxydbildung<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Kocht man die obige Lösung zuerst lange Zeit im Stickstoffstrom (ca. 1 Stunde), so löst der hierauf eingeleitete Sauerstoff keine NO-Entwicklung mehr aus, obwohl in dem Destillierkolben noch massenhaft Alkalinitrit vorhanden ist. Durch das anhaltende Kochen wird höchstwahrscheinlich das Prussinitrosnatrium vollständig in Prussonitritnatrium,  $\left[ \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{Cy}_5 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Na}_4$ , verwandelt, welches auf Luftzufuhr nicht mehr unter Stickoxydbildung reagieren kann. In einer wäßrigen Lösung des Prussinitrosnatriums haben wir bekanntlich folgendes Gleichgewicht:



Durch Verringerung der H-Konzentration wird das Gleichgewicht von links nach rechts verschoben, so daß wir in einer alkalischen Prussinitrosnatriumlösung schließlich nur  $\left[ \text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{Cy}_5 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right]''''$  zu erwarten haben. In der Wärme erfolgt weitere hydrolytische Zersetzung:



und, wie Hofmann angibt, schließlich Bildung von Eisenoxyd und Ferrocyanatnatrium.

Diese Umwandlung von Prussinitrosnatrium in Prussonitritnatrium erfolgt

Wir ersehen daraus, daß Sauerstoff bei dem erwähnten Zerfall des Prussinonatriums in alkalischer Lösung eine besondere Rolle spielen muß, was bisher nicht beachtet worden ist.

Nimmt man anstatt Prussinonatrium Prusso-ammoniaknatrium (Formel S. 36 oben) und erhitzt dasselbe in Luft- oder Sauerstoff-Atmosphäre mit Soda und Kaliumnitrit, so entweicht ebenfalls momentan massenhaft Stickoxyd. Wir haben also in diesem Fall Alkalinitrit mit Hilfe eines komplexen Eisensalzes in alkalisch wäßriger Lösung zu Stickoxyd reduziert und dazu Sauerstoff benötigt. Das ist genau der in der XIII. Mitteilung »Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation«<sup>1)</sup> erwähnte besondere Fall der Alkalinitrit-Reduktion. Hier haben wir es, wie anfangs erwähnt, auch mit komplexen Eisensalzen zu tun, die den Eisencyansalzen ganz ähnlich gebaut sind, wie z. B. aus den von Weinland<sup>2)</sup> untersuchten Salzen des Brenzcatechins,  $\{\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\}\text{K}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\{\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2(\text{OH}_2)\}\text{K}$  zu ersehen ist. Der ganze Prozeß der Alkalinitrit-Reduktion ist demnach nichts anderes als ein Austausch von unorganischen oder organischen, koordinativ an das Eisenatom gebundenen Resten, durch die NO-Gruppe des gleichzeitig anwesenden Alkalinitrits und hierauf folgende Verdrängung des vorübergehend in innerer Sphäre an das Eisen gebundenen Stickoxyds durch Sauerstoff in der Wärme. Ist diese Annahme richtig, so muß man auch Alkalinitrite mit Ferro- oder Ferricyankalium in alkalischer Lösung reduzieren können, wenn man für Verdrängung des einen Cyanrestes sorgt. Das ist nun in der Tat der Fall. Kocht man eine Lösung von Ferrocyankalium (1 g) mit Natriumnitrit (1 g) und Soda (5 g) in 200 ccm Wasser im Sauerstoffstrom und stellt hierauf den Sauerstoff ab, so kann man nach längerem Kochen im Destillat salpetrige Säure (Jodkalium-Stärke, Indol) nachweisen. Die Verdrängung des Cyanrestes im Ferrocyankalium geht aber nur sehr langsam vor sich, weshalb nur geringe Mengen Stickoxyd gebildet werden.

Bedeutend besser verläuft der Versuch, wenn man Pyridin zu dem Reaktionsgemisch hinzugibt. Bekanntlich hat Pyridin eine große

---

allem Anschein nach nur allmählich, und so kommt es, daß anfangs Luft oder Sauerstoff sofort reichlich NO-Bildung auslösen, während eine längere Zeit im Stickstoffstrom gekochte, sodaalkalische Prussinonatrium-Lösung bei Sauerstoffzufuhr nicht mehr unter NO-Ausstoßung reagiert. Diese Lösung gibt aber noch eine rotviolette Färbung mit Ammoniumsulfid, was auf die Gegenwart von Prussinonatrium hinweist.

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

<sup>2)</sup> B. 46, 258 ff. [1913].

