

Photochemische Studien zur Nitrat- und Nitritassimilation.

Von

Oskar Baudisch und Erwin Mayer.

(Der Redaktion zugegangen am 5. Dezember 1913.)

Theoretischer Teil.

Als Stickstoffquelle kommen bei den höheren Pflanzen nur die im Boden vorhandenen stickstoffhaltigen Salze in Betracht, welche zu den Blättern in den Wasserbahnen emporgeleitet werden. Sachs¹⁾ hat wohl zuerst darauf hingewiesen, daß bei den höheren Pflanzen die reichlichste Bildung von Eiweißstoffen in den assimilierenden Laubblättern stattfinden dürfte, und wir finden bei Sachs zugleich die Bemerkung, «daß es nicht unmöglich erscheine, daß auch außerhalb der chlorophyllhaltigen Zellen der Blätter Eiweißstoffe durch Kombination assimilierter stickstofffreier Substanzen mit Ammoniak oder Salpetersäureverbindungen entstehen könnten.» In den Laubblättern bieten die reichliche Zufuhr von Stickstoffverbindungen durch den Transspirationsstrom, sowie die reichlichste Versorgung der synthetisch wirksamen Zellen mit Kohlenhydraten die besten Bedingungen für die Proteinsynthese. Einer Reihe von Erfahrungen²⁾ zufolge ist der Nitratgehalt der Blätter in der Tat kleiner als derjenige von Stengeln und Wurzeln, was ebenfalls als Stütze für die Ansicht dienen kann, daß die Nitrate in den Blättern einem lebhaften Verbräuche unterliegen.

Schimper³⁾ konnte zeigen, daß auch in abgeschnittenen in H₂O stehenden Blättern, welche im Mesophyll bis in die

¹⁾ Botan. Ztg. (1862), S. 63; Experimentalphysiologie (1865), S. 343.

²⁾ Hoffmann, Arch. Pharm., Bd. 120 N (1865), S. 193; Hosaeus, Jahresber. Agrik. Chem. (1865), S. 87; Frühling, Landw. Versuchsst. (1867) S. 150; Emmerling, Landw. Versuchsst. (1880), S. 136; Sorokin, Justs Jahresber. (1875), S. 871; Monteverde, Justs Jahresber. (1883), S. 57.

³⁾ Botan. Ztg., S. 46; Flora (1890), S. 73.

kleinsten Nerven hinein ursprünglich starke Nitratreaktion gaben, nach Verlauf mehrerer Tage fast das gesamte Nitrat verschwunden war. Der Grad der Besonnung war von sehr merklichem Einflusse auf das Verschwinden von Nitraten in Pelargoniumblättern (Topf-exemplare). In den weißen Stellen panachierter Blätter sowohl, wie in den fast chlorophyllfreien Tradescantia luftwurzeln blieb die Nitratreaktion auch nach mehrtägiger Einwirkung intensiven Sonnenlichtes ohne merkliche Veränderung. Übrigens sind nach Schimper Schattenblätter stets nitratreicher als Sonnenblätter. Wendet man $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ als Nährstoff an, so kann man den Prozeß der Nitratverarbeitung sehr schön, durch die Ablagerung des oxalsauren Kalkes, welche durch die geringere Verarbeitung des Kalkes bedingt ist, kontrollieren. Er sprach auch die Ansicht aus, daß die Nitrate in den Mesophyllzellen speziell zu Eiweiß verarbeitet werden, daß man die Chloroplasten als Sitz dieser Tätigkeit ansehen könne und die Nitratassimilation ein lichtchemischer Vorgang ist.

Pagnoul¹⁾ findet in seiner Arbeit «Einfluß des Lichtes auf die Pflanzen, hauptsächlich ihres Reichtums an Nitraten», daß Lichtmangel den Zuckergehalt vermindert und den Nitratgehalt erhöht.

Emil Godlewski²⁾ stellte fest, daß eine bedeutende Anhäufung der Nitrate in Weizenkeimpflanzen eintritt, wenn dieselben in einer salpeterhaltigen Nährstofflösung im Dunkeln oder im schwachen Lichte des Laboratoriums gezogen werden. Die Bildung der Eiweißstoffe auf Kosten der Nitrate ist bei den Weizenkeimlingen unter gewöhnlichen Bedingungen ohne Lichtwirkung unmöglich. Die Proteinstoffe bilden sich in der Pflanze nicht unmittelbar aus dem Nitratstickstoff und stickstofffreien organischen Verbindungen, sondern zunächst werden gewisse nicht proteinartige Verbindungen gebildet, welche sich erst weiter zu Eiweißstoffen umwandeln. Diese intermediären nicht proteinartigen Stickstoffverbindungen können sich in den Weizenkeimpflanzen auf Kosten der Nitrate auch im Dunkeln bilden, ihre Umbildung zu Proteinstoffen erfolgt aber nur im Licht.

¹⁾ Pagnoul, *Annal. agronom.*, t. VII, 1881, p. 5.

²⁾ Godlewski, *Anz. Ak. Krakau*, 1897; *Bull. Ac. Cracovie*, 1903.

Die Stickstoffassimilation aus Nitraten und daraus die Eiweißsynthese ist bei den Pilzen unabhängig vom Licht, bei den höheren Pflanzen durch das Licht so stark beeinflusst, daß die Assimilation nur bei Lichtwirkung in ausgiebigem Maße vor sich geht. Die Begünstigung durch das Licht bezieht sich auch auf die Bildung von Eiweiß aus Nitrit, wie auf die Regeneration desselben aus den Spaltungsprodukten. Die Stickstoffassimilation und die Eiweißsynthese wird durch das Licht teils indirekt, durch Herbeiführung der Kohlensäureassimilation und Bildung des nötigen Baumaterials, teils direkt durch Lieferung der für beide Vorgänge nötigen Energie befördert. Finden diese beiden Vorgänge ohne Mitwirkung des Lichtes statt, so werden die notwendigen Energien durch die beim Stoffwechsel, bezw. der Atmung freiwerdenden Kräfte geliefert. Die Unabhängigkeit dieser Vorgänge bei Pilzen erklärt sich durch den hier relativ starken Stoffwechsel. Bei höheren Pflanzen findet ausgiebigere Eiweißsynthese ohne Licht nur dann statt, wenn den betreffenden Zellen stickstofffreie, im Stoffwechsel begriffene plastische Stoffe (z. B. Zucker) reichlich zu Gebote stehen, also ihre Lebensbedingungen sich denen der Pilze nähern.

Nach den Versuchen E. Laurents und E. Marchals¹⁾ findet in den geprüften höheren Pflanzen nur im Lichte und nur in den chlorophyllführenden Organen nachweisbare Bildung von Eiweißkörpern auf Kosten der mineralischen Stickstoffsubstanzen statt. Der Ammoniakstickstoff wird durch niedere Pflanzen ohne Chlorophyll und ohne Licht assimiliert, bei den grünen Pflanzen findet dieser Vorgang in den grünen, wie in den chlorophyllfreien Organen im Dunkeln wie im Lichte statt, am Lichte jedoch in beiden Fällen intensiver. Die Assimilation des Nitrastickstoffs kann durch die niederen chlorophyllfreien Organe ebenfalls im Dunkeln erfolgen; bei den grünen Pflanzen ist sie, mit einigen Ausnahmen, in den dem Lichte ausgesetzten Blättern sehr viel stärker, besonders unter dem Einfluß der am stärksten brechbaren Strahlen, während die bei der Kohlensäureassimilation tätigen Strahlen für die Eiweißsynthese fast ohne Bedeutung sind. Wird Stickstoff, Ammoniak oder N_2O_5 im Dunkeln

¹⁾ Laurent und Marchal, Bull. Ac. roy. Belgique (1903), 55.

assimiliert, so werden Kohlenhydrate verbraucht, welche die nötige Energie zur Reduktion bei den Nitraten und zur Synthese liefern. Die niederen, nicht grünen Pflanzen können die Synthese der Eiweißkörper im Dunkeln vollenden, gleichfalls unter Benutzung der chemischen Energie organischer Verbindungen. Bei den grünen, vollkommen bei den höheren Pflanzen findet diese Synthese nur am Lichte statt. Die Amidverbindungen können in chlorophyllfreien Organen (keimende Samen) in beschränkter Menge auch im Dunkeln entstehen. Auch kann das Zusammenreffen von Amidverbindungen (Asparagin, Glutamin) und geeigneten Zuckern zu einer Bildung von Eiweißkörpern führen, jedoch scheint die Umwandlung von Nitrat- oder Ammoniakstickstoff in Eiweißstoffe bei den höheren Pflanzen die Mitwirkung des Lichtes zu erfordern. Bei der Assimilation der Kohlensäure sind stets die Lichtstrahlen nötig (ausgenommen einige seltene Organismen, Nitrifikationsbakterien), während bei der Stickstoffassimilation verschiedene Möglichkeiten gegeben sind; indessen ist auch hier, wenn man von jenen niederen Organismen absieht, in allen Fällen, in denen der Organismus kompliziertere Stickstoffverbindungen aufbaut, als ihm in der Nahrung geboten sind, die Mitwirkung von Zucker notwendig, die eine umgewandelte Form der Sonnenenergie darstellen.

Nedokutschaeff¹⁾ gelangt zu dem Schlusse, daß die aufgespeicherten Nitrate zur Bildung organischer Substanzen immer im Lichte in größerer Menge verbraucht werden, als im Dunkeln.

A. Emmerling²⁾ führt in seinen «Studien über die Eiweißbildung der Pflanzen» aus, daß die Bildungsherde der Aminosäuren die Blätter sind, während die Entstehung derselben in den Stengeln und Wurzeln weniger Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die Stauung dieser Säuren an solchen Orten, an denen sich junge Zellen bilden und das Abnehmen derselben beim Älterwerden der betreffenden Organe sprechen deutlich dafür, daß diese Substanzen den Bildungsherden zu-

¹⁾ Nedokutschaeff, C 1904 I, S. 193.

²⁾ A. Emmerling, Landw. Versuchsst. (1887), Bd. 34, S. 1; Bd. 54, S. 215.

geleitet werden, denn eine besonders starke Neubildung kann man wohl den jüngsten und zartesten Zellanlagen nicht zuerkennen. Durch Reduktion der Nitrate entsteht, wenn auch vorübergehend Ammoniak, aus diesem durch Einwirkung der durch Veratmung von Assimilationsprodukten entstehenden naszierenden Kohlenstoffverbindungen zunächst Aminosäuren und aus diesen Eiweiß. Dieser synthetische Vorgang ist nicht nur im Blatt, sondern auch in vielen anderen Zellen und Geweben möglich, wenn auch die Blätter als Hauptherde der Synthese von Eiweißvorstufen anzusehen sind. Die in den Blättern im Überschuß erzeugten Eiweißvorstufen werden nach anderen Organen, besonders Früchten, Knospen geleitet, wo sie dann, bis auf einen gewissen Rest, in Eiweiß umgewandelt werden.

W. Palladin ¹⁾ führt in seiner Arbeit «Einfluß des Lichtes auf die Bildung von stickstoffhaltigen Substanzen in den Geweben der Pflanzen» aus, daß die Blätter im Sonnenlicht 3mal soviel Saccharose absorbieren. In Gegenwart von Saccharose erfolgt die Synthese von Proteinsubstanzen im Lichte bedeutend schneller als im Dunkeln. Im Dunkeln findet aber auch, entgegen der Ansicht verschiedener Autoren, Synthese statt. Bei 100 g frischen Bohnenblättern vermehrt sich der Stickstoffgehalt der Proteinsubstanzen im Lichte um 247 mg, im Dunkeln um 97 mg. Im blauen Lichte erfolgte die Regeneration der Proteinsubstanzen viel energischer als bei gelbem Lichte. Die Gegenwart einer reichlichen Reserve an Kohlenhydraten und die Einwirkung des Lichts sind zur normalen Bildung der stickstoffhaltigen Substanzen in den Blättern unumgänglich notwendig.

Mazé ²⁾ zeigt in seiner Abhandlung «Assimilation der Kohlenhydrate und die Verarbeitung des organischen Stickstoffs bei den höheren Pflanzen», daß die Pflanzen ihren organischen C der Glukose entnehmen und aus dieser Substanz die zum Aufbau der Eiweißstoffe nötige Energie auf Kosten des Nitratstickstoffs und unter Lichtabschluß liefern können. Der Anblick der mit Glukose ernährten Pflanzen ist jedoch sehr verschieden von dem der Vergleichspflanzen.

¹⁾ Palladin, C., 1899, I, S. 692.

²⁾ Mazé, C., 1899, I, S. 530.

Y. Kinoshita¹⁾ zeigt in seiner Arbeit «Assimilation von Stickstoff aus Nitraten und Ammoniumsalzen durch Phanerogamen», daß Gerste in Töpfen im Dunkeln gezogen, den Stickstoff aus den Ammoniumsalzen in Asparagin verwandelt aufspeichert, Nitrate dagegen als solche von den Pflanzen aufgesammelt werden. Ammoniak ließ sich in den Pflanzen nicht nachweisen.

W. Sapoznikoff²⁾ beweist die Notwendigkeit der Salpetersäure für die Eiweißbildung. Die Menge der gleichzeitig gebildeten Kohlenhydrate ist dann 2- bis 3mal größer. Bei reichlicher Zufuhr von Nitraten und mäßiger Beleuchtung wird die Eiweißbildung auf Kosten der Kohlenhydratbildung gesteigert und letztere ganz unterdrückt. In kohlen säurereicher Atmosphäre wird die Bildung der Kohlenhydrate trotz ungünstiger Beleuchtung erheblich gefördert, dagegen tritt eine Steigerung der Eiweißproduktion gegenüber dem normalen Verhältnisse nicht ein. Im Dunkeln bildet sich Eiweiß, ebenso wie Kohlenhydrate, wenn auch in geringem Maße eine Auswanderung aus den Blättern stattfindet.

Barthold Hansteen³⁾ wiederholte die Versuche Kinoshitas mit Wasserpflanzen bei 20° im Finstern und stellte zunächst fest, daß auch im Dunkeln aus Zucker Stärke gebildet und daß Asparagin aus der Nährflüssigkeit aufgenommen wird. Ferner konnte er zeigen, daß im Dunkeln aus Traubenzucker und Asparagin Rohr- oder Traubenzucker und Harnstoff und Ammonsulfat oder -chlorid Eiweiß gebildet wird, dagegen aus Traubenzucker und Glykose, Rohrzucker und Asparagin, oder aus Leucin, Kreatin, Alanin und Nitraten kein Eiweiß im Dunkeln entsteht.

