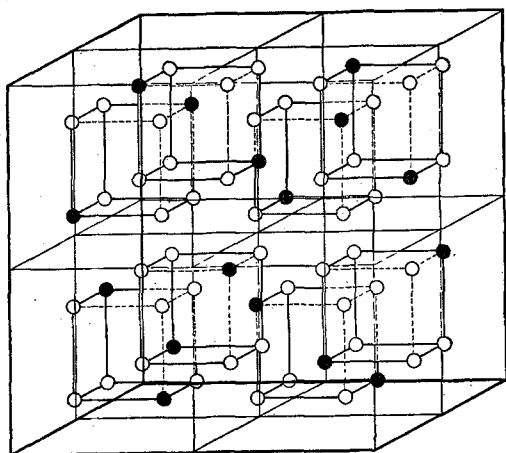


Fig. 3. Struktur von Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2

● Al bzw. Ga, ○ Li, N wie in Fig. 1 und 2

4. Li_3GaN_2 , $a_w = 9,592$, $z = 16$, T_h^7 .
N in 8a), N in 24d) mit $x = 0,215$
Ga in 16c) mit $x = 0,117$

Li in 48e) mit $x = 0,152$, $y = 0,381$, $z = 0,114$.Für Li_3GaN_2 gilt ebenfalls das vorstehend für Li_3AlN_2 Gesagte.

Die drei mitgeteilten Strukturen ternärer Nitride leiten sich also von der CaF_2 -Struktur ab. Die Verbindung LiMgN , mit den weitgehend gleichwertigen Li und Mg, kristallisiert dank der statistischen Verteilung von Li und Mg in der Fluorit-Struktur selbst. LiZnN weicht bereits ab, da den Li und Zn eigene Gitterplätze zukommen. Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2 zeigen schließlich valenzmäßig und strukturell die stärksten Abweichungen von Calciumfluorid.

Heidelberg, Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts der Universität.

ROBERT JUZA. FRANZ HUND.

Eingegangen 20. November 1944.

- 1) 14. Mitteilung über Metallnitride. 13. Mitteilung: R. JUZA und W. SACHSZE, Z. anorg. allg. Chem. Im Druck.
2) Z. B. Soc. d'Etudes min. et industr. EP 245 762, 1925.
3) L. DUPARC, P. WENGER, CH. URFER, Helv. Chim. Acta 13 (1930) 657.
4) W. FRANKENBURGER, L. ANDRUSSÖW, F. DURR, Z. Elektrochem. 34 (1928) 632.
5) H. NOWOTNY, Z. Metallk. 34 (1942) 237.

Über den Quantenbedarf der Kohlensäureassimilation.

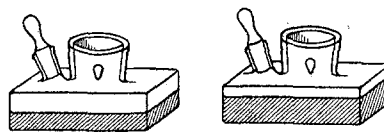
Nach ROBERT EMERSON, JAMES FRANCK und HANS GAFFRON¹⁾ wird die photochemische Reduktion der Kohlensäure in grünen Pflanzenzellen durch einen photochemischen „Ausstoß“ von Kohlensäure eingeleitet. Belichtet man also vorher verdunkelte grüne Zellen in Gegenwart von Kohlensäure, so soll in den ersten Belichtungsminuten keine Kohlensäure von den Zellen absorbiert, sondern umgekehrt Kohlensäure aus den Zellen entwickelt werden. Da mich die Versuche nicht überzeugten und mir das Ergebnis unwahrscheinlich erschien, habe ich eine Methode ausgearbeitet, um den assimilatorischen Quotienten

$$\gamma = \frac{\text{Kohlensäure absorbiert}}{\text{Sauerstoff entwickelt}}$$

für Zeitintervalle von einigen Minuten zu bestimmen.

