

30—50°, 0.3 g kurzer, durchsichtiger Prismen vom Schmp. 90—92 aus. Eine Mischprobe dieser Substanz mit α -Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther vom Schmp. 91—92° schmolz bereits bei 71—80°.

β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther + β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim.

0.21 g β -*N*-Methyläther, Schmp. 113—114°, und 0.2 g β -Oxim vom Schmp. 134—137° wurden in 10 ccm Äther gelöst. Die auf ca. 5 ccm eingeeengte und mit 10 ccm Petroläther versetzte Lösung schied nach längerem Stehen 0.28 g derber Prismen vom Schmp. 81—82° aus. Die Identität dieses Körpers mit der Substanz vom Schmp. 81—82.5°, welche bei der Methylierung des β -Tolyl-phenyl-ketoxims erhalten wurde, konnte durch Mischschmelzpunkt bewiesen werden.

0.2832 g Sbst. in 18.0 g Benzol: 0.27° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 436. Gef. 297.

β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther + α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim.

0.21 g β -*N*-Methyläther, Schmp. 113—114°, und 0.2 g α -Oxim, Schmp. 151—154°, wurden in 10 ccm warmen Äthers gelöst und auf ca. 5 ccm eingeeengt. Nach einiger Zeit kamen 0.3 g kleiner, würfelförmiger Krystalle vom Schmp. 124—125° heraus.

101. Hans Wislicenus: Die Reduktion der Kohlensäure durch Hydroperoxyd als Grundlage der pflanzlichen Assimilation.

(Eingegangen am 9. März 1918.)

In einer vorläufigen Mitteilung über »Wasserstoffsperoxyd als Reduktionsmittel«¹⁾ geht M. Kleinstück von der gewiß nicht überraschenden Beobachtung aus, daß, wie Chlorgold, so auch Chlorsilber²⁾ in Gegenwart ätzender Alkalien durch Wasserstoffsperoxyd reduziert wird, und überträgt diese von Alkali unterstützte Hydroperoxyd-Reaktion auf organische Säurechloride und besonders auf das Phosgen als Säurechlorid der Kohlensäure, das zu Formaldehyd reduziert wird. Dieser Aldehyd wird vermutet, weil ammo-

¹⁾ B. 51, 108 [1918].

²⁾ Frischgefälltes Chlorsilber wird von Kalilauge oberflächlich rasch angegriffen unter Bildung von Silberoxyd, dessen Reaktion mit Hydroperoxyd wohlbekannt ist.

niakalische Silberlösung »fast augenblicklich« reduziert wird. Im Zusammenhang mit der gelegentlichen Beobachtung, daß in Selterswasser, in welchem die »Wasserpest« (elodea) als Versuchspflanze assimilatorisch arbeitet, Wasserstoffsperoxyd durch Jodkalium-Stärke-Lösung nachweisbar sei¹⁾, kommt Kleinstück auf eine Schlußfolgerung, welche an sich für die Frage des wichtigsten chemischen Vorganges der organischen Natur — des ersten Schrittes der Kohlensäure-Assimilation — somit auch mittelbar für die experimentelle Prüfung der Baeyerschen Assimilationshypothese von großer Wichtigkeit ist. Diese theoretische Schlußfolgerung ist aber nicht ursprünglich das Ergebnis der oben erwähnten Beobachtungen Kleinstücks, sondern ein Teil der Arbeitshypothese, die ich auf Grund meiner Feststellung, daß Hydroperoxyd Bicarbonatlösung reduziert, kurz vor dem Weggang Dr. Kleinstücks aus seiner Assistentenstelle am pflanzenchemischen Institut der Forstakademie Tharandt ihm für eine gemeinsame Arbeit gegeben hatte. Zur Weiterführung der Versuche hatte ich seinen später im Kriege gefallenen Nachfolger, Dr.-Ing. F. Müller, herangezogen. Nachdem zunächst mit Dr. Kleinstück meine Beobachtungen vorläufige Bestätigung gefunden hatten, waren die Versuche mit Dr. Müller, obwohl wir sie genauer anstellten, erfolglos geblieben. Der Widerspruch klärte sich erst später auf. In der Anschauung, daß das gewissermaßen peroxydisch gebaute (entladene) Carbonat-Ion wesentlich sei und ein Überschuß von Wasserstoffsperoxyd die Reduktion rückgängig machen könnte, und daß die Pflanze nicht konzentrierte Lösungen benutzt, wurden weiterhin stark verdünnte Carbonatlösungen angewendet, bei denen der Nachweis leicht mißlingt. Auch sind diese Versuche meist mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat ausgeführt worden.