Nach Pfeffer kann die Bildung von Eiweiß aus Kohlenhydraten und Amidverbindungen im Dunkeln erfolgen. Zaleski⁴⁾ fand, daß abgeschnittene Helianthusblätter auf nitrat- und zuckerhaltiger Nährlösung schwimmend im Dunkeln ihren Eiweiß-

¹⁾ Kinoshita, C., 1896, I, 116.

²⁾ Sapoznikoff, C., 1896, I, S. 930.

³⁾ Hansteen, C., 1897, I, S. 295.

⁴⁾ Zaleski, Ber. bot. Ges., Bd. 15, 1897, S. 536; Botan. Zentralbl., Bd. 87, 1901, S. 281.

gehalt beträchtlich vermehren und zu dieser Bildung eine erhebliche Menge Kohlenhydrate erfordern. Aus diesen Kohlenhydraten und aus den Nitraten entstehen zunächst andere, wahrscheinlich amidartige Verbindungen. Der Grund, weshalb die Ergebnisse einer Reihe von Untersuchungen gegen diese Ansicht sprechen, liegt in der falschen Methode, indem der Eiweißgehalt aus der Trockensubstanz berechnet wird, während die Gewichtsveränderung der Trockensubstanz mit der Eiweißgehaltveränderung nicht parallel geht.

Suzuki ¹⁾ zeigt in seiner Arbeit «Assimilation von Nitraten bei Abwesenheit von Licht», daß Zucker einen großen Einfluß auf die Reduktion der Nitrate ausübt. Wenn die nutzbare Menge der Kohlenhydrate nicht ausreicht, so werden die Nitrate nicht assimiliert. Proteide können von Nitraten in völliger Dunkelheit gebildet werden, wenn viel Zucker in den Pflanzenzellen vorhanden ist. Bei Anwendung einer 1%igen Zuckerlösung bei einem Versuche mit etiolierten Gerstenkeimlingen war eine Zunahme des Eiweißstickstoffs nicht wahrnehmbar. Für die Umwandlung von Nitraten ist hohe Temperatur und Gegenwart von Zucker unerläßlich, widrigenfalls sie als solche eine Zeitlang in den Pflanzen aufgespeichert werden. Der Befund Zaleskis wurde durch Versuche von N. Prianischnikoff ²⁾ bestätigt.

Kosutany ³⁾ sagt: «Während die Rohstoffe der Eiweißbereitung am Tage in größerer Menge von den Pflanzen aufgenommen werden, als in der Nacht, werden dieselben Stoffe in der Nacht anscheinend in größerer Menge in Eiweiß umgewandelt als am Tage. In der Nacht ist der Gehalt an Gesamt-N größer als am Tage». Aus den Versuchen von Frau B. Iwanowska ⁴⁾ geht wieder hervor, daß allerdings die Assimilation von erheblicher Bedeutung für die Regeneration der Eiweißkörper ist, doch scheint noch ein direkter Einfluß des Lichtes auf die Regeneration zu bestehen. Der Abbau des

¹⁾ Suzuki, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. 2, p. 409; Vol. 3, p. 241.

²⁾ Prianischnikoff, C., 1900, I, S. 352; 1899, II, S. 57.

³⁾ Kosutany, C., 1897, I, S. 107.

⁴⁾ Iwanowska, Bull. Acad. Scienc. Cracovie, 1903.

Pflanzeneiweißes ist im Dunkeln genau der gleiche wie im Lichte.

Sleskin¹⁾ konnte wieder nachweisen, daß den Wurzeln nur eine adsorptive, keine assimilatorische Wirkung zukommt.

Euler²⁾ schreibt nun in seinem Buche «Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie»: «Man ist nicht gezwungen, anzunehmen, daß zur Reduktion der Salpetersäure die verbrauchte Energie den Sonnenstrahlen entnommen wird, denn ein Überschuß von chemischer Energie kann durch eine quantitativ entsprechende Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff gewonnen werden. Durch die Versuche von Zaleski und Suzuki ist nunmehr außer Zweifel gestellt, daß die eigentliche Nitratassimilation grüner Pflanzenteile kein photochemischer Vorgang ist. Nitrate können auch bei absoluter Dunkelheit zur Eiweißbildung beitragen, vorausgesetzt, daß die zu dieser Synthese erforderlichen Kohlenhydrate zur Verfügung stehen.» Er kommt nun zu dem Schluß, daß die Schimpersche Hypothese nur teilweise angenommen werden könne; nur die schließlich zum Eiweiß führenden Kondensationen seien vom Licht direkt abhängig, nicht aber die Reduktion der Nitrate bzw. Nitrite.

O. Baudisch³⁾ spricht in seinen Arbeiten die Ansicht aus, daß die Eiweißbildung aus Nitraten im Dunkeln bei großem Überschuß an Kohlenhydraten noch kein Beweis sei, der Nitratassimilation der belichteten grünen Pflanzen den photochemischen Charakter abzusprechen. Da die Pflanze bekanntlich ein ausgezeichnetes Anpassungsvermögen besitzt, können bei Lichtabschluß durch intramolekulare Atmung des Zuckers oder durch abnormale chemische Prozesse die Nitrate reduziert und Eiweiß aufgebaut werden.

Damit der Stickstoff der Nitrate bei der Eiweißbildung Verwendung finden kann, muß die Salpetersäure zuerst reduziert werden — darüber kann ein Zweifel kaum bestehen. In

¹⁾ Sleskin, Russ. Journ. f. exper. Landw., Bd. 9 (1908), S. 22.

²⁾ Euler, Grundl. u. Ergebnisse d. Pflanzenchem., 1910, S. 131.

³⁾ O. Baudisch, 1. B., Bd. 44 (1911), S. 1009; 2. Berichte d. Sitzung der Schweiz. Naturforschergesellschaft, Solothurn 1911; 3. Zentralbl. für Bakt., Parasit. u. Infekt., Bd. 32 (1912), S. 511.

welcher Weise aber in den Pflanzen diese Reduktion erfolgt, darüber herrschen die verschiedenartigsten Ansichten.

Viktor Meyer und E. Schulze¹⁾ haben die Frage aufgeworfen, ob etwa die Salpetersäure in den Pflanzen zuerst zu Hydroxylamin reduziert werde, und ob dieser durch große Verbindungsfähigkeit ausgezeichnete Stoff später mit organischen Komplexen sich vereinige; doch konnten sie bei der Untersuchung von Pflanzen keine Tatsachen finden, die zur Stütze einer dahingehenden Annahme dienten.

A. Gautier²⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Salpetersäure durch Formaldehyd zu Cyanwasserstoffsäure reduziert werden kann und zwar nach folgender Gleichung:



Wenn nun in den chlorophyllhaltigen Zellen im Assimilationsprozeß gemäß der von A. Baeyer aufgestellten Hypothese Formaldehyd als Zwischenprodukt entsteht, so würden in diesen Zellen die Bedingungen für die Reduktion der Salpetersäure gegeben sein. Schon A. Herbert³⁾ teilte mit, daß die Destillate, die man beim Erhitzen frischer Pflanzenteile mit verdünnter Weinsäurelösung erhält, hin und wieder Cyanwasserstoffsäure enthalten (die grünen Teile von *Aquilegia vulgaris* lieferten z. B. auf diesem Wege pro 100 g Pflanzensubstanz 1—10 mg HCN). Später ist noch in manchen andern Pflanzen Cyanwasserstoffsäure gefunden worden.⁴⁾ Welche Bedeutung diesen Beobachtungen in pflanzenphysiologischer Hinsicht zukommt, ist von Treub,⁵⁾ welcher HCN in *Panicum edule* fand, dargelegt worden. Er macht darauf aufmerksam, daß HCN in den Pflanzen «maskiert», d. h. in einer Verbindungsform, in der sie sich nicht direkt nachweisen läßt, vorhanden sein kann. Wenn der in belichteten Blättern entstehende Formaldehyd auf die Salpetersäure reduzierend im obigen Sinne wirkt, dann

¹⁾ V. Meyer und E. Schulze, B., Bd. 17, S. 1554.

²⁾ A. Gautier, *Leçons de Chimie biologique*, 2^e édition, Paris 1897.

³⁾ A. Herbert, *Annales agronom.*, Bd. 24, S. 26.

⁴⁾ Vgl. d. Zusammenstellung in Czapeks *Biochemie*, Bd. 2, S. 199 und 257.

⁵⁾ Treub, *Ann. du Jardin Botanique de Buitenzorg*, 2^e série, Vol. 4 p. 86—147.

könnte eine Vermehrung oder Verminderung der Lichtwirkung eine Veränderung im Gehalt der Blätter an Cyanwasserstoffsäure zur Folge haben. Dies war aber in Treubs Versuchen nicht der Fall, denn ein Einfluß der Veränderung der Lichtstärke machte sich erst am folgenden Tage bemerkbar und es hatte den Anschein, als ob der Zucker (Glukose) der Ausgangspunkt für die Produktion von Cyanwasserstoffsäure wäre.

Hartwig Franzen¹⁾ hat diese Treubsche Hypothese noch weiter ausgebaut und glaubt, daß der zur Bildung des Alanins im Sinne der Streckerschen Synthese notwendige Acetaldehyd in den Pflanzen aus der zuerst entstehenden Apfelsäure in der Weise entsteht, daß diese über Malonsäurealdehyd in Acetaldehyd und Kohlensäure zerfällt. Für eine andere Gruppe von Aminosäuren stellt er Aceton als Stammkörper auf. Aceton soll in der Pflanze dadurch entstehen, daß Citronensäure unter dem Einfluß des Lichtes Ameisensäure abspaltet und dabei in Acetondicarbonsäure übergeht. Die Acetondicarbonsäure spaltet nun wieder durch Lichteinwirkung ein Molekül Kohlensäure ab und gibt nun die Acetonmonocarbonsäure, die weiter in Aceton und Kohlensäure zerfällt.

Erlenmeyer und Kunlin²⁾ haben gefunden, daß aus Ketonsäuren und Ammoniak Aminosäuren entstehen; so bildet sich z. B. aus Glyoxylsäure durch Einwirkung von Ammoniak Aminoessigsäure. Die α -Ketonsäuren, die den Aminosäuren alsdann zugrunde liegen müßten, sind in den Pflanzen noch nicht nachgewiesen worden.

O. Loew³⁾ hat gezeigt, daß Nitrate durch Platinmohr bis zu Ammoniak reduziert werden können; bei Gegenwart von Glukose und Alkali bei einer Temperatur von ca. 60°.

J. H. Kastle und Elias Elvove⁴⁾ erhielten dasselbe Resultat mit Silberpulver und bestreiten daher die Aktivierung

¹⁾ H. Franzen, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissenschaften. Abhandlung 9, 1910.

²⁾ Erlenmeyer und Kunlin, B., Bd. 35, II, S. 2438; A., Bd. 307. S. 150.

³⁾ Loew, B., Bd. 23, S. 675.

⁴⁾ Kastle und Elvove, Amer. Chem. Journ., Bd. 31, S. 606.

durch Platinmohr. Loew¹⁾ stellt aber auf Grund seiner Versuche die Ansicht auf, daß die Reduktion der Nitrats in den Pflanzen nicht durch das Sonnenlicht, sondern durch Glukose unter dem katalytischen Einfluß des lebenden Protoplasmas bewirkt wird. Die Eiweißkörper²⁾ sollen sich in den Pflanzen aus Asparaginsäurealdehyd bilden, indem 3 Moleküle dieses Aldehyds sich zu einem intermediären Produkt von der Formel $C_{12}H_{17}N_8O_4$ kondensieren und 6 Moleküle dieses Zwischenproduktes unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff zu dem einfachsten Eiweißkörper von der Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_2$ sich vereinigen.

O. Baudisch³⁾ konnte zeigen, daß, ebenso wie Nitrats im Lichte bei gleichzeitigem Übergang in Nitrite, auch die Nitrite unter denselben Bedingungen Sauerstoff abspalten und zu Nitroxylkalium⁴⁾ reduziert werden. Die intermediäre Bildung von NOK wurde dadurch kenntlich gemacht, daß man die Nitritlösungen unter Zusatz von Formaldehyd, noch besser von Methylalkohol belichtet, wobei die gebildete Formhydroxamsäure als Kupfersalz isoliert und identifiziert werden konnte. In belichteten methylalkoholischen resp. formaldehydischen Nitritlösungen entsteht gleichzeitig Kaliumcarbonat, die Lösung wird alkalisch und Formaldehyd wird durch den frei werdenden Sauerstoff zu Wasserstoff und Ameisensäure verbrannt.

Stoklasa und Zdobnicky⁵⁾ fanden, daß die Reduktion der Kohlensäure durch Lichtenergie und die Bildung von Zucker außerhalb der Pflanze nur dann vor sich geht, wenn Alkali und naszierender Wasserstoff gegenwärtig sind. Baudisch vermutet nun, daß die Nitrat- bzw. Nitrit- und die Kohlensäureassimilation zwei ineinandergreifende — gekoppelte — lichtchemische Prozesse sind. Die Analogie ist auch ersichtlich,

¹⁾ Loew, C., 1890, II, S. 82, 900, 944; C., 1896, I, S. 44: Chemiker-Ztg., 1912; Biochem. Zeitschr., 1912.

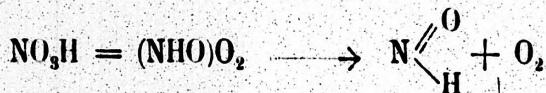
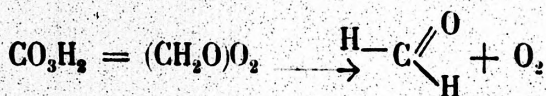
²⁾ Loew, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. 2, 1897.

³⁾ Baudisch, Zentralblatt f. Bakt., Parasit. u. Infekt., Bd. 32, (1912), S. 511.