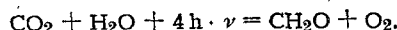
Das Prinzip der manometrischen Methode ist in der Fig. 1 angedeutet. *Chlorella*, suspendiert in KNOPScher Lösung und gesättigt mit 10 Vol. % CO_2 in O_2 , wurde hintereinander in demselben Gefäß in wenig und in viel Flüssigkeit belichtet, wobei die Intensität des Lichts konstant und die Absorption des Lichts vollständig war. Waren die Flüssigkeitsvolumina verschieden, so waren auch die Druckänderungen verschieden und aus dieser Verschiedenheit konnte der assimilatorische Quotient γ

— für Zeitintervalle von 3 bis 5 Minuten — berechnet werden.

Fig. 1. Manometergefäß von etwa 15 ccm Gesamtvolumen. Die Flüssigkeitsmenge beträgt 5 ccm oder 8 ccm, während die Zellmenge konstant bleibt. Belichtet wird mit rotem Licht des Bezirks 635 bis 675 m μ .

Ich fand $\gamma = 0,95$, sowohl in den ersten Belichtungsminuten nach längerer Verdunkelung, als auch bei fortgesetzter Belichtung. Es wurde also zu keiner Zeit Kohlensäure aus den Zellen photochemisch entwickelt; sondern es wurde, dem Sinn der Kohlensäureassimilation entsprechend, immer Kohlensäure absorbiert und etwa das gleiche Volumen Sauerstoff entwickelt.

Wäre es wahr gewesen, daß die photochemische Reduktion der Kohlensäure mit einem Ausstoß von Kohlensäure anfängt, so wären die meisten neuzeitlichen Assimilationsmessungen falsch gewesen und es wäre vor allem der Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation falsch berechnet worden. So aber bleibt es dabei, daß von dem Chlorophyll der grünen Pflanzen 4 Lichtquanten (gleichgültig welcher Wellenlänge) absorbiert werden müssen, damit 1 Molekül Kohlensäure unter Entwicklung von Sauerstoff reduziert wird:



In der ausführlichen Arbeit wird außer der Methode der γ -Bestimmung auch eine neue und wesentlich vereinfachte Methode zur Bestimmung des Energieumsatzes beschrieben werden.

Berlin-Dahlem, Institut für Zellphysiologie.

OTTO WARBURG.

Eingegangen im Mai 1946.

1) R. EMERSON und CH. M. LEWIS, Amer. Journ. of Botany 26, 808 (1939). JAMES FRANCK und HANS GAFFRON, Advances in Enzymology 1, 199 (1941).

2) O. WARBURG und E. NEGELEIN, Z. f. physikalische Chem. 106, 191 (1923).

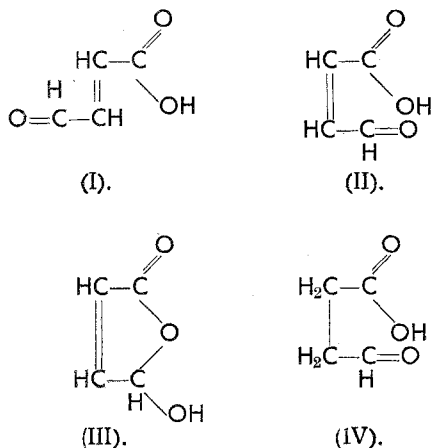
Maleinaldehydsäure und Fumaraldehydsäure.

Unstimmigkeiten beim Schmelzen der bereits 1873 von LIMPRICHT (1) beschriebenen Maleinaldehydsäure (Lit. F.: 55°) veranlaßten uns, die Substanz durch sorgfältige Kristallisation aus Chloroform weiter zu reinigen. Hierbei konnten wir den Schmelzpunkt auf 60° steigern und als „Verunreinigung“ die der Maleinaldehydsäure isomere, bisher unbekannte Fumaraldehydsäure (I) isolieren.