Affinität zum Eisen und bildet leicht komplexe Salze, wie z. B. das von P. Pfeiffer<sup>1)</sup> beschriebene Salz:  $\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\} \text{Br}_2$ .

Gibt man zu der eben beschriebenen wäßrigen Lösung von Ferrocyankalium, Alkalinitrit und Soda 3 ccm Pyridin und kocht in einem Kolben mit angeschlossenem Kühler im Sauerstoffstrom, so geht nach wenigen Minuten reichlich Stickoxyd mit dem Destillat über. Jeder Tropfen des Destillates erzeugt in einer angesäuerten Jodkalium-Stärke-Lösung eine tiefblaue Färbung. Durch Einleiten von Stickstoff hört die NO-Bildung auf, um im Sauerstoffstrom aufs neue einzusetzen.

Nimmt man bei dem obigen Reaktionsgemisch an Stelle von Pyridin Phloroglucin, so haben wir das Beispiel einer Alkalinitritreduktion, wie es ausführlich in der XIII. Mitteilung<sup>2)</sup> beschrieben wurde.

Es ist aus dem bisher Angeführten zu ersehen, daß es, entgegen der früheren Annahme, nicht unbedingt notwendig ist, daß die zur Komplexsalzbildung mit Eisen befähigten Verbindungen autoxydabel sein müssen, um Alkalinitrite in alkalischer Lösung in der Hitze zu reduzieren, jedoch scheint den autoxydablen Verbindungen doch eine besondere Rolle zuzufallen. Sie besitzen — wie ich fand — die Eigenschaft, komplexe Ferrisalze vorübergehend in die Ferroform überzuführen, und die komplexen Ferrosalze sind wegen ihrer geringeren Komplexität besser dazu geeignet, neue Moleküle in die innere Sphäre zu ziehen bzw. koordinativ an das Eisenatom gebundene Reste durch andere auszutauschen. Wird z. B. autoxydables 1.8-Dioxy-anthranol (0.5 g) in wäßriger Suspension (100 ccm Wasser) mit Ferricyankalium (0.5 g) und Soda (5 g) an der Luft geschüttelt, so gibt die Lösung sehr bald mit Eisenchlorid Berlinerblau-Bildung, was auf entstandenes Ferrocyankalium hinweist. In Kohlensäure-Atmosphäre fällt der Versuch dagegen negativ aus. Bei der Autoxydation bilden sich bekanntlich geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd, welche komplexe Ferrisalze zu Ferrosalzen reduzieren. Dieser Prozeß ist umkehrbar, denn man kann bekanntlich im Licht Ferrocyankalium mit Wasserstoffsuperoxyd zu Ferricyankalium oxydieren, während im Dunkeln die Reaktion umgekehrt verläuft. Ich hatte früher mitgeteilt, daß eine wäßrig-sodaalkalische Lösung von Phloroglucin und Ferrocyankalium sich beim Stehen an der Luft rot färbt, was auf eine Bildung von Ferrisalz hindeutet.

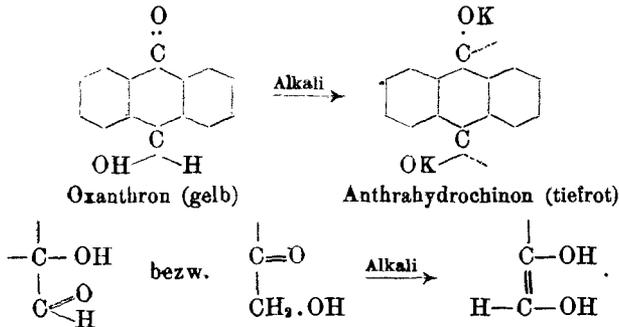
Auf der Basis der hier gegebenen Erklärung der Reduktion von Alkalinitriten mit komplexen Eisensalzen wird nun auch der Grundversuch, d. i. die Reduktion der Alkalinitrite mit alkalischer, eisen-

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 29, 138.

<sup>2)</sup> l. c.

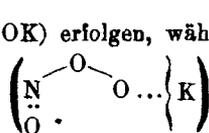
haltiger Traubenzucker-Lösung, verständlich. Die komplexen Eisensalze, welche in alkalischer Lösung mit Aldo- und Keto hexosen gebildet werden, sind in ihrem strukturechemischen Aufbau den Phenolatosalzen verwandt. Gießt man eine mit Eisenchlorid gekochte sodaalkalische Trauben- oder Milohzuckerlösung in Eisessig, so entsteht eine indigoblau e Färbung, die nach und nach über grün verblaßt. Die tiefblaue Farbe der Eisencyanide erklärt K. A. Hofmann aus der Bildung von komplexen Salzen, die im Molekül zwei verschiedene Oxydationsstufen des Eisenatoms enthalten, was auch beim Zuckerversuch der Fall sein dürfte.