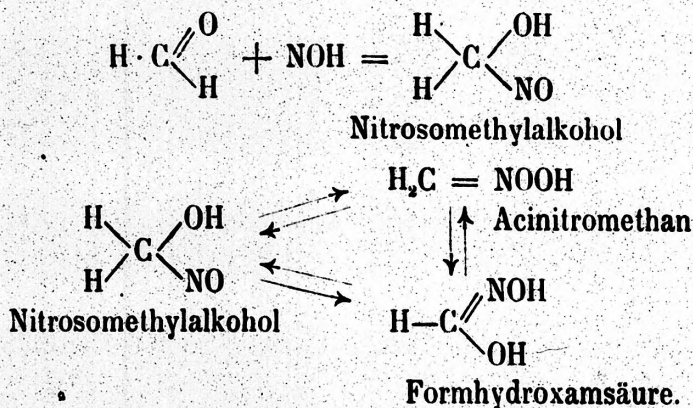
⁴⁾ Angeli-Arndt, «Sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs».

⁵⁾ Stoklasa und Zdobnicky, Biochem. Zeitschrift, Bd. 30 (1911), S. 434.

wenn man die Kohlensäure und die Nitratreduktion folgendermaßen formuliert:

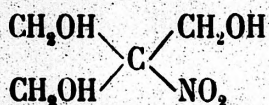


Als erstes Assimilationsprodukt der Nitratassimilation des Pflanzenorganismus betrachtet er die Gruppe NOH. Das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure, d. i. der Formaldehyd und das erste Assimilationsprodukt des Nitratstickstoffes, d. i. das Nitrosyl, können nun miteinander wie folgt in Reaktion treten:



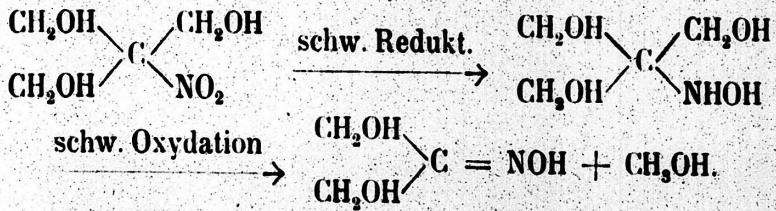
Aus übereinstimmenden Reaktionen (Konowaloffsche Reaktion, Nachweis von Formhydroxamsäure, Bildung von Stickoxydul, Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd) einer belichteten formaldehydischen Kaliumnitrit- und einer formaldehydischen Nitromethanlösung kann man schließen, daß in einer formaldehydischen Kaliumnitritlösung beim Belichten intermediär Acinitromethan entsteht. Acinitromethan ist nun ein überaus reaktionsfähiger Körper und liefert verschiedene organische Stickstoffverbindungen, die in der Pflanze für die Synthese von Eiweißkörpern leicht Verwendung finden könnten.

Nach Henry¹⁾ reagiert Nitromethan mit Formaldehyd unter Bildung von Isonitrobutylglycerin:



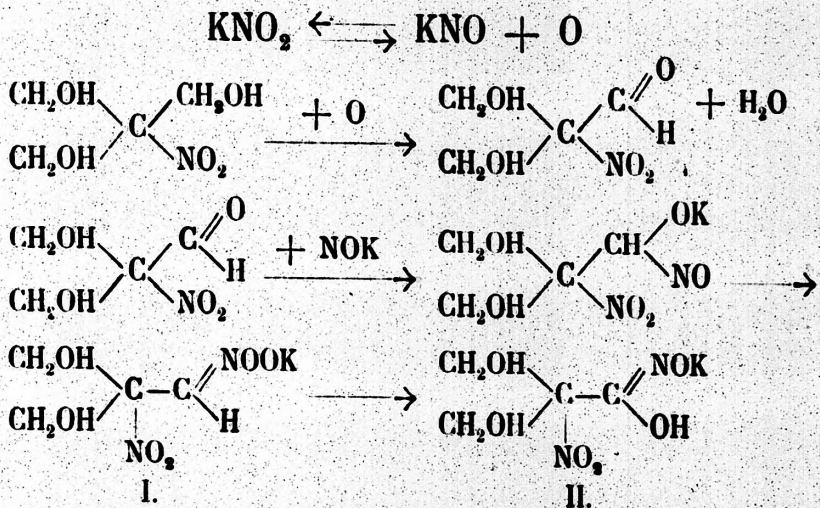
¹⁾ Henry, C. r., T. 120, p. 1266; T. 121, p. 216.

Piloty¹⁾ zeigte nun, daß das Isonitrobutylglycerin durch schwache Reduktion und nachherige Oxydation leicht in Dioxyacetonoxim übergeführt werden kann. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

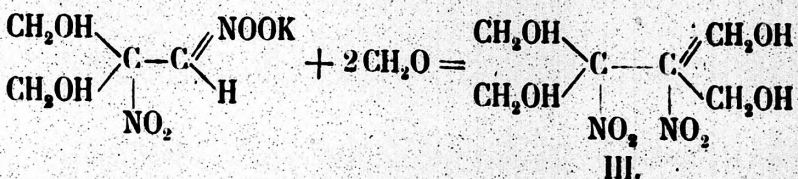


Die Bildung von Dioxyacetonoxim aus Isonitrobutylglycerin wäre auch in den Pflanzen möglich, da ja bekanntlich abwechselnde Reduktions- und Oxydationsvorgänge bei physiologisch-chemischen Prozessen eine wichtige Rolle spielen.

Sowohl das Isonitrobutylglycerin, als auch das Dioxyacetonoxim können aber in Gegenwart von Kaliumnitrit und Licht weitere Veränderungen erleiden, indem die Methylolgruppen in bekannter Weise reagieren, z. B.



Die Verbindung I sollte nun gemäß der Henryschen Synthese, die aussagt, daß so viele Methylolgruppen als Wasserstoffe am gleichen Kohlenstoffatom wie die Nitrogruppe haften, eingeführt werden können, mit Formaldehyd im folgenden Sinne reagieren:



¹⁾ Piloty, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 30, S. 1656.

superoxyd oxydiert wird, welches letzteres wieder in Wasser und aktiven Sauerstoff zerfällt. Die Hypothese von Baudisch ist rein als Arbeitshypothese gedacht und kann deshalb nur vorübergehende Bedeutung haben.

A. Benrath¹⁾ fand, daß alle aliphatischen Säuren bei der Oxydation mit Salpetersäure Aldehyde und Ketone und zuletzt Formaldehyd geben. Aus der Rotfärbung der eisenhaltigen Lösungen konnte er außerdem entnehmen, daß die bei der Oxydation entstehenden Aldehyde im Sinne der von O. Baudisch aufgefundenen Reaktion in Hydroxamsäure verwandelt werden. Ferner schreibt Benrath in seinem Lehrbuch der Photochemie²⁾ «wenn auch die Bildung von Hydroxamsäuren durch Licht beschleunigt wird, so ist sie doch nicht daran gebunden, denn auch nach dem Behandeln von verdünnter Salpetersäure mit Aldehyden im Dunkeln ist in Gegenwart von Ferrisalz die kirschrote Färbung des hydroxamsauren Eisens erkennbar. Da aber Aldehyde erst bei der photochemischen Oxydation der Pflanzensäuren entstehen, so ist das Licht zur Bildung der Hydroxamsäuren von größter Bedeutung.»

In neuester Zeit wurde von E. Winterstein und G. Trier³⁾ eine Hypothese aufgestellt, wonach der bei der Kohlensäure-reduktion gebildete Formaldehyd zunächst zu Glykolaldehyd kondensiert wird und dieser sich im Sinne der Canizzaroschen Reaktion in Glykol und Glykolsäure verwandelt. Diese Verbindungen kondensieren sich mit Ammoniak unter Bildung von Aminoäthylalkohol und Aminoessigsäure. Später hat Trier,⁴⁾ um die Bildung der Monoaminverbindung erklären zu können, angenommen, daß das Glykol zuerst mit einer gepaarten Phosphorsäure in Verbindung tritt. Die Bildung des Aminoäthylalkohols denkt er sich innerhalb des Lecithinmoleküls oder doch innerhalb von Phosphorsäureester und daß dann der Aminoäthylalkohol in methylierter Form (als Cholin) wieder austritt.

¹⁾ Benrath, J. f. pr. Ch., 1911, S. 324.

²⁾ Benrath, Lehrbuch d. Photochemie, Heidelberg 1912.

³⁾ E. Winterstein und G. Trier, «Die Alkaloide» (1910).

⁴⁾ Trier, Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe und Lecithine, 1912.

Walther Löb¹⁾ schreibt in seinem Aufsätze «Die künstliche Kohlensäure- und Stickstoffassimilation»: «Man hat vielfach der Ansicht Ausdruck gegeben, daß zeitlich zuerst in der Pflanze die Assimilation der Kohlensäure zu den Zuckerarten eintritt und daß der Stickstoff oder das Ammoniak erst in eine Phase des Zuckeraufbaues eingreife. Durch die Versuche unter den künstlichen Verhältnissen hat sich die Möglichkeit eines anderen natürlichen Weges ergeben, der die Stickstoffassimilation nicht als Folge, sondern als einen Parallelvorgang der Kohlensäureassimilation erscheinen läßt.» Losanitsch und Jovitschitsch erhielten aus Kohlenoxyd und Ammoniak Formamid, eine Reaktion, die vor kurzem von Berthelot und Gaudechon mit Hilfe von ultraviolettem Lichte ausgeführt wurde. Löb gelang es durch Behandlung wässriger Formamidlösungen mit der Glimmentladung über die Oxaminsäure Glykokoll zu erhalten. Zu demselben Resultate gelangte er bei dem Versuche, Kohlenoxyd und Ammoniak in Gasform bei Gegenwart von Wasser zu vereinigen. Dieser künstliche Versuch führt also von Kohlenoxyd, Ammoniak und Wasser über das Formamid zum Glykokoll.

Durch dieses Ergebnis erhält die Hypothese von Baudisch noch eine neue Stütze; denn die im Licht gebildeten Hydroxamsäuren bzw. Acinitrokörper reduzieren sich durch Bestrahlung zu Aldoximen und diese wiederum lagern sich in Säureamide um und letztere mögen sich wohl nach dem Löbschen Versuche in Aminosäuren umwandeln. Nur ist Baudisch nicht gezwungen, eine vorherige Reduktion des Nitratstickstoffes bis zu Ammoniak anzunehmen.

Experimenteller Teil.

Als erstes Reduktionsprodukt der Nitratassimilation in den Pflanzen betrachtet man die Nitritbildung. Nitrite in Pflanzensäften haben u. a. nachgewiesen:

P. Genadius,²⁾ K. Aso: in Knospen von *Sagittiva*,³⁾

¹⁾ Umschau, 1913, S. 200.

²⁾ P. Genadius, *Americ. Chemist.*, Bd. 5 (1874).

³⁾ K. Aso, *C.*, 1903, II, S. 1249.

H. Molisch,¹⁾ F. Wehnizen: in *Erythrina* L.,²⁾ Mazé hat die frischen Pflanzensäfte mit den gleichen Volumen 95 prozentigen Alkohols versetzt, filtriert, hierauf im Vakuum von Alkohol befreit und dann durch Chamberlandfilter filtriert. Nach einigen Tagen erhielt er Reaktionen auf salpetrige Säure.³⁾

Was die chemische Seite der Nitratreduktion anbelangt, so kann diese Reduktion durch die verschiedenartigsten Reagentien bewirkt werden und man erhält auch dementsprechend verschiedene Endprodukte.

Aus wässrigen Lösungen von Nitraten entstehen Nitrite bei der Elektrolyse am negativen Pol; beim Umrühren mit einem Cadmium- oder Zinkstabe; beim Eintragen von K, Na, Pb oder Zn, nicht aber von Fe, Al oder Sn.⁴⁾

De Wilde⁵⁾ hatte gefunden, daß bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkalinitratlösung kein Wasserstoffgas entweicht, sondern ein Gas, das aus ca. 40% N und 60% O besteht.

Maumené⁶⁾ wollte bei diesem Prozesse einen Körper erhalten haben, welcher mit AgNO_3 die Verbindung AgNO liefern sollte.

Frémy⁷⁾ erhielt zunächst Nitrite und bei weiterer Einwirkung Hydroxylamin, Stickstoff und Stickoxydul.

E. Divers⁸⁾ beobachtete, daß die durch Natriumamalgam reduzierte Nitratlösung nach Neutralisation mit Essigsäure, mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag gibt, der nahezu die Zusammensetzung NOAg besitzt, und seine Angaben wurden später völlig bestätigt.

W. Zorn⁹⁾ erhält durch Reduktion von NaNO_3 oder NaNO_2 mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ unter starker

1) H. Molisch, M. f. Chemie (1887), Bd. 95, S. 221.

2) F. Wehnizen, C., 1907, II, S. 1751.

3) Mazé, C., 1911, II, S. 221 und 1043.

4) Schönbein, J. f. pr. Ch., Bd. 88, S. 460 und 105, 206.

5) De Wilde, Bull. de l'Acad. Roy. de Belg. (2), 1863, Bd. 25, S. 560.

6) Maumené, C. r., Bd. 70, S. 149.

7) Frémy, C. r., Bd. 66, S. 1207.

8) E. Divers, Lond. A. Soc. Proc., Bd. 19, S. 425.

9) W. Zorn, B., Bd. 15, S. 1250.

Erwärmung und Entstehung von Ammoniak-Stickstoff und reichlichen Mengen Stickoxydul.

Lossen¹⁾ und A. Tereil²⁾ erhielten durch Reduktion der Salpetersäure mit naszierendem Wasserstoff niedrigere Oxydationsstufen, unter geeigneten Umständen Hydroxylamin und als Endprodukt Ammoniak.

Schönbein³⁾ erhielt durch längere Berührung einer Kaliumnitratlösung mit Wasserstoffgas Nitrit. Ferner stellte er fest, daß alle Pflanzenmaterien, welche H_2O_2 zu katalysieren vermögen, auch Nitrate reduzieren. Anwesenheit von Blausäure wirkt auf letzteren Prozeß hemmend.

Schlösing⁴⁾ konstatierte Nitritreduktion bei der Fäulnis und bei der Milchsäuregärung.

Auf Nitrate wirken nach Schönbein und Schür⁵⁾ reduzierend Albuminate, Leim, Stärke, Milch- und Traubenzucker, Harn, Bierhefe, Schwämme, Pilze, Blutkörperchen, gewisse Materien des Pflanzensamens und pathologische Produkte.

Man braucht nur die genannten Substanzen mit gelöstem KNO_3 zusammenzubringen und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen und man wird finden, daß nach Tagen oder Wochen eine solche Nitratlösung angesäuerten JK-Stärkekleister auf das tiefste bläut und die anderweitigen Nitritreaktionen hervorbringt. Gewiß muß man die Resultate seiner Arbeiten mit dem Vorbehalt annehmen, daß bei der langen Versuchsdauer in eiweißhaltigen und kohlenhydrathaltigen Lösungen die Mitwirkungen von reduzierenden Bakterien nicht ausgeschlossen ist.

