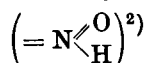


Über Nitrat- und Nitritassimilation.

Von Priv.-Doz. Dr. OSKAR BAUDISCH aus Zürich.

(Eingeg. 1./9. 1913.)

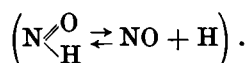
In früheren Arbeiten¹⁾ ist von mir und meinen Mitarbeitern gezeigt worden, daß die Nitrate schon im zerstreuten Tageslicht 1 Mol. Sauerstoff abspalten und über die Nitrite in die reaktionsfähige Gruppe Nitroxyl



übergehen. Führt man diese typische lichtchemische Reaktion in Gegenwart von organischen Stoffen aus, die mit den beiden entstehenden Reaktionsprodukten, das sind Sauerstoff und Nitroxyl, leicht reagieren, so verläuft natürlich dieser lichtchemische Prozeß bedeutend rascher und man kommt, je nachdem man Aldehyd, Alkohol, organische Säuren, Zucker, Stärke, Cellulose oder Fette beimischt, zu verschiedensten chemischen Verbindungen, die den Stickstoff nun in Form von Aminstickstoff enthalten. Durch länger andauernde Belichtung finden, wie bis jetzt in einigen Fällen konstatiert worden ist, noch weitere, tiefgehendere Molekülverschiebungen statt, wodurch das Stickstoffmolekül ringförmig gebunden wird. Durch diese Versuche war somit gezeigt worden, daß es gelingt, den anorganischen Nitratstickstoff mit Hilfe von Lichtenergie in kohlenstoffhaltige Verbindungen einzuführen. Dabei ist anzunehmen, daß in allen Fällen zuerst die reaktionsfähige Gruppe $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \nearrow \\ \text{H} \end{smallmatrix}$

sich anlagert, und zwar in der Weise, wie ich das bei Formaldehyd durch die Bildung von Nitrosomethylalkohol früher demonstriert habe²⁾. Die dadurch entstehenden Verbindungen können durch Atomverschiebungen entweder den Charakter einer Nitrosoverbindung, eines Oxims oder einer Nitronsäure haben. Alle diese genannten Verbindungen aber sind wieder durch strahlende Energie den mannigfaltigsten Umwandlungen unterworfen, da sie alle auffallend lichtempfindlich sind.

Um meine neue Hypothese, daß die Nitroxylgruppe im Stickstoffwandel der grünen Pflanzen eine wichtige Rolle spielen müsse, weiter zu befestigen, habe ich einfache Stickoxyde dem Einfluß strahlender Energie unterworfen, da ja nach meinen früheren Untersuchungen³⁾ anzunehmen ist, daß das freie Nitroxyl $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \nearrow \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ sofort in NO und H zerfällt



Die nun folgenden Versuche habe ich im August d. J. im Institut A. Mosso am Col d'Olen auf der Südseite des Monte Rosa in einer Höhe von 3000 m ausgeführt. Zunächst konnte ich konstatieren, daß meine früher in Zürich ausgeführten lichtchemischen Reaktionen betreffend Nitrat- und Nitritassimilation in dieser Höhe auffallend rascher verliefen, so daß z. B. die Bildung von Formhydroxamsäure aus Formaldehyd und Kaliumnitrit schon nach wenigen Stunden im zerstreuten Tageslicht durch die violette Eisenreaktion nachweisbar war, während der gleiche Prozeß im Züricherlicht mehrere Tage beansprucht. Die Abspaltung von Sauerstoff aus Nitraten kann man mit Hilfe von Jodkaliumstärkelösung in wenigen Minuten durch Blaufärbung der vorher farblosen Lösung in diesen Höhen demonstrieren. Dabei machte ich nun die Entdeckung, daß man diesen lichtchemischen Prozeß noch ganz bedeutend lichtempfindlicher machen kann, wenn man in die Nitratlösung Kohlensäure einleitet. Das gleiche gilt auch für die Nitritlösungen, und es läßt sich auch umgekehrt zeigen, daß z. B. eine solche kohlenensäurehaltige Kalium-Nitritlösung bedeutend mehr kurzwellige Strahlen absorbiert als eine kohlenensäurefreie Lösung. Die entsprechenden Dunkelversuche zeigten