Später verneinte Stoklasa²⁾ die Kohlensäure-Reduktion durch Wasserstoffsperoxyd durchaus.

Daß Kleinstück meine Versuche und Arbeitspläne nicht berücksichtigt, mag sich vielleicht aus der langen Verzögerung ergeben haben, die mir durch berufliche Arbeiten anderer Art auf dem Gebiete der technischen und kriegswirtschaftlichen Pflanzenchemie unvermeidbar wurde, umso mehr, als ich nicht ohne messende Versuche und weitere Ausarbeitung hervorzutreten beabsichtigte.

Auch die weiterhin inzwischen erschienenen Mitteilungen über künstliche Kohlensäure-Reduktion haben mich, obwohl meine Ver-

¹⁾ Von Clermont ist Wasserstoffsperoxyd in verschiedenen Pflanzensäften gefunden worden. J. 1857, 156.

²⁾ Bio. Z. 41, 352 [1912].

suche und Versuchspläne vorher längst eine erste Klärung erfahren hatten, zunächst nicht zu einer Mitteilung veranlaßt, mit der ich nun aber nicht länger zurückhalten kann.

Eine frühere Angabe von Phipson¹⁾ behauptet ohne experimentelle Prüfung, Wasserstoffsuperoxyd reduziere Kohlensäure zu Formaldehyd und Ozon. Auch Kleinstück stellt den Vorgang noch so dar. Diese Angaben sind unbewiesen und unzutreffend, überdies bei der Unbeständigkeit des Formaldehydes gegen Ozon und des Ozons bei Gegenwart von Wasser oder von feuchter organischer Substanz von vornherein unwahrscheinlich.

Ältere und neuere Versuche zur künstlichen Kohlensäure-Reduktion beruhen auf gewaltsamen chemischen und elektrochemischen Einwirkungen, die — wie schon Coehn und Jahn²⁾ erwähnen, und wie später von Ehrenfeld, Bredig und Carter hervorgehoben wird —, nur mit hohem chemischem oder elektrolytischem Kathodenpotential oder mit stiller Flächenentladung bei hoher Spannung nach Berthelot, Losanitsch und Jovitschitsch³⁾, Löb⁴⁾, Baur⁵⁾ den Energiehub auf die Stufe des ersten Reduktionsproduktes, der Ameisensäure (nach Baur Oxalsäure), erzwingen.

Das gelegentlich beobachtete Hydroperoxyd wird für geradezu vernichtend nachteilig für den Assimilationsvorgang gehalten (Erlenmeyer, Löb u. a.).

Dem natürlichen Vorgang in der Pflanze, die offenbar statt mit solcher gewaltsamen Tätigkeit mit wirtschaftlich vollkommenster Benutzung der Koeffizienten Zeit, Oberfläche und enzymatische Katalysatoren arbeitet, kommt die rein katalytische Reduktion näher, wie sie mit fein verteiltem Palladium erzielt worden ist, und zwar andeutungsweise von M. Kleinstück⁶⁾, der Formaldehyd und Ameisensäure vermutet, sicherer von H. Wieland⁷⁾ und mit voller Sicherheit und quantitativer Ausbeute von Bredig und Carter⁸⁾, die wieder nur Ameisensäure feststellten.

¹⁾ Literaturübersicht s. Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, Bd. I, und Schroeder, *Assimilation*, S. 11. Die letztere Monographie ist mir erst während [der Drucklegung dieser Mitteilungen bekannt geworden. Kleinstück zitiert nach der Monographie von Orloff-Kitaibl über Formaldehyd, S. 57, eine weiter unauffindbare Angabe von Firson, die vielleicht auf die erwähnte Behauptung von Phipson zurückzuführen ist.

²⁾ B. 37, 2836 [1904]. ³⁾ B. 30, 135 [1897]. ⁴⁾ Z. El. Ch. 12, 282.

⁵⁾ B. 46, 852 [1913].

⁶⁾ Z. Ang. 23, 1106 [1910]. (Fasertonerde mit Palladium beladen als Katalysator).

⁷⁾ B. 45, 685 [1912].

⁸⁾ B. 47, 541 [1914]. (Palladiummohr als Katalysator.)