A. Vogelsohn⁶⁾ ist es aber gelungen, die Nitritbildung durch Traubenzucker bei Anwesenheit von Chloroform und sogar in einer kurzen Zeit bei alkalischer Reaktion nachzuweisen.

¹⁾ Lossen, J. f. pr. Ch. (1865), Bd. 96, 462.

²⁾ A. Tereil, J. f. pr. Ch., Bd. 100, S. 477.

³⁾ Schönbein, J. f. pr. Ch., Bd. 80, S. 207.

⁴⁾ Schlösing, J. B., 1868, S. 63.

⁵⁾ Schönbein und Schür, Pharm. Einvierteljahrschrift, Bd. 18, S. 502.

⁶⁾ A. Vogelsohn, J. D., Bern 1907.

A. Joannis¹⁾ will durch Einwirkung von Stickoxyd auf Lösungen von Kalium- oder Natriumammonium in flüssigem Ammoniak bei etwa -70° C. KNO bzw. NaNO erhalten haben.

Läßt man nach Kippenberger²⁾ auf verdünnte Nitratlösungen Mg, Al oder Zn einwirken, so bildet sich unter Reduktion von Nitrat Wasserstoff, welcher weitere Mengen Nitrat zu Nitrit reduziert. Aus letzterem bildet sich dann Hydroxylamin und schließlich Ammoniak.

Einen sehr merkwürdigen Fall chemischer Indifferenz findet Berthelot³⁾ zwischen Wasserstoff und Salpetersäure. Es findet keinerlei merkliche Wechselwirkung statt, selbst bei Temperaturen, bei welchen die Salpetersäure sich von selbst zersetzt, wird der entbundene Sauerstoff neben dem ursprünglich vorhandenen unveränderten Wasserstoff in gleicher Quantität, wie bei Abwesenheit des letzteren gefunden. Die Entwicklung von Sauerstoff findet bei 100° oder in der Kälte durch Licht statt.

St. Cooke⁴⁾ beobachtete, daß bei Gegenwart von fein verteiltem Platin, das auf einem Platinblech elektrolytisch niedergeschlagen war, konzentrierte HNO_3 rasch durch Wasserstoff, verdünnte langsam reduziert wurde. Erstere gibt fast ausschließlich salpetrige Säure, letztere auch Ammoniak und zwar um so mehr, je verdünnter sie ist. Nitrate werden gleichfalls durch den auf Pt okkludierten Wasserstoff rasch reduziert.

Boguski⁵⁾ fand, daß Natriumnitrit durch elektrolytisches Knallgas teilweise zu Ammoniak reduziert wird.

Rud. Ihle⁶⁾ beobachtete bei der Elektrolyse von Salpetersäure Bildung von Ammoniak.

L. Vanino⁷⁾ erhielt beim Behandeln von konzentrierter Salpetersäure mit Formaldehyd eine reichliche Menge Unter-

¹⁾ A. Joannis, C. r., Bd. 118. 713.

²⁾ Kippenberger, C., 1895, II, S. 434.

³⁾ Berthelot, C. r., Bd. 127 (1898), S. 27.

⁴⁾ St. Cooke, Chem. N., Bd. 58, S. 103; J. B. (1888), S. 462.

⁵⁾ Boguski, J. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 31, S. 552.

⁶⁾ Rud. Ihle, C., 1896, II S. 1257.

⁷⁾ L. Vanino, B., Bd. 32, S. 1392.

salpetersäure. Chlorwasser verzögert die Reaktion sehr stark. Wasserstoffsuperoxyd scheint sie völlig zu verhindern.

Nach Ponzio¹⁾ liefern aliphatische Aldehyde allgemein mit Salpetersäure: Fettsäuren, Hydroxylamin und Dinitrokohlenwasserstoffe. Primär sollen Isonitrosoaldehyde entstehen, welche sich dann einerseits in den entsprechenden Ketoaldehyd und Hydroxylamin und andererseits in Dinitroketoaldehyd umwandeln, die ihrerseits wieder in Fettsäuren übergehen.

Über die Zersetzung der Nitate durch Bakterien haben unter anderm gearbeitet: Phipson,²⁾ Heräus,³⁾ Gayon und Dupetit,⁴⁾ Severin,⁵⁾ Richard und Rolfs,⁶⁾ Stoklasa und Vitek.⁷⁾ In allen Fällen trat eine Reduktion zu Nitrit ein, dagegen eine weitergehende, bis zu Ammoniak, nur in einigen Fällen.

In einer Reihe von Arbeiten haben O. Schreiner und M. Sullivan⁸⁾ nachgewiesen, das Weizenkeimpflanzen Nitate zu Nitriten, Natriumselenit zu Se reduzieren. Die Reduktionswirkung wird gehemmt durch Säuren, Alkalien, giftige, organische Stoffe. Schwach saure Reaktion und Licht wirken befördernd. Verfasser nehmen an, daß diese Reduktion auf der Wirkung gewisser, noch unbestimmter nicht enzymatischer Körper beruhe.

Als Reaktionsprodukt der Einwirkung von Stannochlorid auf Nitrite erhielten Angeli und Angelico⁹⁾ eine Flüssigkeit, welche, mit Aldehyd behandelt, die Reaktion der Hydroxamsäuren aufweist. Ebenso verhalten sich in Wasser lösliche Aldehyde und Natriumnitrit und verdünnte H_2SO_4 . Für den Reduktionsvorgang stellen sie folgende Gleichungen auf:

¹⁾ Ponzio. Gazz. chim., Bd. 26, I, S. 423.

²⁾ Phipson, Chem. News, Bd. 34, S. 33.

³⁾ Heräus, Dissert. Berlin 1886.

⁴⁾ Gayon und Dupetit, C. r., Bd. 95, S. 664 und 1365.

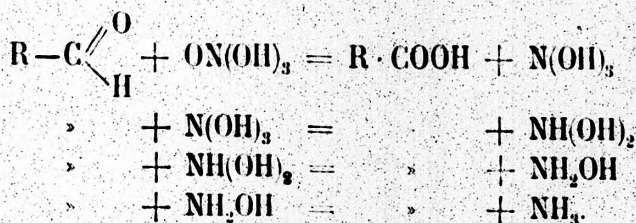
⁵⁾ Severin, C., 1909, I, S. 931.

⁶⁾ Richard und Rolfs, C., 1897, I, S. 424.

⁷⁾ Stoklasa und Vitek, C., 1901, I, S. 1111.

⁸⁾ O. Schreiner und M. Sullivan, Botanical Gaz., 1911, Bd. 51, S. 121.

⁹⁾ Angeli und Angelico, R. A. d. L. R., Bd. 5, S. 83.



Bach¹⁾ reduzierte Nitrate durch das System Perhydrase-Aldehyd-Wasser zu Nitriten. Neben dieser Reduktion geht eine Zerstörung der gebildeten Nitrite vor sich. Formaldehyd gibt bei weitem günstigere Resultate als Acetaldehyd.

Bach erhielt,²⁾ als er Salpetersäure mit Formaldehyd bei 80° C behandelte, CO₂, NO, N₂O, N und Methylnitrit. Im Destillat: CH₂O, HCOOH und CH₃OH.

Rückstand: polymerisiertes Trioxymethylen. Die Einwirkung von Formaldehyd auf Salpetersäure bei Gegenwart von HgCl₂ ergab Formamid.

Schon Scheele fand,³⁾ daß konzentrierte Salpetersäure im Lichte in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt.

Hermann Thiele⁴⁾ ließ ultraviolettes Licht auf $\frac{1}{10}$ -Kaliumnitratlösung einwirken. Schon 1 Tropfen der belichteten Lösung auf ein Reagenzrohr Wasser gibt mit Jodkaliumstärke in saurer Lösung sofort intensive Bläuung. Mit Kaliumpermanganat titriert ergab 24 mg N₂O₃ auf 100 ccm der belichteten Flüssigkeit.

Erst nach Vollendung vorliegender Arbeit wurde uns E. Laurents «Reduktion der Nitrate im Sonnenlicht»⁵⁾ bekannt. Wird nämlich eine sterilisierte Lösung von reinem Kaliumnitrat längere Zeit dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so läßt sich die Gegenwart von Nitrit nachweisen, während Proben derselben Lösung, die im Dunkeln aufbewahrt wurden, keine Reaktion auf Nitrit ergaben. Das Wasser, welches zur Lösung des Nitrats gedient hatte, gab weder unbelichtet noch belichtet Reaktionen auf Nitrit. Bei einem weiteren Versuche wurde in mehreren

¹⁾ Bach, Biochemische Zeitschrift. Bd. 33 (1911), S. 282.

²⁾ Bach, C. r., Bd. 122, S. 1499.

³⁾ Vgl. W. Vogel, Photochemie, I. S. 38.

⁴⁾ Hermann Thiele, B., Bd. 40, IV, S. 4119.

⁵⁾ E. Laurent, Bull. d. l'Acad. roy. de scienc. d. Belg., (3), Bd. 21, S. 337.

Kolben nitritfreie Kaliumnitratlösung durch Einkochen auf die Hälfte des Volumens sterilisiert und dann die lang ausgezogenen Kolbenhäse vor der Lampe zugeschmolzen. Eine Anzahl der Gefäße, welche alle luftleer gekocht waren und die Erscheinung des Wasserhammers zeigten, wurden im Dunkeln aufbewahrt, die andern während 2 Monaten dem Sonnenlichte ausgesetzt. Sehr bald wurde in diesen das Geräusch des Wasserhammers schwächer wahrnehmbar und hörte zuletzt ganz auf. Man konnte aus denselben nach Beendigung des Versuches ein Gas auspumpen, welches sich als völlig reiner Sauerstoff erwies. Die Lösung reagierte alkalisch und gab die Reaktionen der salpetrigsauren Salze. Die Dunkelversuche gaben weder Gas noch Nitrit.

Für die folgenden Versuche wurde zur Erzeugung des ultravioletten Lichtes Quecksilberdampf-Quarzlampe von W. C. Heräus (220 Volt und 3—5 Ampère) verwendet. Die verwendeten Lösungen wurden in Gefäßen aus durchsichtigem Quarzglas in einem Lampenabstande von 2—7 cm belichtet.

Es wurde zunächst anschließend an die Versuche Thieles eine $\frac{1}{20}$ -KNO₃-Lösung mit der Quecksilberlampe belichtet. Einmal ohne Kühlung, dann bei 10°, dann bei 0° C. In allen 3 Fällen war während der Belichtung Nitrit nachweisbar. Nach ca. 48^h Belichtung war das Nitrit verschwunden und die Flüssigkeit zeigte folgende Reaktionen.

AgNO₃: weißer Niederschlag, beim Erhitzen schwarz werdend
 Fehlingsche Lösung: reduziert
 Bambergers Reaktion: rotbraun
 Reaktion: alkalisch

Analoge Resultate erhält man bei Belichtung von Na-, Ca-, Al-, Mg-, Fe-nitratlösungen: Nur bei Al, (NO₃)₃ kann man erst nach längerer Belichtung Nitrit nachweisen und die Lösung reagiert sauer. Ebenso kann man die Bildung von Nitrit im Sonnenlichte nachweisen, nur ist die Belichtungsdauer naturgemäß in diesem Falle größer.

Bei den Dunkelversuchen war kein Nitrit nachweisbar.

Der bei dieser Reduktion frei werdende Sauerstoff konnte mit Jodkaliumstärke und mit Aloin nachgewiesen werden. Eine farblose wässrige Lösung von Kaliumnitrat und Jodkaliumstärke

wird in einigen Sekunden tiefblau (Bildung von Jodstärke). Um die Wirkung des Lichtes von verschiedener Wellenlänge auf die Sauerstoffabspaltung kennen zu lernen, wurde die Kaliumnitrat- und Kaliumjodidstärke-Lösung in ein kleines Quarzröhrchen gebracht, das mittels eines Korkes in einem breiteren Quarzgefäß zentrisch hing. In das äußere Gefäß wurden die verschiedenen als Lichtfilter dienenden Flüssigkeiten gegeben. Der Abstand von der Lampe betrug etwa 3 cm.

Filter	Zeit in Sekunden bis zur deutlichen Blaufärbung
Dichloranthracendisulfonsaures Na . . .	300"
2-7-Anthrachinondisulfonsaures Na . . .	840" noch keine Färbung
Luft	10"
Wasser	10"

Filter	Zeit
Jodkaliumlösung	75"
Kolloidale Stärkelösung	70"
Formaldehyd	60"
Methylalkohol	20"
Schwache Eosinlösung	25"
Tetrabromfluorescein	15"

Filter	Zeit
25%ige H ₂ O ₂ -Lösung	300"
5%ige	120"
p-Nitrosodimethylanilin	10"
Metylenblau	80"
Chrysoidin	90"
Chininsulfat	840"

Die Kaliumnitrat-Jodkaliumstärkelösung in einem flachen Glasgefäße dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, wird innerhalb einer halben Stunde deutlich blau, während eine reine Jodkaliumstärkelösung ohne Nitratzusatz, unter denselben Bedingungen belichtet, vollständig farblos bleibt.

Die gelbe Lösung von Kaliumnitrat und Aloin färbt sich den Strahlen der Quecksilberlampe ausgesetzt, in 10 Minuten deutlich rot.

Eine wässrige Lösung von KNO₃ und Mn-acetat mit Quecksilberlicht oder Sonnenlicht bestrahlt, färbt sich rasch gelb und es tritt Braunsteinabscheidung auf. Mn-acetat in wässriger Lösung für sich allein belichtet, bleibt vollkommen klar. Analog verhalten sich die Lösungen von Na-, Ca-, Mg-, Al- und Fe-nitrat.

Eine wässrige Lösung von Kaliumnitrit und Manganacetat mit Quecksilberlicht oder Sonnenlicht belichtet, wird gelb und

es scheidet sich Braunstein ab. Ebenso verhält sich eine wässrige Ca-nitritlösung. Eine wässrige Silbernitritlösung, für sich allein belichtet, zeigt schon nach wenigen Minuten Silberausscheidung.

Eine klare farblose Kaliumnitrit-Jodkaliumstärke-Lösung wird auch nach längerer Belichtung nicht blau gefärbt, hingegen tritt ein intensiver Jodoformgeruch auf.

