

401. J. A. af Hällström: Kernsynthetische Gleichgewichte zwischen Phenolen, Bicarbonaten und Phenolcarbonsäuren in wässriger Lösung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Juni 1905.)

Die Frage nach dem Chemismus der Kohlensäureassimilation in grünen Pflanzen ist in der allerletzten Zeit von verschiedenen Seiten wieder aufgenommen worden. Im Folgenden sind einige Versuche mitgetheilt, die ebenfalls im Hinblick auf dieses Problem unternommen wurden.

Die eigenthümliche »Sensibilatorwirkung«, welche Chlorophyll auf die Photolyse der an und für sich farblosen Kohlensäure ausübt, lässt es nicht unmöglich erscheinen, dass primär eine (kernsynthetische) Addition von Kohlendioxyd an Chlorophyll zu einem lichtempfindlichen Kohlendioxydderivat erfolgt, welches alsdann durch Licht in unverändertes Chlorophyll, Sauerstoff und Kohlehydrat gespalten wird. Das Studium der kernsynthetischen Kohlendioxydadditionen unter Bedingungen, die denjenigen in der Pflanze vorkommenden möglichst ähnlich sind, kann daher von Bedeutung für die Erforschung der Kohlensäureassimilation werden. Die einzige Gruppe von Stoffen, welche in wässriger Lösung Kohlendioxyd kernsynthetisch zu addiren vermögen, ist — so weit zur Zeit bekannt ist — die der mehrwerthigen Phenole.

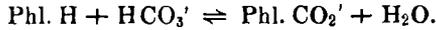
Auf Anregung von Hrn. Prof. Luther, dem ich den im Obigen kurz skizzirten Gedankengang verdanke, unternahm ich die experimentelle Untersuchung dieser Reaction. Da die Untersuchung für längere Zeit unterbrochen werden musste, so theile ich schon jetzt die bisher gewonnenen Resultate mit.

Aus verschiedenen Gründen wurde als erstes Versuchsobject Phloroglucin gewählt. Dass Phloroglucin und KHCO_3 bei 60–70° in wässriger Lösung phloroglucincarbonsaures Salz bilden, ist bekannt¹⁾. Dasselbe findet partiell auch bei der von mir verwendeten Temperatur von 50.0° statt. Ferner konnte ich feststellen, dass bei derselben Temperatur umgekehrt phloroglucincarbonsaures Salz²⁾ auch bei Gegenwart von KHCO_3 partiell in Phloroglucin und Bicarbonat zerfällt. Eine quantitative Untersuchung ergab, dass hier in der That

¹⁾ Skraup, Wiener Monatshefte 10, 724 [1889].

²⁾ Dargestellt nach Skraup, loc. cit., gereinigt nach Albrecht, Inaug.-Diss., Berlin 1884, S. 40.

kernsynthetische Gleichgewichte auftraten. Unter Berücksichtigung der elektrolitischen Dissociation kann der chemische Vorgang durch folgende Gleichung dargestellt werden¹⁾:



Diese Gleichung lässt folgende Beziehung voraussehen:

$$\frac{(\text{Phl. H}) \times (\text{HCO}_3')}{(\text{Phl. CO}_2')} = \frac{(\text{Phl. H}) \times \alpha, (\text{KHCO}_3)}{\alpha,, (\text{Phl. CO}_2\text{K})} = \text{const.}$$

In folgender Tabelle sind die bei 50.0° gewonnenen Resultate zusammengestellt.

r.	Molare Anfangskonzentration von			Molare Endkonzentration von			Versuchsdauer in Tagen	Gleichgew.-Constante
	Phl. H	Phl. CO ₂ K	KHCO ₃	Phl. H	Phl. CO ₂ K	KHCO ₃		
1	0.198	—	0.155	0.120	0.078	0.077	8	0.12
2	0.186	—	0.182	0.097	0.089	0.094	9	0.10
3a	0.197	—	0.398	0.063	0.134	0.264	6	0.13
3b	0.197	—	0.398	0.065	0.132	0.266	4	0.13
4a	—	0.197	0.199	0.059	0.138	0.259	3	0.11
4b	—	0.197	0.199	0.059	0.138	0.258	6	0.11
5a	0.084	0.114	—	0.134	0.064	0.050	8	0.11
5b	0.084	0.114	—	0.135	0.063	0.050	8	0.11
							Mittel	0.11