weder mit, noch ohne Kohlensäure irgendwelche Veränderung. Ob diese auffallende sensibilisierende Wirkung der Kohlensäure in der Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration zu suchen ist, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden, ist jedoch sehr wahrscheinlich. Immerhin dürfte diese Beobachtung von pflanzenphysiologischem Interesse sein. In den nun folgenden lichtchemischen Versuchen wurde als einfache stickstoffhaltige Verbindung Stickoxyd (NO) verwendet. Belichtet man dieses in Gegenwart von Formaldehyd oder von Methylalkohol im zerstreuten Tageslicht, so kann man in den belichteten Lösungen schon nach wenig Tagen die Reaktionen der Formhydroxamsäure konstatieren. Da die entsprechenden Dunkelversuche absolut keine Veränderung zeigten, war somit nachgewiesen, daß auch Stickoxyde lichtempfindliche Gase sind, die unter dem Einfluß der strahlenden Energie in kohlenstoffhaltige Verbindungen leicht eintreten können.

In den nun folgenden Versuchen wurde Stickoxyd in Gegenwart von Wasser, in dem sich einige Stückchen gelber Phosphor als Katalysator befanden, dem Tageslicht ausgesetzt. Es konnte nun während der Insolation konstatiert werden, daß das Stickoxyd nach und nach verschwindet, und nun in der Lösung sowohl Salpetersäure als auch Ammoniak nachweisbar sind. Die gleiche Versuchsanordnung den Strahlen einer Quecksilberlampe ausgesetzt, ergab dagegen die Bildung von salpetriger Säure und Ammoniak. Es ist somit in dem einen Falle Ammoniumnitrat, im anderen Fall Ammoniumnitrit gebildet worden. Als ich nun die lichtchemische Abspaltung von Sauerstoff aus Nitraten auf der Capanna Regina Margherita am Monte Rosa in der Höhe von 4559 m an einem wolkenlosen Tage in Bergkrystallgefäßen in der strahlenden Sonne ausführte, fand ich, daß der lichtchemische Effekt dem meiner Quecksilberlampe (220 Volt, 3–4 Ampère, Abstand = 5–10 cm) fast gleich kam. Dadurch wurde ich veranlaßt, Stickstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Wasser zu belichten, um eventuell Bildung von Stickoxyden konstatieren zu können, da Chlopin⁵⁾ bekanntlich nachgewiesen hat, daß sich in einer mit Quecksilberlicht bestrahlten Luft neben Wasserstoffsuperoxyd und Ozon auch Stickoxyde nachweisen lassen. Es gelang in der Tat, mittels Jodkaliumstärke und mit Diphenylamin-Schwefelsäure, die Bildung von Stickoxyden in der durch verdünnte Lauge gesaugten Luft mit Sicherheit nachzuweisen. Durch diese Versuche und die oben erwähnten, daß Stickoxyde durch strahlende Energie Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrit bilden, ist für die Alpenpflanzen, die dort im Gneisgeröll noch in über 3000 m Höhe in farbigster Mannigfaltigkeit vorkommen, die Luftstickstoffverwertung nahe gelegt worden. Dieser Vorgang entspricht auch der von Czapek⁶⁾ aufgestellten und durch Versuche von Klein⁷⁾ gestützten Hypothese, daß die Bindung von Luftstickstoff durch Bakterien als ein der Nitritspaltung entgegengesetzter Vorgang aufzufassen ist, entsprechend der Gleichung $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Energie}$.

Wenn man nun weiter annimmt — wie das nach den Versuchen von Stoklasa⁸⁾ über die Reduktion der CO_2 durch ultraviolette Strahlen zu erwarten ist — daß in diesen großen Höhen aus Kohlensäure auch Formaldehyd gebildet werden kann, so ist durch meine Versuche ein neuer Weg der Bildung organischer Substanz aus Luft, Kohlensäure und Sonnenenergie vorgezeichnet.

Daß es gelingt, aus Kohlenoxyd und salpetriger Säure durch intensive Bestrahlung organische Verbindungen von α -Aminosäurecharakter zu bekommen, geht aus Versuchen hervor, die Dr. Mayer in meinem Laboratorium angestellt hat. Ein Gemisch von Kaliumnitrit, Kohlenoxyd und wenig Eisenchlorid 110 Stunden mit der Quecksilberlampe belichtet, ergab eine Lösung, welche mit Triketohydrindenhydrat eine zwar schwache, aber deutliche blauviolette Färbung gab, was auf die Anwesenheit einer α -Aminosäure schließen läßt.