Belichtet man eine verdünnte wässrige Lösung von Kaliumnitrit und Aloin in einem Quarzröhrchen, so tritt schon nach 5 Minuten eine deutliche Rotfärbung auf. Eine verdünnte wässrige Aloinlösung bleibt in zerstreutem Tageslichte im Verlauf einer halben Stunde dagegen vollständig unverändert, während eine verdünnte, wässrige Kaliumnitrit-Aloin-Lösung in einer flachen Glasflasche unter denselben Bedingungen eine deutliche Rotfärbung aufweist.

Es findet also auch bei Nitriten durch Einwirkung ultravioletter Strahlen eine Sauerstoffabspaltung statt und es lag nahe, anzunehmen, daß sich bei diesem Prozesse Nitrosylkalium NOK bzw. freies Nitrosyl-NOH bildet. Es wurde nun, um dies festzustellen, eine verdünnte Kaliumnitritlösung mit Formaldehydlösung vermischt und diese Mischung belichtet. Da man annehmen mußte, daß das hypothetische Nitrosylkalium bzw. NOH in wässriger Lösung unbeständig sein würde, so wurde Formaldehyd zugezetzt, um es sofort zu binden. In der Tat trat auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer im zerstreuten Tageslichte belichteten formaldehydischen Kaliumnitritlösung eine tiefbraune Färbung ein, während eine mit ultraviolettem Licht bestrahlte Lösung bereits eine typisch rote violettstichige Formhydroxamsäure-Eisenchloridfärbung gab. Es wurden nun zahlreiche Versuche mit Mischungen von Kaliumnitrit- und Formaldehydlösungen unter verschiedenen Bedingungen mit und ohne Kühlung, mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat, Magnesiumcarbonat durchgeführt und immer konnte nach einer bestimmten Belichtungszeit die typische Formhydroxamsäurereaktion wahrgenommen werden. Während der Belichtung traten Gasblasen auf. Das Gas bestand aus Stickoxydul und Wasserstoff, neben geringen Mengen NO, CO₂, CO und O₂ (siehe eine spätere Publikation von Baudisch und Klinger.)

Wässrige Kaliumnitritlösungen mit Acet-, Propion-, Butyr-, Valerian-, Glykolaldehyd-Lösungen mit Sonnen- oder Hg-Dampflicht belichtet, ergaben ebenfalls Hydroxamsäurereaktionen.

Um zu erfahren, ob auch Kohlensäure mit Nitriten im Lichte im obigen Sinne reagiert, wurde in eine wässrige Kaliumnitritlösung während der Belichtung Kohlendioxyd. eingeleitet. Nach 24-stündiger Belichtung war keine Hydroxamsäure-Reaktion bemerkbar. Das gleiche negative Resultat erhält man, wenn man eine Lösung von NaHCO_3 und KNO_2 oder eine Lösung von KHCO_3 und KNO_2 und Devardasche Legierung belichtet.

Da man bei den Versuchen mit Formaldehyd einwenden könnte, daß der Formaldehyd durch ultraviolettes Licht zuerst zu Ameisensäure oxydiert und diese erst mit KNO_2 im Lichte Formhydroxamsäure bildet, so wurde eine Lösung von Kaliumformiat und Kaliumnitrit 25 Stunden mit Hg-Dampflicht bestrahlt. Die belichtete Lösung reagiert alkalisch, gibt jedoch keine Hydroxamsäurereaktion, auch dann nicht, wenn man der Lösung vorher Devardasche Legierung zugesetzt hatte.

Belichtet man eine methyllkoholische wässrige Kaliumnitritlösung, so tritt schon nach kurzer Zeit Formhydroxamsäurereaktion auf.

Versuche mit Methylalkohol.

I. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ammoniumnitrit}$:

1 Stunde Belichtung: FeCl_3 : rotbraun

3 Stunden " " " : " : rotviolett, es entweicht NH_3

20 " " " : " : kein Nitrit mehr.

II. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Kaliumnitrat}$:

2 Stunden Belichtung: FeCl_3 : schwach; Nitrit: 0

5 " " " : " : stark; " : stark.

III. 10 ccm $\text{CH}_3\text{OH} + 2\frac{1}{2}$ ccm 25%ige Mg-Nitritlösung.

2 Stunden Belichtung: FeCl_3 : rot; MgCO_3 -Ausscheidung reagiert alkalisch; Nitrit: stark.

28 " " " : " : Nitrit: 0.

IV. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Eisennitrat}$:

Schon nach einer $\frac{1}{2}$ stündigen Belichtung tritt eine violette Färbung auf, die auf Zusatz von HCl verschwindet.

V. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{KNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$:

2 Stunden Belichtung: stark alkal. (Lackm. u. Phenolphthalein).

Nitrit-Reaktion: 0

 FeCl_3 : weinrot

Kupferacetat: grüner Niederschlag

 AgNO_3 : momentan schwarz HgCl_2 : gelbweißer NiederschlagFehlingsche Lösung: beim Kochen schwache
Reduktion

p-Nitrophenylhydrazin: 0.

VI. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (zerstreutes Tageslicht): $\frac{1}{2}$ Tag Belichtung: FeCl_3 : 0 AgNO_3 : weiß. N. nach und nach schwarz werdend2 Tage » : FeCl_3 : violettrot AgNO_3 : zuerst gelb, dann schwarz AuCl_3 : 0

Fehlingsche Lösung

Phenylhydrazin: starke Reaktion (CH_2O ?).VII. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Mg}(\text{NO}_2)_2$: $\frac{1}{2}$ Stunde Belichtung (Hg-Licht): stark alkalische Reaktion, Aus-
scheidung von MgCO_3 FeCl_3 : Reaktion rotbraun.Dieselben Reaktionen erhält man im zerstreuten Tageslichte nach
1stündiger Belichtung.VIII. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2$: $\frac{1}{2}$ Stunde Belichtung (Hg-Licht) unter Kühlung: Ausscheidung
von CaCO_3

18 Stunden » Nitrit oder Nitrat nicht nachweisbar

 FeCl_3 -Reaktion: braunrot

Cu-Acetat: 0.

IX. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ammoniumnitrit}$:

11 Tage Belichtung (Sonne): stark alkalisch.

Nitrit: sehr schwach

 AgNO_3 : weiß N., rasch schwarz HgNO_3 : » » , momentan schwarz FeCl_3 : weinrot

Cu-Acetat: grasgrüne Lösung

1 Monat:

Nitrit: 0

Spiegels Reaktion: sehr stark

 AgNO_3 : weiß, rasch schwarz HgNO_3 : » momentan schwarz FeCl_3 : 0

Fehlingsche Lösung: nicht reduziert.

X. 100 CH₃OH, 20 H₂O + 0,5 g KNO₃ (Hg-Licht):

Es entweicht eine leicht flüchtige Base (befeuchtetes rotes Lackmus wird blau gefärbt) mit aminartigem Geruche.

9 Stunden Belichtung: Nitrit: sehr schwach

HgNO₃: weiß, schwarz werdend

PtCl₄: gelbe krystallinische Fällung

HgCl₂: gelblich weiße Fällung.

Phosphorwolframs.: weißer Niederschlag.

Pikrinsäure: feine Nadeln.

24 Stunden Belichtung: acetamidartiger Geruch

schwach gelb gefärbt; stark alkalisch

Nitrit: 0

AgNO₃: weiße schwache Fällung; schwarz werdend

FeCl₃: schwach braungelb

HgNO₃: weiß; Hg-Abscheidung

Cu-Acetat: bläulich grüner Niederschlag

Phosphorwolframsäure: deutl. Niederschlag

PtCl₄: Niederschlag

Fehlingsche Lös.: in der Kälte Niederschl.; beim Erhitzen lösen u. schwache Reduktion.

Eine Lösung von KNO₃ und CH₃OH am Wasserbad 2¹/₂ Stunden unter Lichtschutz gekocht, reagiert neutral, mit FeCl₃ und mit Cu-Acetat keinerlei Reaktion, ebenso im Dunkelversuch nach 4 Monate langem Stehen.

Versuch mit anderen Alkoholen und verwandten Verbindungen.

I. C₂H₅OH + KNO₃:

a) nach 1 Stunde Belichtung (Hg-Licht): FeCl₃: rotviolett

b) 1 Tag Sonnenlicht: FeCl₃: schwach rot

AgNO₃: weiß, schwarz werdend.

Dunkelversuch: 0.

II. C₂H₅OH + Mg(NO₃)₂:

Nach 1/2 Stunde Belichtung (Hg-Licht): FeCl₃: rotviolett.

III. C₂H₅OH + Al(NO₃)₃:

1 Stunde Belichtung: FeCl₃: schwach

4¹/₂ Stunden : : : rotviolett. Nitrit: 0

6¹/₂ : : : AgNO₃: 0

11 : : : sehr stark dunkelviolett.

I. Allylalkohol + KNO₃:

1¹/₂ Stunden Belichtung: FeCl₃: braunrot.

Cu-Acetat: Niederschlag

14 : : : FeCl₃: 0

Nitrit: 0

Reagiert schwach alkalisch.

H. Allylkohol + Mg-Nitrit:

Nach 5 Std. Belichtung: FeCl_3 : schwach rotviolett
reagiert stark alkalisch
Ausscheidung von MgCO_3 .

Nach 10 Std. Belichtung: FeCl_3 : Trübung
Cu-Acetat: grasgrüne Fällung.

I. Glycerin + KNO_2 :

16 Stunden Belichtung: Die Lösung ist dunkelgelb gefärbt und riecht
karamelartig; mit NaOH erwärmt, deut-
lich NH_3 nachweisbar.

Nitrit: 0

Nitrat: 0.

II. Benzylalkohol + KNO_2 :

2 Stunden Belichtung: Die Lösung ist gelb gefärbt und reagiert
stark alkalisch.

FeCl_3 : 0

AgNO_3 : gelb Niederschl., b. Kochen schwarz.

III. Phenol + KNO_2 :

1 Stunde Belichtung: Lösung ist dunkel gefärbt
 FeCl_3 : tiefrote Färbung
Cu-Acetat: brauner Niederschlag
Ni-Sulfat: » »
 AgNO_3 : » »

Phenol für sich allein belichtet, gibt:

FeCl_3 : violett

Cu-Acetat: Trübung

AgNO_3 : weiße Trübung.

IV. Hydrochinon + KNO_3 :

a) 1 Stunde Belichtung (Hg-Licht): ganz dunkel gefärbt
Nitrit: schwach

Cu-Acetat: braune Fällung

Geruch nach Chinon.

b) im Sonnenlicht 6 Std.: schwach gelb gefärbt.

deutliche Reaktion auf Nitrit.

V. Hydrochinon + KNO_2 :

a) im Hg-Licht: schon nach wenigen Minuten Braunfärbung

Cu-Acetat: Brauner Niederschlag.

b) im Sonnenlicht:

$\frac{1}{2}$ Stunde Belichtung: intensiv gelb

18 Stunden » : dunkelbraun.

VI. Aceton + $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$:

$2\frac{1}{2}$ Stunden Belichtung: reagiert schwach alkalisch

FeCl_3 : fast 0

36 » » : gelb, reagiert stark alkalisch

MgCO_3 -Ausscheidung

mit NaOH gekocht: Blaufärbung eines befeuchteten roten Lackmuspapieres.

AuCl₃: 0

FeCl₃: schwach braunrot

Reaktion auf HCOH: 0

deutlicher Geruch nach Acetamid.

VII. Akrolein + KNO₂:

a) Hg-Licht

10 Stunden Belichtung: FeCl₃: rotviolett

Cu-Acetat: grasgrüner Niederschlag.

b) Sonnenlicht:

6 Tage Belichtung: FeCl₃: rotviolett

Cu-Acetat: grasgrüner Niederschlag.

Akrolein und Angelis Salz reagiert sofort und gibt die typische Reaktion.

VIII. Lävulose + KNO₃:

1½ Stunden Belichtung: Das entweichende Gas schwärzt PdCl₂: ist CO; mit NaOH erwärmt: Blaufärbung eines befeuchteten roten Lackmuspapieres.

Nitritreaktion: 0

FeCl₃: 0

p-Nitrophenylhydrazin: gelber Niederschlag, der umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 158° aufweist.

IX. Traubenzucker + KNO₂:

1½ Stunden Belichtung: FeCl₃: 0

18 » » : » : schwache Reaktion

47 » » : » : 0; Nitrit: 0

p-Nitrophenylhydrazin Niederschlag: 158° C. Schmelzpunkt.

Dunkelversuch: unverändert.

X. Glyoxylsaures Baryum + KNO₂:

Nach 4 Std. Belichtung: FeCl₃: braunrot

» 15 » » : » : geringer

» 42 » » : » : 0

Während der Belichtung entwickelten sich Gasblasen und es trat Abscheidung von BaCO₃ ein.

Dunkelversuch: FeCl₃: 0.

XI. Milchsäures K + KNO₂:

Nach 18 Std. Belichtung: schwach gelblich gefärbt, stark alkalisch auf Lackmus und Phenolphthalein, riecht aminartig.

FeCl₃: 0.

XII. Oxalsäure + KNO_2 :

Nach 19 Std. Belichtung: FeCl_3 : 0 keine Gasentwicklung.

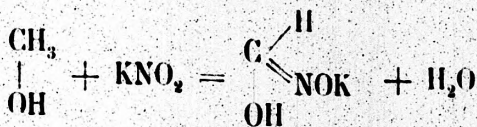
XIII. Oxalsäure + KNO_2 + Mg-Staub:

Nach 12 Std. Belichtung: FeCl_3 : 0.

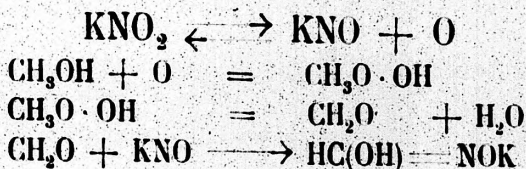
Auf Grund dieser Versuchsreihe war nun festgestellt worden, daß nur bei Belichtung von aldehydischen, alkoholischen oder kohlenhydrathaltigen Kaliumnitritlösungen Hydroxamsäure-Reaktion mit FeCl_3 auftrat, dagegen letztere negativ ausfiel, wenn man Kohlensäure-, Ameisensäure- oder oxalsäurehaltige Nitritlösungen der Wirkung der ultravioletten Strahlen aussetzte. Um die Bildung der Formhydroxamsäure mit Sicherheit nachzuweisen, wurden die belichteten formaldehydischen Kaliumnitritlösungen mit wässriger Kupferacetatlösung versetzt; es wurde jedoch nur ein geringer grasgrüner Niederschlag erhalten.