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante wurde angenommen, dass $\alpha,$ und $\alpha,,$ nicht wesentlich verschieden sind. Von einem theilweisen Uebergang von KHCO₃ in K₂CO₃ wurde vorläufig abgesehen. In den Versuchen 1, 2 und 3 fand Carbonsäurebildung, in den Versuchen 4 und 5 Carbonsäurespaltung statt. In den Versuchen 3 und 4 war die elementar-analytische Zusammensetzung der Lösung die gleiche: der Gleichgewichtszustand stellte sich von beiden Seiten her nahezu identisch ein.

Bezüglich der Versuchsanordnung sei noch erwähnt, dass durch das reagirende Gemenge, welches in einem Thermostaten auf 50.0° gehalten wurde, dauernd sauerstoffreies Kohlendioxyd durchgeleitet wurde. Von Zeit zu Zeit wurde der Gehalt an Bicarbonat (und Carbonat) durch Titration mit Salzsäure bestimmt. Als Indicator konnte Aethylorange angewandt werden, da die Phloroglucincarbonsäure eine relativ starke Säure ist. Wegen der leichten Oxydirbarkeit von Phl.H waren die Lösungen trotz aller Vorsichtsmaassregeln stets etwas gelb

¹⁾ Der Phloroglucinrest, C₆H₂(OH)₃., ist mit Phl. bezeichnet. Die eingeklammerten Ausdrücke bedeuten Concentrationen der betreffenden Stoffe, $\alpha,$ und $\alpha,,$ die Dissociationsgrade von KHCO₃ und Phl. CO₂K.

gefärbt. Um trotzdem den Endpunkt scharf zu bekommen, wurde daher dem Aethylorange etwas Indigo zugesetzt. Doch sind die Titrationsen mit relativ grossen Fehlern behaftet.

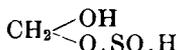
Für die Anregung zur Arbeit und für die mir in freundlichster Weise ertheilten werthvollen Rathschläge erlaube ich mir, schon jetzt Hrn. Prof. Dr. Luther meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

402. A. Osann: Ueber die Krystallform des formaldehyd-sulfoxylsauren Natriums (Rongalit C).

(Eingegangen am 10. Juni 1905.)

Durch Untersuchungen einerseits der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik (M. Bazlen, diese Berichte 38, 1057 [1905]; K. Reinking, E. Dehnel und H. Labhardt, diese Berichte 38, 1069 [1905]), andererseits von Baumann, Thesmar und Frossard (Revue générale des Mat. Col. VIII, 353) haben die Salze der sogenannten Formaldehydsulfoxylsäure, deren Constitutionsformel wahrscheinlich die folgende ist:



sowohl technisch (als hervorragendes Aetzmittel im Kattundruck), wie wissenschaftlich (als erstes Derivat einer neuen Säure des Schwefels, der Sulfoxylsäure H_2SO_2 , die der Oxydationsstufe SO entspricht) ein besonderes Interesse gewonnen. Das Natriumsalz, das unter dem Namen Rongalit C von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in den Handel gebracht wird, ist ausgezeichnet durch ein ganz besonderes Krystallisationsvermögen; ohne Schwierigkeit sind gut ausgebildete Krystalle von z. B. 400 g Gewicht zu erhalten. Wasserhell durchsichtige tafelförmige Krystalle, welche uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zugesandt wurden, hatten bis 6 cm Kantenlänge. Leider ist die Substanz stark hygroskopisch, sodass die Messungsergebnisse von der stets feuchten Oberfläche der Krystalle ungünstig beeinflusst werden.

Die Substanz wurde im mineralogischen Institut nochmals umkrystallisiert, aus einer bei 60–70° gesättigten wässrigen Lösung; die Löslichkeit ist eine sehr hohe, 1 L kaltes Wasser löst 500–600 g Rongalit. Die Messungen ergaben folgende Resultate:

Krystallsystem: rhombisch-holoëdrisch.

Die Krystalle werden begrenzt von 2 Pinakoiden, 2 Formen von domatischem und 2 Formen von pyramidalem Typus. Nach einem der Pinakoide sind die