¹⁾ Ber. 44, 1009 (1911). Zentralbl. f. Bak. Abt. II, Bd. 32 (1912).

²⁾ Angeli-Arndt, Sauerstoffhalt. Verb. des Stickstoffes.

³⁾ Ber. 45, 1775 (1912).

⁴⁾ Ber. 46, 115 (1913).

⁵⁾ Z. anorg. Chem. 71, 198–205.

⁶⁾ Ergeb. der Physiol. 2, 639–672 (1903).

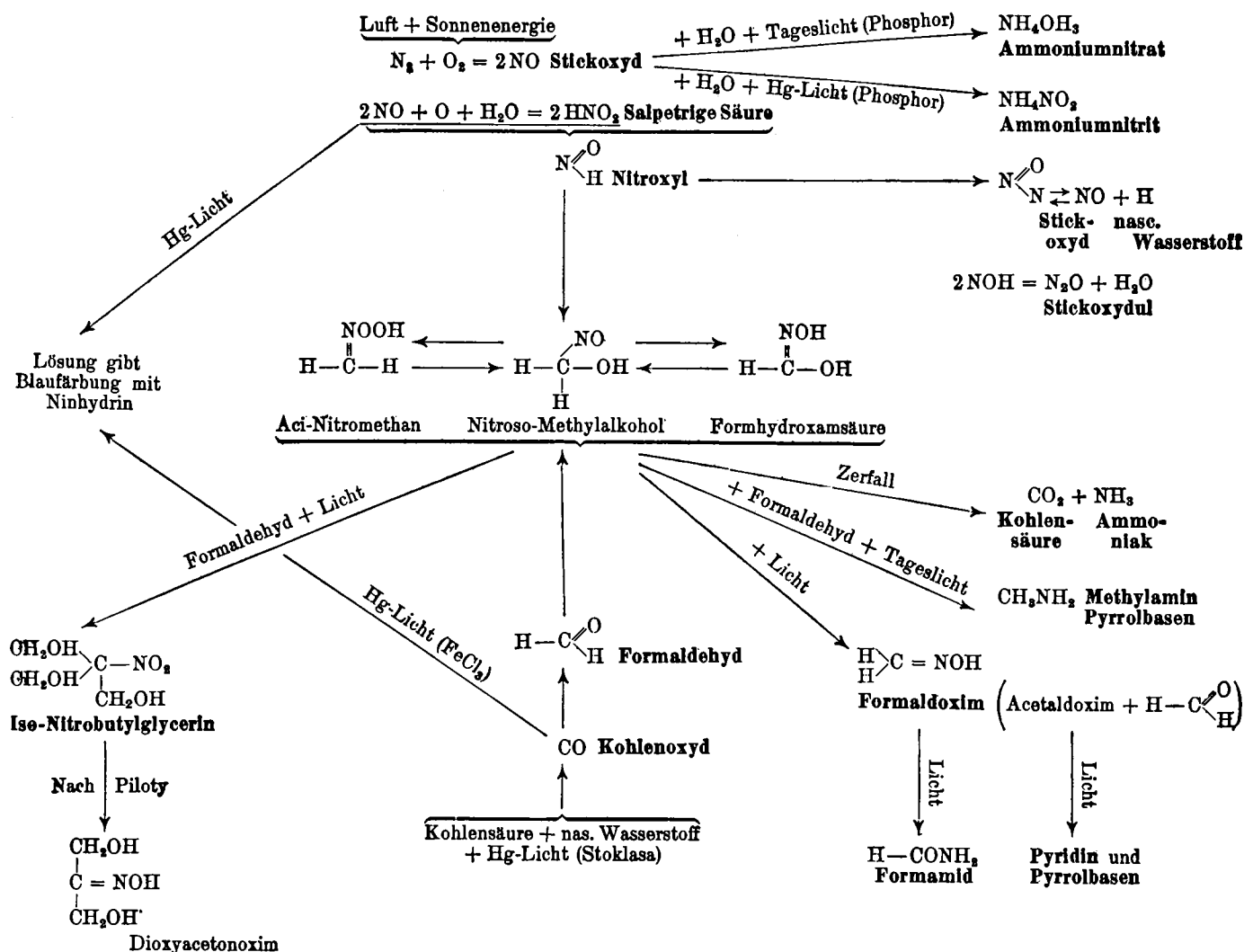
⁷⁾ Beih. z. bot. Zentralbl. 30, Abt. I, 141 (1913).