Bei der Reduktion von Alkalinitriten mit komplexen Eisenzuckersalzen entsteht auch zunächst NO und hierauf Ammoniak. Da beim alkalischen Zuckerzerfall reichlich Wasserstoff gebildet wird, ist die Reduktion des intermediär gebildeten Stickoxyds bis zu Ammoniak nicht zu verwundern. Ganz ähnlich wie Zucker verhält sich Oxanthron, welches ja bekanntlich in alkalischer Lösung genau so wie Aldo- und Keto hexosen in die Enolform übergeführt wird<sup>1)</sup>:



Sowohl bei Zucker als auch bei Oxanthron braucht es keinen Sauerstoff, um Alkalinitrit in Gegenwart von Eisen und Alkali in Ammoniak zu überführen, die Reaktion verläuft genau gleich in Stickstoff-Atmosphäre. Das Oxanthron wird bei der Reduktion zu Anthrachinon, der Zucker zu Milchsäure und anderen Oxydationsprodukten oxydiert.

Warum unter sonst gleichen Umständen Kaliumnitrat nicht reduziert wird, ergibt sich auf der Grundlage der bisherigen Erklärung von selbst. Eine lockere Eisen-Stickstoff-Bindung kann eben nur bei den Alkalinitriten ( $\text{O}:\ddot{\text{N}}:\text{OK}$ ) erfolgen, während Alkalinitrate



<sup>1)</sup> A. Wohl und C. Neuberg, B. 33, 3099 [1900].

mit ihren Nebenvalenzen am Sauerstoffatom nicht genügend Affinität zum Eisenatom besitzen. Die Nitratgruppe wird auch, wie K. A. Hofmann fand, genau wie die Sulfatgruppe im Gegensatz zur Stickoxyd- und Schwefligsäuregruppe nicht in innerer Sphäre an das Eisen koordinativ gebunden.

Es wird z. B. im Prussinitronatrium die Stickoxydgruppe durch starke Oxydationsmittel in die Nitratgruppe verwandelt und diese gleichzeitig aus der inneren Sphäre eliminiert.

Da von Eisen nicht nur Stickoxyd, sondern auch Kohlenoxyd, Sauerstoff, Wasser, Ammoniak, schwellige Säure, arsenige Säure, Pyridin, Piperidin und mannigfaltige andere Moleküle und Molekülreste koordinativ gebunden werden können, so ersieht man, daß komplexe Eisensalze auch durch ihr Gruppen-Austauschreaktionsvermögen biochemisch von größter Wichtigkeit sein müssen. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß es kein Zufall sein könne, daß so viele im Pflanzen- und Tierreich vorkommenden wichtige Verbindungen — dazu gehören auch Hämatin und Hämmin — mit Eisen komplexe oder innerkomplexe Salze bilden.

Strahlen-Forschungsinstitut am Eppendorfer Krankenhaus, Hamburg.

## 6. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation.

### XV.: Eisen und Sauerstoff als notwendige Agenzien für die Reduktion von Alkalinitraten.

(Eingegangen am 30. August 1918.)

Aus den vorhergehenden Mitteilungen hat sich ergeben, daß komplexen Eisensalzen die Fähigkeit zukommt, Alkalinitrite unter bestimmten Bedingungen bis zu Stickoxyd oder Ammoniak zu reduzieren, während Alkalinitrate unverändert bleiben.

Ferro-Ionen dagegen reduzieren bekanntlich sowohl Alkalinitrite als auch Alkalinitrate bis zu Ammoniak, während Ferri-Ionen unwirksam sind.

Es hat sich nun gezeigt, daß diese bisher feststehende Tatsache nur bedingt richtig ist, da Alkalinitrat von Ferrohydroxyd in alkalischer Lösung in Abwesenheit von Sauerstoff nicht im geringsten angegriffen wird, während Alkalinitrite momentan bis zu Ammoniak reduziert werden.

1. Beispiel: Man kocht in einem Kolben mit angeschlossenem Kühler 250 ccm destilliertes Wasser aus und trägt in die Sauerstoff-freie heiße Lösung hintereinander in festem Zustand 5 g Soda + 1 g Kaliumnitrat + 1 g