Belichtet man hingegen eine wässrige $1/10$ -n-Kaliumnitritlösung mit überschüssigem Methylalkohol 2 Stunden mit ultravioletten Strahlen, so erhält man auf Zusatz von Kupferacetatlösung zu der belichteten klaren Lösung eine reichliche grüne Fällung eines Kupfersalzes. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Hierauf in absolutem Methylalkohol suspendiert und in diese Suspension H_2S eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des Kupfersulfidniederschlages wurde die klare farblose Lösung im Vakuumexsikkator verdunsten gelassen. Es hinterblieben als Rückstand weiße Blättchen, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 81°C . zeigten und die typische Eisenchloridreaktion ergaben. Da das Vergleichspräparat genau die gleichen Reaktionen aufwies, so konnten die erhaltenen Blättchen mit Sicherheit als Formhydroxamsäure identifiziert werden.

Den chemischen Vorgang dieses Prozesses kann man auf zweierlei Weise erklären. Einerseits kann man annehmen, daß der aus dem Kaliumnitrit abgespaltene aktive Sauerstoff den Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert und dieser nun in statu nascendi mit dem soeben gebildeten Nitrosylkalium zusammentritt und Formhydroxamsäure nach folgender Gleichung bildet:



oder man nimmt andererseits an, daß eine intermediäre Bildung von Alkoholperoxyd stattfindet, welches dann in Formaldehyd und Wasser zerfällt:



Die belichteten Lösungen von Kaliumnitrit und Methylalkohol reagieren auf Lackmus oder Phenolphthalein stark alkalisch; diese alkalische Reaktion wird durch das im Licht aus Kaliumnitrat bzw. -nitrit und Methylalkohol bzw. Formaldehyd gebildete Kaliumcarbonat bedingt.

Mit Silbernitrat entsteht eine gelbe Fällung, die fast momentan schwarz wird. Während stark belichtete Lösungen schon in der Kälte Goldchlorid momentan reduzieren und aus Fehlingscher Lösung Kupferoxydul abscheiden, finden diese beiden Reaktionen bei schwach belichteten Lösungen nicht statt. Dagegen kann man Formaldehyd schon in schwach belichteten Lösungen durch die bekannten Farbenreaktionen nachweisen, während man in stark belichteten Lösungen mit p-Nitrophenylhydrazin einen reichlichen Niederschlag von Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon erhält. Aus den belichteten methylalkoholischen Kaliumnitrat- bzw. -nitritlösungen entweicht ferner ein ammoniakalisch riechendes, mit Salzsäure nebelbildendes Gas.

Die Bildung des Kaliumcarbonats in der belichteten Lösung dürfte höchstwahrscheinlich auf der hydrolytischen Spaltung des formhydroxamsauren Kaliums beruhen, denn nach Hantzsch¹⁾ zerfallen bekanntlich Alkalisalze der Formhydroxamsäure in wässriger Lösung in Carbonat und Ammoniak.

Aus den folgenden Tabellen kann man ersehen, wie rasch methylalkoholische neutrale Nitrat- bzw. Nitritlösungen durch Lichtenergie alkalisch werden. Die Alkalität wurde mittels Lackmus, die Nitritreaktion mittels Jodkaliumstärkepapier festgestellt.

¹⁾ Hantzsch, A., Bd. 310, S. 15.

Tabelle I.

Zeit		100 ccm CH ₃ OH + 25 ccm H ₂ O + 0,5 g KNO ₃						
Min.	Temperatur	Alkalität	AgNO ₃	FeCl ₃	Kupferacetat	Goldchlorid	Reaktion auf H—C ^O ₂ H	
15	35°	0	weiß, sofort reduziert	0	0	nach längerer Zeit reduziert	0	
30	47°	s. schwach	gelblich, »	0	0	etwas stärker	Spur	
45	53°	»	» »	s. schwach	0	» »	»	
60	57°	schwach	» »	»	schwacher Niederschl.	0	schwach	
75	57°	»	» »	schwach	»	nach kurzer Zeit	deutlich	
90	58°	»	» »	»	»	»	»	
105	58°	stärker	» »	»	»	sofort	»	
120	60°	»	» »	»	»	»	»	
135	60°	»	» »	stärker	»	schwach	»	
150	61°	»	dunkelgelb, »	»	deutlicher Niederschl.	»	»	
165	61°	»	» »	»	»	sofort	»	
180	61°	»	» »	»	»	»	»	
195	61°	»	» »	»	»	»	»	
210	62°	»	» »	»	»	»	»	
225	61°	»	» »	»	»	schwach	»	
240	59°	»	gelblich, »	»	»	0	»	
255	58°	»	» »	»	»	0	»	
270	58°	»	» »	»	»	0	»	
295	60°	»	» »	»	»	0	»	
300	61°	»	» nicht sofort reduziert	»	schwacher Niederschl.	0	»	
315	60°	»	» »	»	»	0	»	
330	59°	»	» »	»	s. schwach	0	»	
345	59°	»	» »	»	»	0	»	
360	60°	»	» »	»	»	0	»	

Es wurden äquivalente Lösungen von Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Ammonium-, Kalium- und Natriumnitrat hergestellt und zu jeder dieser Lösungen die genau gleiche Menge von Methylalkohol zugesetzt und nun gleichzeitig belichtet. Aus der letzten Tabelle ersieht man, daß die Hydroxamsäurereaktion bei allen fast gleichzeitig eintritt, bei ca. 25stündiger Belichtung nur bei NH_4NO_3 , KNO_3 , und NaNO_3 schwächer wird, um bei KNO_3 nach 36 Stunden überhaupt ganz zu verschwinden. Goldchlorid wird während der ganzen Belichtungsdauer bei NH_4NO_3 und NaNO_3 überhaupt nicht reduziert. Die Reduktion des Nitrats zu Nitrit tritt ebenfalls bei allen fast gleichzeitig ein, doch ist besonders bemerkenswert, daß bei $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Nitrit in der Lösung überhaupt nicht nachweisbar ist, dagegen NO bzw. N_2O_3 entweicht. Nach ca. 50stündiger Bestrahlung ist bei den andern Lösungen das Nitrit vollständig verschwunden. Mit Spiegelschem Reagens konnte bei Lösungen von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_3$ noch immer sehr viel Nitrat nachgewiesen werden, bei dem KNO_3 -Versuche nur mehr schwach, bei $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ überhaupt nicht mehr. Bei $\text{Ca}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3$ hatten sich weiße unlösliche Niederschläge ausgeschieden, die sich mit Sicherheit (durch mikroskopischen Befund und durch den Nachweis der Kohlensäure) als Carbonate erwiesen. Bei dem KNO_3 -Versuche hinterblieben kleine Krystalle, die deutlich alkalisch reagierten und mit Salzsäure eine intensive Kohlensäureentwicklung ergaben. Die so lange belichteten Lösungen mit Silbernitrat versetzt, zeigten bei $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_3$ gelbe Niederschläge, welche reduziert wurden, bei KNO_3 , NH_4NO_3 und NaNO_3 weiße Niederschläge, die erst allmählich schwarz wurden und bei $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ war überhaupt kein Niederschlag zu bemerken, übereinstimmend mit dem während der ganzen Belichtungszeit gefundenen Resultate.

Den Einfluß des Lichtes von verschiedener Wellenlänge zeigen folgende Versuche:

Tabelle
Methylalkoholische Lösung

220 Volt. 3,5 Amp.

Zeit Stunden	Mg(NO ₃) ₂				Ca(NO ₃) ₂				Al(NO ₃) ₃				KNO ₃				NaNO ₃				Al(NO ₃) ₃								
	FeCl ₃	AgNO ₂	Nitrit	Alkali	FeCl ₃	AgNO ₃	Nitrit	Alkali	FeCl ₃	AgNO ₃	Nitrit	Alkali	FeCl ₃	AgNO ₃	Nitrit	Alkali	FeCl ₃	AgNO ₃	Nitrit	Alkali	FeCl ₃	AgNO ₃	Nitrit	Alkali	FeCl ₃	AgNO ₃	Nitrit	Alkali	
1/2	0		0		0		0		0		0		0		0		0		0		0		0		0		0		0
2	röt				0				intensiv rot				0		0		0		0		0		0		0		0		0
3 1/2	intensiv rot		0		+		0		„		0		+		0		+		0		+		0		+		0		0
5	„		0	schwach	+		0	sehr schwach	„		0	+	+		0	+	+		0	+	+		0	+	+		0	+	+
9	„		+	+	+		+	+	„		+	+	+		+	+	+		+	+	+		+	+	+		0	0	
11	„	sehr schwach	+	+	+	sehr schwach	+	+	„	langsam	+	+	+	langsam	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0
13	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	+	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
15	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	+	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
17	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	+	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
18	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	+	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
21	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	+	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
22	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	+	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
23	„	„	+	+	+	„	+	+	„	s.	+	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	sehr schwach	0	0	0
25	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	+	+	+	schwach	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
28	„	„	+	+	+	„	+	+	schwach	„	+	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
29	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	+	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
32	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	schwach	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
34	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	„	+	+	„	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0
36	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	„	+	+	schwach	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0
40	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	0	+	+	„	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0
45	„	„	+	+	+	„	+	+	„	„	0	+	+	„	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0
50	„	„	0	+	+	„	+	+	„	„	0	+	+	„	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0

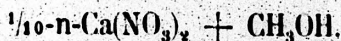
Tabelle III.

 $\frac{1}{10}$ -n-Ca(NO₃)₂ + CH₃OH

190 Volt, 3,5 Amp.

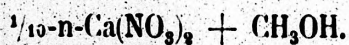
Zeit	Filter: reines Wasser			Nitrosodimethylanilin durchlässig für $\lambda = 546$ und 366		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.
5	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0
45	0	sehr schwach	0	0	0	0
60	0	schwach	0	0	sehr schwach	0
75	0	deutlich	0	0	desgl.	0
90	0	›	0	0	›	0
105	0	›	0	0	›	0
120	0	›	0	0	schwach	0
135	0	›	sehr schwach braun	0	›	0
150	0	›	desgl.	0	deutlich	0
165	0	›	›	0	›	0
180	0	›	›	0	›	sehr schwach braun
195	0	›	›	0	›	desgl.
210	0	›	›	0	›	›
225	0	›	›	0	›	›
240	0	›	›	0	›	›
255	0	›	›	0	›	›
270	0	›	›	0	›	›

Tabelle IV.

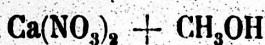


Zeit Minuten	Konz. Chrysoidin + Eosin durchlässig für $\lambda = 695$			Chrysoidin mittlere Konz. durchlässig für $\lambda = 615$		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.
15	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0
105	0	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0	0
135	0	Spur	0	0	Spur	0
150	0	»	0	0	»	0
	Chrysoidin verdünnt durchlässig für $\lambda = 579$			Brillant- und Guinea-Grün durchlässig für $\lambda = 492$		
15	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0	0
150	0	Spur	0	0	0	0
180	0	»	0	0	0	0
195	0	»	0	0	Spur	0
210	0	»	0	0	»	0
	Methylenblau und Äsculin + Chininsulfat $\lambda = 436$			Methylviolett konzentriert durchlässig für $\lambda = 405-408$		
15	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0
105	0	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0	0
135	0	Spur	0	0	Spur	0
150	0	»	0	0	»	0
165	0	»	0	0	»	0

Tabelle IV. — Fortsetzung.



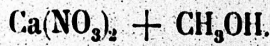
Zeit Minuten	Ca(NO ₃) ₂ + CH ₃ OH			Zusatz: Eosin		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.
5	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	Spur	0
15	0	Spur	0	0	schwach	0
20	0	schwach	0	0	deutlich	0
25	0	deutlich	0	0	»	0
30	0	»	0	0	»	0
35	0	»	0	0	»	0
40	0	»	0	0	»	0
45	0	»	0	0	»	0



	Zusatz: Chininsulfat			Zusatz: Äsculin		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.
5	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	schwach	0
20	0	Spur	0	0	»	0
25	0	schwach	0	0	deutlich	0
30	0	deutlich	0	0	»	0
35	0	»	0	0	»	0
40	0	»	0	0	»	0
45	0	»	0	0	»	0

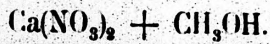
	Zusatz: Jod			Zusatz: Uranylnitrat		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.
5	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0
20	0	Spur	0	0	0	0
25	0	»	0	0	0	0
30	0	»	0	0	0	0
35	0	schwach	0	0	0	0
40	0	»	0	0	0	0
180	0			0	0	0

Tabelle IV. — Fortsetzung.

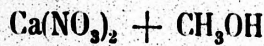


Zeit	Zusatz: Methylenblau			Zusatz: Nitrosodimethylanilin			
Min.	Alkali	Nitrit	FeCl_3 -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl_3 -Reakt.	
5	0	Spur	0	0	0	0	
10	0	schwach	0	0	Spur	0	
15	0	deutlich	0	0	schwach	0	
25	0	„	0	0	„	0	
30	0	stark	0	0	deutlich	0	
35	0	„	0	0	„	0	
40	0	„	0	0	stark	0	
50	0	„	0	0	„	0	
60	0	„	0	0	„	0	
	Zusatz: 2,7 Anthrachinon- disulfosaures Natron			Zusatz: . kolloidale Palladiumlösung			
5	0	Spur	0	0	0	0	
10	0	deutlich	0	0	Spur	0	
15	0	„	0	0	schwach	0	
25	0	stark	0	0	deutlich	0	
35	0	„	0	0	„	Pd wird ausgeflockt	
45	0	„	0	0	„	0	
50	0	„	0	0	„	Spur braun	
60	0	„	0	0	„	desgl.	
70	0	„	0	0	„	„	
	Zusatz: Spur von FeCl_3			Zusatz: Spur von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$			
5	0	0	} gelbe Farbe ver- schwindet wird rotviolett	0	0	wird selbst rötlich violett	
10	0	0		0	0	desgl.	
15	0	0		} reagiert sauer auf Methyl- orange und Kongo	0	0	„
20	0	0			0	0	„
25	0	0			0	0	„
30	0	0	0		0	„	
40	0	0	0		0	rotviolett	
50	0	0	} reagiert auf Kongo und Methyl- orange sauer	0	0	„	
60	0	0		0	0	„	
70	0	0		0	0	„	

Tabelle IV. — Fortsetzung.