Die stark saure, bei 127° schmelzende Fumaraldehydsäure geht beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in Fumarsäure über, während die Maleinaldehydsäure unter gleichen Bedingungen in die Maleinsäure umgewandelt wird. Die beiden isomeren β -Formylacrylsäuren unterscheiden sich außer in ihrer Kristallform auch in ihren Reaktionen und Derivaten charakteristisch. So wird fuchsin-schweflige Säure durch Fumaraldehydsäure schneller gerötet als durch Maleinaldehydsäure. Diese gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser das sofort ausfallende Oxim von FECHT (2), Fumaraldehydsäure dagegen bleibt unverändert. Das bei 160–161° schmelzende Phenylhydrazon der Fumaraldehydsäure zeigt im Gemisch mit dem Maleinaldehydsäure-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 156–157° Erniedrigung des Schmelzpunktes um 12–14°.

Besonders aufschlußreich ist der Vergleich der U.V.-Absorptionsspektren der beiden Isomeren. Bei der Fumaraldehydsäure ist die zu erwartende Carbonylbande (mit einer durch Doppelbindung und Carboxylgruppe bewirkten Rotverschiebung) als charakteristisch festzustellen. Dagegen weist die Absorptionskurve der Maleinaldehydsäure keine Carbonylbande auf. Die Maleinaldehydsäure liegt demnach nicht in der offenen

Form (II), sondern in der tautomeren Oxyllaktonform (III) vor, was bereits v. AUWERS und WISSEBACH (3) aus der Molrefraktion der geschmolzenen Maleinaldehydsäure geschlossen hatten. Das von diesen Autoren für



die wässrige Lösung der Maleinaldehydsäure angenommene Gleichgewicht zwischen Cycloform (III) und Oxoform (II) liegt praktisch vollständig auf der Seite der Cycloform (III), da auch im U. V.-Absorptionsspektrum

der in Wasser gelösten Maleinaldehydsäure keine Carbonylbande zu erkennen ist.

Die beiden isomeren β -Formylacrylsäuren sind durch Doppelbindung, Carbonyl- und Carboxylgruppe zu mannigfaltigen chemischen Umsetzungen bereit, mit denen wir uns zur Zeit beschäftigen. Unter anderem leiten sich von beiden Verbindungen zwei Reihen isomerer Ester ab, von denen die Fumaraldehydsäureester niedriger siedend als die isomeren Maleinaldehydsäurepseudoester. Bei unseren Versuchen fanden wir auch zwei in ihrer Konstitution noch nicht feststehende polymere β -Formylacrylsäuren vom Schmelzpunkt 132° und 166°, die bei der Hydrierung in gleicher Weise wie die Maleinaldehydsäure und die Fumaraldehydsäure in die β -Formylpropionsäure (IV) übergeführt werden können.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Halle (Saale), Chemisches Institut der Universität und Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung.

GÜNTHER O. SCHENCK. ROLF APPEL.

Eingegangen 26. September 1944.

Literatur.

1. Liebigs Ann. Chem. 165, 285 (1873). — 2. Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1272 (1905). — 3. Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 734, 740 (1923).

Spirographishäm, die prosthetische Gruppe des Verdoglobins NO_2 .

Auf die Konstitution der Verdoglobine konnte bisher nur aus der Aufspaltung des Verdoglobins A in Eisessig zu Biliverdin¹⁾, ²⁾ geschlossen werden. Es war anzunehmen, daß bei diesem Verdoglobin eine Methinbrücke des Porphyrinrings zu Karbonyl oxydiert ist. In Anbetracht der Vielzahl von Verdoglobinen, die aufgefunden

worden sind, wird aus dem Verd das Eisen entfernt und das Porphyrin verestert. Der Ester wird mit 8% Salzsäure dem Äther entzogen. Seine beiden Absorptionsbanden in Salzsäure sind gegenüber dem Protoporphyrinester nach Rot verschoben. In Pyridin weist der Ester ein Absorptionsspektrum vom Rhodotyp auf mit ebenfalls gegenüber Protoporphyrinester nach Rot verschobenen Banden bei 640, 580, 555, 510 m μ (Fig. 1). Durch Behandlung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natrium-

