

bildet werden, das heißt, daß neben der starken Oxydation durch Peroxyde Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen umgewandelt werden können. Früher habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, daß Nitrite in Gegenwart von Zucker durch Perhydrol zu Ammoniak reduziert werden oder Nitrate in Gegenwart von Formaldehyd und Sauerstoff-beladenem Platinmohr in Nitrit und Ammoniak übergehen.

Aus diesen Beispielen ist deutlich ersichtlich, daß Peroxyd-Oxydationen und auch Reduktionen durch Wasserstoff nebeneinander verlaufen können.

Die Reduktionskraft wird dabei außerordentlich gestärkt, wenn in dem System gleichzeitig ein Metall in einer Form vorhanden ist, welches imstande ist, den entstehenden molekularen Wasserstoff zu aktivieren. Ein Beispiel, wo das Metall als solches aktivierend wirkt, ist das mit  $O_2$  beladene Platinmohr. Andere Beispiele werden in der nächsten Abhandlung »Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. X« gegeben werden.

Durch die große Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Oskar Tropowitz wurden mir im wissenschaftl.-chem. Laboratorium der Firma Beiersdorf & Co. in Hamburg alle Mittel zur Verfügung gestellt, wofür ich bestens danke.

### 116. Oskar Baudisch und Gabriel Klinger: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. X.

(Eingegangen am 13. April 1916.)

Es wurde schon früher mitgeteilt, daß Systeme wie: Kaliumnitrit + Formaldehyd + Licht oder Kaliumnitrit + Formaldehyd + Magnesiumcarbonat + Licht Gase erzeugen, welche zwar je nach der Konzentration der Lösungen und der Art der angewandten Lichtquelle in ihrer quantitativen Zusammensetzung etwas variieren, qualitativ jedoch immer gleich bleiben.

So entwickelt zum Beispiel eine verdünnte formaldehydische, mit Magnesiumcarbonat alkalisierte Kaliumnitritlösung im Tageslicht ein Gas, welches aus 50 % Wasserstoff und 50 % Stickoxydul zusammengesetzt ist. Es wurde das Gas aus mehreren Belichtungskolben analysiert und immer das gleiche Resultat erhalten.

Dieselbe formaldehydische Kaliumnitritlösung ohne Zusatz von Magnesiumcarbonat belichtet, ergab ein Gas, welches neben den Haupt-

<sup>1)</sup> B. 45, 2879 [1912]); siehe auch Johann H. Coert, Inaug.-Dissert., Univ. Zürich, 1914.





Bei den Magnesiumnitritversuchen ist dagegen das Umgekehrte der Fall, hier besteht das »Lichtgas« fast immer zum größten Teil aus Stickstoff, während Wasserstoff nicht nachweisbar ist. Eine scheinbare Ausnahme macht nur der Quecksilberlichtversuch, worauf schon früher hingewiesen wurde. Bei länger dauernder Bestrahlung würde aber auch hier der Wasserstoff schließlich verbraucht werden.

Aus den experimentellen Daten dieser Versuche ergibt sich nun die bemerkenswerte Tatsache, daß dem Magnesium bei dem erwähnten lichtchemischen Zerfall eine besondere Rolle zufällt, die in einer Aktivierung des vorher molekularen Wasserstoffs bestehen dürfte.

Bei dem alkalischen Kaliumnitritversuch sind ja auch Magnesiumionen vorhanden, nachdem Magnesiumcarbonat im Verlauf des ganzen Prozesses immer in großem Überschuß vorhanden ist. Das Magnesium hat somit in dieser Form, als Magnesiumcarbonat, nicht den geringsten Einfluß auf den lichtchemischen Reduktionsprozeß. Höchstwahrscheinlich muß das Magnesiummetall in einer Form gebunden sein, die es befähigt, molekularen Wasserstoff zu addieren und zu aktivieren, wie das z. B. Magnesiummetall als solches oder Platinmohr imstande ist.

Aus Analogieschlüssen mit Oxydationserscheinungen ist zu entnehmen, daß dem Magnesium diese Eigenschaft in Form eines Komplexsalzes oder eines inneren Komplexsalzes zukommen könnte.

Traube<sup>1)</sup> hat doch in schönen Arbeiten gezeigt, daß komplexe Kupfersalze, wie z. B. Cupriammoniakhydroxyd, molekularen Sauerstoff bindet und ihn genau wie Platinmohr in eine aktive Form umwandelt. In einer formaldehydischen  $Mg(NO_2)_2$ -Lösung, die bestrahlt wird, ist genügend Gelegenheit zur Bildung komplexer und innerer komplexer Salze vorhanden.

Es bilden sich bekanntlich zunächst einfache Verbindungen, wie Nitromethan und Formaldoxim, aber es entstehen auch rasch offene, ferner auch ringgeschlossene Amine von Pyrrol-Charakter<sup>2)</sup>. Aus den experimentellen Daten der nächsten Arbeit ist zu entnehmen, daß auch in einer mit Hg-Licht bestrahlten formaldehydischen Magnesiumnitritlösung Verbindungen entstehen, welche den Stickstoff in einem Ring geschlossen enthalten. Vorläufig kann über die vermuteten komplexen Magnesiumverbindungen nichts weiteres gesagt werden, doch sollen die Untersuchungen in dieser Hinsicht fortgesetzt werden.

Vielleicht kommt dem innerkomplex gebundenen Magnesium im Chlorophyll-Molekül auch eine Wasserstoff ak-

<sup>1)</sup> B. 43, 763 [1910].

<sup>2)</sup> Ausführliche Mitteilung darüber in späteren Abhandlungen.









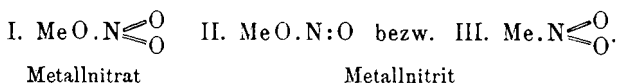


Die Kontraktion betrug aber 13.34 ccm,  
 Kontraktion von CO 3.18  
 10.16 Kontraktion  
 von  $H_2$  ( $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ).  $\frac{2}{3}$  der Kontraktion ist  $H_2$ ,  
 $\frac{1}{3}$  ist  $O_2$  10.16 : 3.39  $O_2$   
 6.78  $H_2$ ,  
 also CO 6.36 21.20  
 $H_2$  6.78 13.14  
 13.14 8.06 ist der Rest des Gases,  
 d. i. Stickstoff.  
 Resultat: 30.0 % Kohlenoxyd, 31.98 % Wasserstoff, 38.01 % Stickstoff.  
 Chemisches Institut der Universität Zürich.

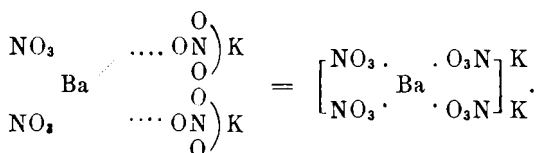
### 116. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. XI.

(Eingegangen am 13. April 1916.)

Die Salze der Salpeter- und der salpetrigen Säure wurden bisher in fast allen Lehrbüchern der anorganischen Chemie folgendermaßen formuliert:



A. Werner hat zuerst in seinen »Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie« für die Nitrats eine neue Formulierung gebraucht. So wird z. B. die Bildung eines Nitratosalzes von ihm folgendermaßen geschrieben:



Bei den Nitriten, schreibt A. Werner, dürfte die Formel II für die Alkalinitrite, die Formel III für die Schwer- und Edelmetallnitrite zu wählen sein. Der Grund für diese Annahme ist der, daß die wäßrigen Alkalinitritlösungen stark elektrolytisch dissoziiert sind, während das bei den Schwer- und Edelmetallnitriten nicht der Fall ist.