Zeit Minuten	Zusatz: Kolloid. Zirkonlösung			Agar-Agar als Filter		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.
5	0	0	0	0	0	0
10	0	Spur	0	0	0	0
15	0	s. schwach	0	0	0	0
25	0	schwach	0	0	0	0
35	0	stark	0	0	0	0
45	0	„	0	0	0	0
60	0	„	0	0	0	0
75	0	„	0	0	0	0
150	0	„	0	0	0	0



Zeit Minuten	im Quarzgefäß			im Glasgefäß		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.
5	0	0	0	0	0	0
10	0	Spur	0	0	0	0
15	0	schwach	0	0	0	0
30	0	deutlich	0	0	0	0
45	0	„	0	0	0	0
60	0	stark	0	0	0	0
80	0	„	0	0	Spur	0
110	0	„	0	0	schwach	0
160	0	„	braun	0	„	0



Zeit Minuten	Zusatz: Eosin			Zusatz: Methylviolett		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.
10	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0
100	0	0	0	0	0	0
110	0	Spur	0	0	0	0
120	0	„	0	0	Spur	0

Tabelle V.

Zeit Min.	Ca(NO ₃) ₂ + CH ₃ OH			Ca(NO ₃) ₂ + CH ₃ OH + Spur Eosin		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ -Reakt.
5	0	0	0	0	0	0
10	0	Spur	0	0	Spur	0
15	0	schwach	0	0	schwach	0
20	0	deutlich	0	0	deutlich	0
25	0	»	0	0	»	0
30	0	stark	0	0	stark	0
40	0	»	0	0	»	0
45	0	»	0	0	»	0
60	0	»	0	0	»	0
75	0	»	0	0	»	0
90	0	»	0	0	»	0
105	0	»	0	0	»	0
120	0	»	Spur braun	0	»	Spur braun
135	0	»	» »	0	»	» »
150	0	»	» »	0	»	» »
165	0	»	» »	0	»	» »
180	0	»	» »	0	»	» »
195	0	»	» »	0	»	» »
210	0	»	» »	0	»	» »
240	0	»	» »	0	»	» »
260	0	»	» »	0	»	» »
280	0	»	» »	0	»	» »
310	0	»	» »	0	»	» »
320	0	»	» »	0	»	braun
330	0	»	braun	0	»	»
360	0	»	»	Spur	Spur	»
370	0	»	»	»	»	»
380	0	»	»	s. schwach	»	»
390	0	»	»	»	»	»
400	0	»	»	»	»	»
420	0	»	»	»	»	»
430	Spur	»	»	»	»	»
440	»	»	»	»	»	»

Tabelle VI.

Zeit Min.	NH ₄ NO ₃ + C ₂ H ₅ OH											
	im Quarzgefäß			im Glasgefäß			Filter: reines H ₂ O			Filter: kolloidales SiO ₂		
	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ - Reaktion	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ - Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ - Reakt.	Alkali	Nitrit	FeCl ₃ - Reakt.
5	0	schwach	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	deutlich	0	0	0	0	0	sehr schwach	0	0	0	0
15	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	0	0
20	0	„	0	0	0	0	0	schwach	0	0	sehr schwach	0
25	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	„	0
30	0	stark	0	0	0	0	0	stark	0	0	schwach	0
40	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	stark	0
60	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	„	0
70	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	„	0
80	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	„	0
90	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	„	0
95	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	„	0
100	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	„	0
105	0	„	0	0	0	0	0	„	0	0	„	0
120	0	„	sehr schwach	0	0	0	0	„	0	0	„	0
135	0	„	„	0	0	0	0	„	0	0	„	0
150	0	„	„	0	0	0	0	„	0	0	„	0
165	0	„	„	0	0	0	0	„	0	0	„	0
180	0	„	schwach	0	0	0	0	„	0	0	„	0
195	0	„	„	0	0	0	0	„	0	0	„	0
210	0	„	deutlich	0	0	0	0	„	0	0	„	0
225	0	„	„	0	0	0	0	„	0	0	„	0
240	0	„	„	0	schwach	0	0	„	0	0	„	0
255	0	„	stark	0	„	0	0	„	0	0	„	0
270	0	„	„	0	deutlich	0	0	„	0	0	„	0
285	0	„	„	0	„	0	0	„	0	0	„	0
300	0	„	„	0	„	0	0	„	0	0	„	0
330	0	„	„	0	„	0	0	„	0	0	„	0
360	0	„	„	0	„	0	0	„	0	0	„	0
420	0	„	„	0	„	0	0	„	0	0	„	0
480							0	„	schwach bräun- lich	0	„	0
510							0	„		0	„	0

V. Nitromethan:

Nach 2 Std. Belichtung: FeCl_3 : 0

Cu-Acetat: 0

Jodkaliumstärkepapier: beim Ansäuern blau.

VI. Nitromethan (unter sehr guter Kühlung):

Nach 2 Std. Belichtung: FeCl_3 : Rotfärbung.

JK-Stärkepapier: 0

Lackmus: reagiert stark sauer.

VII. Nitromethan + HCOH (Dunkelversuch): FeCl_3 : 0

Cu-Acetat: 0

 AgNO_3 : kein Niederschlag:

JK-Stärkepapier: keine Bläuung.

VIII. Nitromethan + HCOH :Nach 1 Std. Belichtung: FeCl_3 : deutlich rot

JK-Stärkepapier: blau.

Nach 5 Std. Belichtung: FeCl_3 : dunkelrot (violettstichig)

JK-Stärkepapier: blau

Cu-Acetat: grasgrüne Färbung.

IX. Nitromethan + HCOH :

Nach 2 Std. Belichtung: Flüssigkeit ist rötlich-gelb

 FeCl_3 : tiefrot AgNO_3 : dicker, weißer Niederschlag

JK-Stärkepapier: beim Ansäuern blau.

Die belichtete Lösung wurde in einem Exsikkator stehen gelassen;
es hinterblieb ein gelber, zäher, bitterer Sirup.

 FeCl_3 : 0 AgNO_3 : 0.

Nach einigen Tagen schieden sich Krystalle ab. Dieselben wurden auf Ton gebracht. Die zurückbleibenden Nadelchen wurden in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Es resultierten schneeweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 158° . Dieselben wurden als Nitroisobutylglycerin identifiziert.

X. Nitromethan + CH_3OH :Nach $4\frac{1}{2}$ Std. Belichtung: Lackmus: sauerJK-Stärkepapier + HCl : blau FeCl_3 : violett

Cu-Acetat: grasgrüner Niederschlag.

Nach 30 Std. Belichtung: dieselben Reaktionen;

mit Lauge erhitzt: bläut angefeuchtetes

Lackmuspapier.

XI. Formaldoxim (schwach saure Lösung):

Nach 1 Std. Belichtung: FeCl_3 : allmählich braunrot
Cu-Acetat: 0.

Nach 6 Std. Belichtung: FeCl_3 : sofort braunrot
Cu-Acetat: 0

Lackmus und Kongo: sauer, an HCN
erinnernder Geruch.

XII. Formaldoxim (neutrale Lösung):

Nach 6 Std. Belichtung: Reaktion schwach alkalisch

FeCl_3 : sofort braunrot

Cu-Acetat: grüne Fällung

AgNO_3 : weiße Fällung

riecht aminartig; mit Natronlauge gekocht:
bläut angefeuchtetes Lackmuspapier.

XIII. Formaldoxim + HCOH :

Nach 14 Std. Belichtung: Geruch nach NH_3

AgNO_3 : gelb, beim Kochen schwarz

JK-Stärkepapier: blau beim Anfeuchten

Phosphorwolframsäure: weiße Fällung

Pikrinsäure: 0

Platinchlorid: nach einiger Zeit schwachen
Niederschlag.

XIV. Acetaldoxim:

Nach 14 Std. Belichtung: Geruch nach Acetamid

FeCl_3 : Rotfärbung

Cu-Acetat: reduziert

AgNO_3 : keine Fällung.

XV. Acetaldoxim + HCOH :

Nach mehreren Tagen Sonnenbelichtung:

dicke rötlich braune Flüssigkeit

AgNO_3 : gelblich weiß, sofort reduziert

Fehlingsche Lösung: beim Kochen reduz.

m-Phenylendiamin: 0

Cu-Acetat: 0

p-Nitrophenylhydrazin: gelber Niederschlag.

Ferner konnte schon früher gezeigt werden, daß verdünnte wässrige Lösungen resp. Suspensionen von Nitromethan, Nitroäthan, Nitropropan, Nitropentan, Phenylnitromethan und Nitrobenzol durch Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte, analog den Nitraten oder Nitriten, Sauerstoff abspalten.¹⁾

¹⁾ Baudisch und E. Mayer, B., Bd. 45, S. 1771.

Dabei entsteht das entsprechende Oxim und durch intensivere Belichtung die entsprechende Hydroxamsäure.

Es wurde nun eine Lösung von 100 ccm CH_3OH , 25 ccm H_2O und 1 g KNO_2 der Wirkung einer Quecksilberdampflampe ausgesetzt. Nach ca. 30 Stunden Belichtung war weder eine Hydroxamsäure- noch eine Nitritreaktion zu beobachten. Aus der belichteten Lösung wurde der Alkohol abdestilliert. Das Destillat zeigte den Geruch nach NH_3 und reagierte alkalisch und gab folgende Reaktionen:

PtCl_4 :	Niederschlag
HgNO_3 :	„
Phosphorwolframsäure:	„ in saurer Lösung
AgNO_3 :	schwache Trübung
Cu-Acetat:	in der Hitze schwache Trübung.

Im Rückstande konnte Salpetersäure nachgewiesen werden.

Eine Lösung von 20 g KNO_2 in 300 ccm CH_3OH und 200 ccm H_2O wurde vom 12. März bis 20. Juli dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach dieser Zeit war die Nitritreaktion verschwunden, dagegen trat mit Diphenylamin + konzentrierter Schwefelsäure eine starke Blaufärbung auf. Die belichtete Lösung reagierte auf Lackmus sauer.

Sie wurde mit Äthyläther extrahiert, der Äther abdestilliert, der Rückstand (im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet) wog 0,0459 g besaß einen Formaldehydgeruch, in Alkohol ist er schwer löslich, reagiert auf Lackmus schwach sauer. Die alkoholische Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt, ergibt einen sehr schwachen hellgelben Niederschlag. Beim Versuche, am Wasserbade einzudampfen, wird die Lösung vollständig reduziert und es hinterbleibt schwarzes Platinpulver.

Aus einem aliquoten Teile der belichteten Lösung wurde der Alkohol abdestilliert. Das Destillat reagierte schwach sauer und reduzierte in der Hitze ammoniakalische Silbernitratlösung und Quecksilbernitrat oder Quecksilberchlorid, enthielt also demnach wahrscheinlich Spuren von Ameisensäure.

Der Destillationsrückstand besaß einen Formaldehydgeruch, zeigte eine sehr schwache Nitritreaktion, mit Diphenylamin + konz. H_2SO_4 deutliche Blaufärbung: Mit

AgNO_3 : weißer Niederschlag in der Hitze reduziert

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: weißer Niederschlag in der Hitze reduziert

HgCl_2 : 0, in der Hitze weißer Niederschlag

BaCl_2 : Trübung

Pikrinsäure: Niederschlag

Nitrophenylhydrazin } äußerst schwache Trübung
Semicarbazid }

Kupferacetat: 0

Phenylhydrazin + FeCl_3 + konz. HCl : deutliche Rotfärbung

Mit NaOH gekocht: deutliche Blaufärbung eines befeuchteten Lackmuspapieres. Die gekochte alkalische Lösung, mit H_2SO_4 angesäuert, gibt jetzt mit Phosphorwolframsäure keinen Niederschlag mehr.

Ein Teil des Destillationsrückstandes eingedampft, zeigte einen sehr starken Geruch nach Formaldehyd und es hinterblieb ein karamelartiges Produkt, welches eine schwache Pyrrolreaktion zeigte.

Es wurden nun die belichteten methylalkoholischen oder formaldehydischen Kaliumnitritlösungen auf ihren Gehalt an reduzierten und nicht reduzierten Stickstoff untersucht. Es zeigte sich, daß 2—20% N als NH_3 oder Amin vorhanden und 50 bis 90% N überhaupt in der Lösung nicht mehr nachweisbar war.¹⁾

In mit zerstreutem Tageslicht bestrahlten methylalkoholischen Kaliumnitritlösungen konnte, nachdem das Nitrit verschwunden war, Methylamin als Platinchloridsalz isoliert und analysiert werden.

Aus belichteten formaldehydischen KNO_2 -Lösungen konnte ein ätherlöslicher Rückstand isoliert werden, der alkaloidähnliche Reaktionen aufwies.

Zusammenfassung.

1. Nitrite spalten ebenso wie die Nitrats im Lichte Sauerstoff ab, und bei dieser Reaktion sind hauptsächlich die ultravioletten Strahlen wirksam.

2. Durch Belichtung von alkoholischen, bzw. aldehydischen Kaliumnitritlösungen entstehen intermediär die entsprechenden Hydroxamsäuren.

¹⁾ Baudisch und E. Mayer, B., Bd. 46. S. 115.

3. Durch längere Belichtung solcher Lösungen erhält man nach dem Verschwinden von Nitrit und Hydroxamsäure aminartige und höhere, wahrscheinlich ringförmige stickstoffhaltige Verbindungen. Dadurch wurde zum ersten Male Nitrat- bzw. Nitritstickstoff in organische Stickstoffverbindungen durch bloße Sonnenenergie umgewandelt, ein Prozeß, der sich auch in der Pflanzenzelle abspielen kann, da der grünen Pflanze die dazu notwendigen Faktoren Nitrat, Formaldehyd und Sonnenlicht in ausgiebigem Maße zur Verfügung stehen.

Literaturverzeichnis.