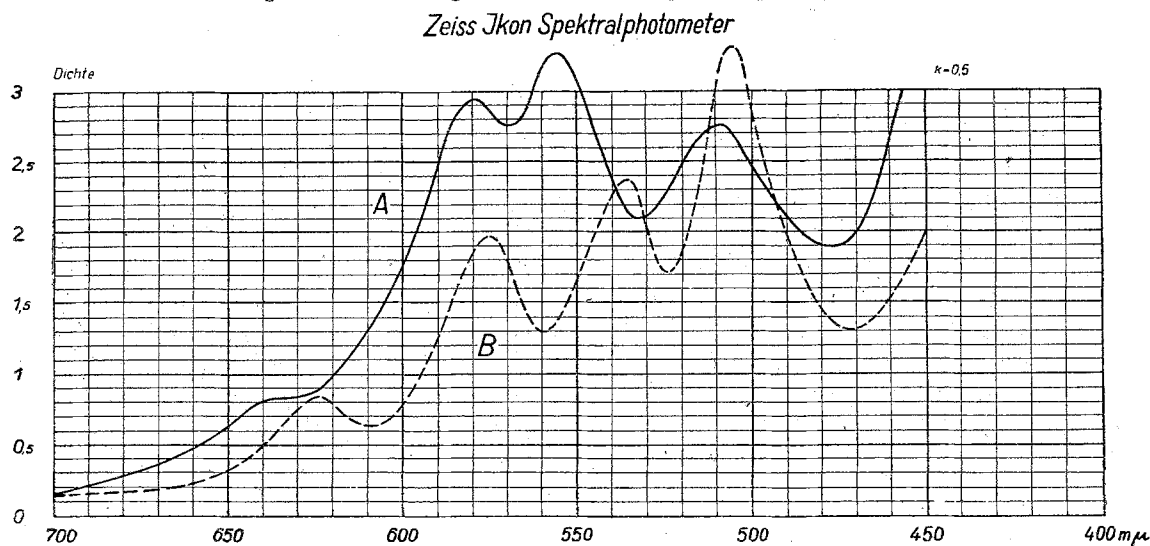


Fig. 1. Lichtabsorption des Porphyrinmethylesters aus Verd NO_2 — in Pyridin. B) nach Zusatz von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat.

wurden³⁾, war schon früher die Vermutung geäußert worden, daß auch Veränderungen der Seitenketten des Protoporphyrins bei einigen Verdoglobinen in Frage kämen⁴⁾. Vom Verdoglobin NO_2 , das durch Oxydation von Hämoglobinnitrit mit Wasserstoffperoxyd entsteht, konnte die prosthetische Gruppe, das Verd NO_2 — abgetrennt und als Spirographishäm identifiziert werden. Das Verd NO_2 — bildet mit Pyridin ein Verdochromogen mit einem Absorptionsmaximum bei 585 m μ und geht unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln (Dithionit, Hydrazinhydrat) in ein Pyridin-Hämochromogen über, das zwischen Protohämochromogen und Deuterohämochromogen steht. Durch Methylalkohol-Chlorwasser-

carbonat wird in Pyridin ein Oxim gebildet, das ein Spektrum vom Ätiotyp und nach Blau verschobene Banden hat. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird das Oxim in das Nitril übergeführt, das wieder ein Spektrum vom Rhodotyp mit z. T. nach Rot verlagerten Banden hat. Mit Benzoylchlorid reaktionsfähige Hydroxylgruppen sind nicht vorhanden.

Das Spektrum des Esters und die Beständigkeit des Verd NO_2 — in Eisessig und Methylalkohol-Chlorwasserstoff zeigen, daß sich die vorhandene Carbonylgruppe nicht an einer Methinbrücke, sondern einer Seitenkette befindet, so daß der Ester als ein Formyl-vinyl-tetramethyl-porphin-propionsäure-dimethylester anzunehmen ist. Einer weiteren Klärung bedarf noch die Frage, ob