⁸⁾ Biochem. Z. 30, 434 (1911).

Ich möchte an dieser Stelle noch darauf hinweisen, daß ich es nicht für ganz ausgeschlossen halte, daß die Bildung von Stickoxyden in so großen Bergeshöhen mit einem Grund zur Bergkrankheit bilden könnte. Bekanntlich sind die verschiedenen Individuen ganz verschieden empfindlich gegen diese Krankheit; das ist auch der Fall bei Vergiftungen des Blutes mit geringen Mengen Stickoxyden oder solchen organischen Verbindungen, die im Blut leicht Stickoxyde bilden können. Sowohl hier als auch bei der Bergkrankheit tritt gewöhnlich Cyanose ein. Ich hoffe, diese Verhältnisse nächstes Jahr auf der Capanna Regina Margherita näher studieren zu können, zumal mir Prof. O. C o h n h e i m — sicher einer der besten Kenner der Alpenphysiologie — schon dieses Jahr seinen Rat und sein Material zur Verfügung stellen wollte.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß ich im Laboratorium von Prof. G. Ciamician in Bologna die Einwirkung des Tageslichtes auf Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff untersucht habe. Es stellte sich nun heraus, daß Ammoniak im Licht bis zu salpetriger Säure oxydiert wird. Durch diese Versuche kann man nun sehen, daß nicht nur stickstoff-sauerstoffhaltige Verbindungen im Licht reduziert werden, sondern daß auch umgekehrt Oxydationsprozesse auftreten können; es ist also auch auf diesem Wege die Möglichkeit gegeben, die Nitroxylgruppe (NOH) durch Lichtenergie zu bilden.

Auf der nun folgenden Tabelle sollen übersichtlich die Atomverschiebungen, die zwischen einfachen kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen mit Hilfe von strahlender Energie bisher aufgefunden worden sind, gezeigt werden.



Titanbestimmung durch Titration mit Methylenblau.

Von BERNHARD NEUMANN und ROBERT K. MURPHY.

(Mittellung aus dem Chem.-Techn. Institut der Techn. Hochschule zu Darmstadt.)

(Eingeg. 29./8. 1918.)

Bei der Ausführung von Schmelzversuchen im elektrischen Ofen zur Reduktion von Titaneisenerzen und zur Herstellung von Ferrolegierungen machten wir die Erfahrung, daß die bisher bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Titan bei Gegenwart von Eisen, Tonerde und Kieselsäure weder einfach, noch genau sind. Höchstens sind bei mehrfacher Wiederholung der Trennungsoperationen zufriedenstellende Resultate zu erzielen. Dieser Mißstand wird auch von anderer Seite, namentlich von der Eisenindustrie und der Keramik lebhaft empfunden. Wir haben deshalb die Gelegenheit benutzt, uns nach einer besseren Methode

umzusehen¹⁾. Eine solche wurde auch gefunden, indem es gelang, die von Knecht und Hibbert angegebene Umsetzung zwischen Methylenblau und Titantrichlorid zu einer quantitativen Titanbestimmungsmethode auszubauen.

Titan kann gewichtsanalytisch, titrimetrisch oder colorimetrisch bestimmt werden. Bei den gewichtsanalytischen Methoden wird Titan als Titansäure, TiO_2 , gewogen. Bei der Fällung scheidet sich aber die Titansäure teilweise mit der Kieselsäure aus, außerdem wird die Titansäure leicht kolloidal und geht durchs Filter, und schließlich ist beim Glühen nur schwer ein konstantes Gewicht zu erzielen. Titrimetrisch wird Titan indirekt durch Permanganat bestimmt. Man oxydiert Titansalz mit Ferrisalz und mißt das entstandene Ferrosalz mit Permanganat zurück. Bei Gegenwart von Eisen kann man auf diese Weise nur Eisen und Titan zusammen bestimmen. Colorimetrisch kann Titan

¹⁾ Dissertation R. K. Murphy, Darmstadt 1913. „Beiträge zur Titerbestimmung.“