- C. Acqua, Untersuchungen über den Ort der Assimilation des Nitratstickstoffes im Pflanzenkörper. R. d. R. Ac. d. Lincei, 10^e sér., 3, vol. 19, p. 339.
- J. H. Aeby, Beiträge zur Frage der Stickstoffernährung der Pflanzen. C., 1896, I, S. 818.
- G. André, Untersuchung über diejenigen Umwandlungen, welche bei den im Dunkeln entwickelten Pflanzen stattfinden. C. r., Bd. 130, S. 728, 1198.
- Ders., Verarbeitung der Stickstoffsubstanzen in den Blättern. C., 1909, II, S. 459.
- A. Bach, Der chemische Mechanismus d. Reduktion der Nitrats. C., 1896, II, S. 497; 1898, II, S. 366.
- Th. Bokorny, Einige Versuche über Stickstoffernährung grüner Pflanzen. C., 1896, I, S. 712.
- C. Borczow, Stickoxydul als Nährstoff für die Pflanzen. Bull. d. St. Petersburg, T. 12, p. 303 (1867).
- W. Butkewitsch, Die Umwandlung der Eiweißstoffe in verdunkelten grünen Pflanzen. C., 1908, II, S. 954.
- Ders., Ammoniak als Umwandlungsprodukt N-haltiger Stoffe in höheren Pflanzen. C., 1909, I, S. 1478.
- N. Castaro, Über das Vorkommen von Ammoniak in Keimpflanzen und über die Bildung bei der Autolyse.
- E. Charbot und A. Hébert, Mechanismus der chemischen Vorgänge bei den Pflanzen unter dem Einfluß von NaNO_3 . C., 1902, I, S. 137.
- F. Czapek, Untersuhung über die Stickstoffgewinnung und Eiweißbildung der Pflanzen. C., 1902, I, S. 532.
- Demoussy, Assimilation der Nitrats durch die Pflanzen. C., 1895, I, S. 62.
- J. Dumont, Einfluß verschiedener Lichtstrahlen auf die Wanderung der Eiweißstoffe. C. r., Bd. 141, S. 686.

- F. Ehrenberg, Die Bewegung des Ammonstickstoffes in der Natur. C., 1897, II, S. 723.
- Ellram, Mikrochemischer Nachweis von Nitrat in Pflanzen. C., 1896, II, S. 99.
- Q. Emmerling, Aminosäuren als Nährstoffe für niedere Pflanzen. C., 1902, II, S. 294.
- B. Frank, Über Ursprung und Schicksal der HNO_3 in den Pflanzen. B. botan., 1887, Bd. 5, S. 472.
- Gerlach und Vogel, Ammoniakstickstoff als Pflanzennährstoff. C., 1905, I, S. 1609.
- Hutchinson und Miller, Direkte Assimilation von Ammonsalzen durch Pflanzen. C., 1909, II, S. 2088; Journal of agricult. sc., Vol. 4, part 3, 1912.
- M. Iwanoff, Über die Frage, ob in den Pflanzen bei Lichtabschluß Eiweißstoffe sich bilden. C., 1901, I, S. 787.
- E. Jahn, Die Assimilation des Stickstoffs. C., 1896, I, S. 671.
- Jermakoff, Die Beziehungen der Ca-Salze zur Assimilation des Nitrat-N. Angew. Ch., 1908, Bd. 161.
- S. Jodidi, Die chemische Natur des organischen Stickstoffs im Boden. C., 1911, II, S. 1169.
- O. Kellner, Vergleichende Untersuchung über Düngerwirkung von Nitrat und Nitrit. L. v. St., Bd. 10, S. 311.
- A. Kiesel, Zur Kenntnis der Veränderungen, welche die N-haltigen Bestandteile grüner Pflanzen infolge von Lichtabschluß erleiden. C., 1896, I, S. 1443.
- A. Koch, Versuche über die Salpeterbildung im Ackerboden. C., 1911, II, S. 1197, 1411.
- Kraus, Über das Vorkommen von Methylamin im Pflanzenreich. Anal. Ch., Bd. 18, S. 107.
- Laurent und Godlewski, Eiweißbildung aus Nitraten. Rundschau 1897, S. 466.
- Lefèvre, Anwachsen des Trockengewichts der grünen Pflanzen, die bei Licht in Abwesenheit von CO_2 in einem künstliche Amide enthaltenden Nährboden gezüchtet werden. C., 1906, I, S. 145. 252, 771; II, S. 964.
- Lemmermann, Blanck, Heinitz und v. Modeck, Untersuchung über das Verhalten des Ammoniakstickstoffes in gekalktem und ungekalktem Boden. C., 1811, II, 1897.
- O. Loew, Die alkalische Reaktion bei der Assimilationstätigkeit der Wasserpflanzen. C., 1894, I, S. 510.
- L. Lutz, Die vergleichsweise Assimilierbarkeit der Ammonsalze, Amine, Amide und Nitrile. C., 1905, I, S. 1177.
- A. Mayer, Bedingung des Entstehens der Eiweißstoffe in den Pflanzen. C., 1901, II, S. 313.

- Mazé, Assimilation von Nitratstickstoff und Ammoniakstickstoff in höheren Pflanzen.
- M. Miranda, Die parasitären Phanerogamen und die Nitate. C., 1907, II, S. 1432.
- H. Molisch, Über einige Beziehungen anorganischer Stickstoffsalze und der Pflanze. M. f. Ch. (1887), S. 221. — Bot. Cent. (1888), S. 390.
- Monteverde, Über Verbreitung und Verteilung der Salpetersäure in der Pflanze und über einige chemische Verwandlungen unter dem Einflusse des Zellsaftes. Arb. d. Petersburg. naturforschenden Ges., Bd. 7, T. 2.
- W. Mooser, Biologisch-chemische Vorgänge im Erdboden. Beiträge zur Stickstofffrage. C., 1911, II, S. 635.
- M. Molliard, Amine als Nahrungsmittel für Pflanzen. C., 1909, II, S. 2088.
- A. Murinow, Einfluß des Lichtes auf die Zusammensetzung der Pflanze. C., 1908, II, S. 536.
- R. Otto und Kooper, Beiträge zur Abnahme bezw. Rückwanderung der N-Verbindungen aus den Blättern während der Nacht. C., 1910, I, S. 666.
- Perciabosco und Rosso, Die direkte Absorption von Nitriten durch die Pflanze. C., 1909, I, S. 1497.
- P. Pichard, Die größere Assimilierbarkeit des Salpeterstickstoffs. C. r. Bd. 47, S. 125.
- O. Pitsch, Salpetersaure Salze und Entwicklung landw. Gewächse. C., 1893, II, S. 123.
- Prianischnikoff, Beiträge zur Kenntnis der Keimungsvorgänge. C., 1896, I, S. 818; 1904, I, S. 1017.
- Racibozsky, Assimilation der Nitate und Nitrite durch Pilze. C., 1907, I, S. 1504.
- F. Scurti, P und die Bildung der Aminosäuren in den höheren Pflanzen. C., 1908, II, S. 1370.
- Serno, Salpetersäure in den Pflanzen. Lw. Jb. (1889), Bd. 18, S. 877.
- Schmidt, Über das Vorkommen von Methylamin im Pflanzenreich. Z. analyt. Ch., Bd. 18, S. 107.
- M. Spica, Vorkommen von Nitraten in Trauben. C., 1907, II, S. 996.
- E. Schulze, Über den Einfluß der Kohlenhydrate auf die Bildung von Eiweißstoffen in der Pflanze. C., 1898, II, S. 667; 1899, I, S. 497.
- Ders., Über Eiweißzerfall und Bildung. C., 1900, I, S. 1030; 1901, I, S. 785.
- Ders., Über den Eiweißumsatz in der lebenden Pflanze. Physiol. Chem., Bd. 26, S. 18.
- Ders., Über das Vorkommen von Nitraten in Keimpflanzen. C., 1896, II, S. 45.
- Ders., Ab- und Aufbau organ. Stickstoffverbindungen in den Pflanzen. Lw. Jb. (1906), S. 621.

Stoklasa, Assimilation von Stickstoff in den Pflanzen. C., 1896, I, S. 253.
 Stoklasa und Vitek, Die Stickstoffassimilation durch die lebende Bakterienzelle Nitratgärung. C., 1901, I, S. 1111.
 Schloesing, Nitrate und Nitrite als Düngungsmittel. C., 1906, X, S. 71.
 A. Stutzer, Wirkung des Nitrits auf Pflanzen. C., 1906, II, S. 353.
 Takabayashi, Über die giftige Wirkung der NH_4 -Salze auf Pflanzen. C., 1897, II, S. 864.
 A. Treboux, Zur Stickstoffernährung grüner Pflanzen. C., 1905, II, S. 619.
 F. Weid, Vorkommen und Bildung der Salpetersäure im Wald- und Heideboden. Bakt. Z. (1910). (11), Bd. 28, S. 434.
 Winterstein, Die stickstoffhaltigen Bestandteile grüner Blätter. C., 1901, II, S. 361.
 Zaleski, Eiweißbildung in den Pflanzen. C., 1901, I, S. 362: 1907, II, S. 1253.
 Ders., Über die Rolle des Lichts bei der Eiweißbildung in den Pflanzen. C., 1909, I, S. 1428.
 Ders., Rolle des Sauerstoffs bei der Eiweißbildung. C., 1910, I, S. 936.
 V. Grafe, Untersuchungen über die Aufnahme von stickstoffhaltigen organischen Substanzen durch die Wurzel von Phanerogamen bei Ausschluß der Kohlensäure. K. Ak. d. Wissenschaft., Wien, Bd. 118, S. 1136.
 M. Schultz, Studien über den Einfluß von Nitriten auf die Keimung von Samen und auf das Wachstum von Pflanzen. J. D. Königsberg 1903.

Formhydroxamsäure:	Hoffmann,	B., Bd. 22,	S: 2854.
	Schroeter,	» » 31,	» 2191.
	»	» » 33,	» 1976.
	Bamberger,	» » 35,	» 4299.
	Nef,	» » 31,	» 2720.
	»	A., » 289,	» 212.
	» und Jones,	C. (1999),	» 564.
Acethydroxamsäure:	Hoffmann,	B., Bd. 22,	» 2854.
	Miolati,	» » 25,	» 700.
	Södenbaum,	» » 26R,	» 1015.
	A. Hantsch,	» » 27,	» 804.
	Bamberger,	» » 34,	» 2030.
	»	» » 35,	» 49, 4295.
	»	» » 36,	» 817.
Wieland,	» » 42,	» 816.	
Propionhydroxamsäure:	Miolati,	» » 25,	» 700.
	Bamberger,	» » 34,	» 2023.

- A. Werner, Hydroxamsäuren als Beizenfarbstoffe, C., 1898, I, S. 1859.
- H. Wieland, Innere Anhydride der Hydroxamsäuren, › 1907, I, › 1677.
- R. Marquis, Beitrag zur Kenntnis der Hydroxams., › 1907, I, › 633.
- Thiele u. Picard, Zur Kenntnis der Hydroxams., A., Bd. 309, › 189.
- Ulpiani u. Ferretti, Umwandlung der Nitroderivate
in Hydroxamsäuren, C., 1902, I, › 1198.
- Angeli-Angelico, Untersuch. üb. einige Hydroxams., › 1902, II, › 691.
› 1901, II, › 1295.
- Reaktionen des Nitroxyls, › 1901, I, › 889.
› 1904, I, › 24.
› 1906, I, › 121.
- Über einige Hydroxamsäuren, › 1906, I, › 1204.
› 1904, I, › 288.
- Angelico u. Fanara, Untersuchungen über die Nitro-
hydroxylaminsäuren, › 1901, II, › 770.
- Francesconi u. Bastianini, Üb. einige Hydroxams., › 1904, II, › 54.
- Holleman, Nitrierte Hydroxamsäuren, › 1897, II, › 466.
- Thiele u. Pichard, Umlagerung der Hydroxamsäuren, › 1899, II, › 909.
- D. Vorländer, Konstitution der Hydroxamsäuren, B., Bd. 34, › 1632.
- A. Hantsch, Über die Bildung von Hydroxamsäuren
aus Säureäthern, C., 1894, I, › 865.
› u. J. Urbahn, Zur Kenntnis der Hydroxams., B., Bd. 38, › 753.
- S. Tanatar, Reaktion zwischen salzsaurem Hydroxyl-
amin und Natriumnitrit C., 1894, I, › 406.
- Methylamin: Bocklisch, B., Bd. 18, › 1923.
Emmerling, › › 30, › 1863.
› › 35, › 701.
- Mörner, Diese Zeitschrift, › 22, › 514.
- Ehrenberg, › › › 11, › 239.
- Hasebrok, › › › 12, › 148.
- Äthylamin: Kunz, Monatsh. f. Ch., › 9, › 361.
- Dimethylamin: Bocklisch, B., › 18, › 86.
Ehrenberg, Diese Zeitschrift, › 11, › 239.
- Trimethylamin: Emmerling, B., › 29, › 2721.
› › › 35, › 701.
- Ehrenberg, Diese Zeitschrift, › 11, › 239.
- Mörner, › › › 22, › 514.
- Erdmann, Bestimmung von Alkylaminen neben
Ammoniak, C., 1910, II, › 760.
- Effront, Quantitative Bestimmung von Ammoniak
und Amidin, B., Bd. 37, › 4290.
- Maurice François, Nachweis und Bestimmung von
NH₃ in Monomethylamin und den stark
flüchtigen aliphatischen Aminen, C., 1907, II, › 94.

- Holleman, Über die Oxydation von Aminen, C., 1895, I, S. 45.
 Hinsberg, Diagnose primärer u. sekund. Aminbasen, B., Bd. 33, » 3526.
 Rimini, Unterscheidung der Amine, C., 1898, II, » 133.
 Guerbet, Neue Bildungsweisen primärer Amine, » 1899, II, » 623.
 Bamberger, Oxydation aliphatischer Aminbasen, B., Bd. 33, » 532.
 Butlerow, Hexamethylenamin, A., » 115, » 322.
 Bolland, Mikrochem. Studien über Amine, M. f. Ch., » 29, » 965.
 Schmidt, Über das Methylamin, A., » 192, » 73.
 » Über das Vorkommen von Methylamin
 im Pflanzenreich, Z. f. analyt. Ch., » 18, » 107.
 Tsalapatiew, Nachweis von Methylamin neben NH_3 ,
 Ch. Z. (R.), 1908, » 527.
 D. v. Slyke, Quantitative Bestimmung aliphatischer
 Aminogruppen, B., Bd. 43, » 3170.
 P. Knudsen, Über die elektrolytische Reduktion der
 Aldehyd-Ammoniake zu Aminen, » » 42, » 3994.
 H. Goldschmidt, Reduktion von Nitrokörpern durch
 Zinnhalogenüre, Z. f. physikal. Ch., » 56, » 1.
 J. Bertheaume, Trennung von NH_3 und Amine, C., 1908, II, » 262.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.