Daß aber in der Tat eine unmittelbare Reduktion der Kohlensäure durch Hydroperoxyd zu Ameisensäure stets leicht geschieht, und daß dieser Vorgang eigentümlicher Weise durch eine anodische elektrolytische Desoxydation bei geeigneten Stromverhältnissen (niedrige Spannung, geringer Widerstand, überhaupt schwacher Strom, geeignete Temperatur von 15—20°) besser, als durch die gewöhnliche kathodische Reduktion mit nascentem Wasserstoff reproduzierbar ist, konnte ich, wie hier dargelegt und noch genauer durchgeprüft werden soll, feststellen. Diese anodische Reduktion ist nichts anderes, als der ohne Energiezufuhr eintretende Zerfall zweier peroxydischer Gegenstücke, des Carbonat-Ions und des Hydroperoxyds. Bei der Elektrolyse der wäßrigen Lösungen, von denen die Bicarbonatlösungen am leichtesten zum Ziele führen, stellen sich ja auch Hydroxyl-Anionen mit der Wirkung des Hydroperoxyds im Zustande der Entladung an der Anode ein. Sind die Bedingungen dann der Bildung einer Perkohlensäure einerseits oder der Kohlensäure-Abspaltung andererseits weniger günstig, als der gegenseitigen Desoxydation, so tritt eben diese spontane Reduktion ein. Die besten elektrolytischen Bedingungen konnten in den bisherigen Versuchen noch nicht vollkommen klar ermittelt, die anodische Reduktion aber realisiert werden. Ein Zusatz von Hydroperoxyd ist an sich bei der Elektrolyse nicht erforderlich, beschleunigt aber die anodische Reduktion und macht als Depolarisator der Kathode durch Beanspruchung des Wasserstoffs den Vorgang beim Versuch eindeutig. Ohne Elektrolyse ist das Wasserstoffsperoxyd aber, wie gesagt, für die spontane Desoxydation nötig.

Damit dürfte sich nun das Rätsel, das uns die Pflanze mit dem ersten Schritt der Erzeugung organischer Substanz aus der Kohlensäure bisher stellte, lösen. Dieser erste Schritt bedeutet an sich energetisch eine große Energiespeicherung, allerdings auf Kosten des gegenteiligen Zerfalls zweier Superoxyde. Es erschien bisher unerklärlich, daß die Pflanze, die ihre Assimilationsorgane so ungemein vollkommen der atmosphärischen Luft, die 555-mal mehr Sauerstoff als Kohlensäure enthält, aussetzt, und deren organische Stoffezeugnisse in der sogenannten »Atmung« auch wieder teilweise der langsamen Verbrennung ausgesetzt sind, diese Arbeit einer scheinbar so gewaltsamen Reduktion des letzten Oxydationsproduktes zu vollbringen imstande ist und eine volle energetische Umkehr und damit den Wiederbeginn des »Kreislaufs des Kohlenstoffs« einzuleiten vermag. Da die eigentliche Kohlensäure-Reduktion zu Ameisensäure bisher

spontan nur in Berührung mit starken Reduktionsmitteln von hohem kathodischen Potential denkbar war, so war eine eigentliche »Katalyse«, d. h. eine Beschleunigung des spontan verlaufenden Vorganges, auch immer nur bei solchen Mitteln, wie nascentem Wasserstoff unter hohem Druck mit Palladium, als Katalysator gelungen. Es ist aber unwahrscheinlich, daß solche Mittel der Pflanze zur Verfügung stehen.

Die Pflanze findet dagegen in dem allgegenwärtigen Wasserstoffsperoxyd das Reduktionsmittel, das die Kohlensäure zur ersten Reduktionsstufe, der Ameisensäure, ohne Energieaufwand »hebt«.

In der Tat steht ihr das Wasserstoffsperoxyd in der Natur, wo stetig langsame Oxydation bei Gegenwart von Feuchtigkeit allenthalben, auch im eigenen Organismus der Pflanze, geschieht, überall zur Verfügung¹⁾. An die Stelle des Ozons tritt ja überall bei Mitwirkung von Feuchtigkeit das Wasserstoffsperoxyd, das in reiner Luft, besonders in der Waldluft, stets nachweisbar ist. Das katalytisch selbst leicht zerlegbare Wasserstoffsperoxyd lockert aus allen labilen Sauerstoff-Verbindungen oder Superoxyden der indifferenten, der mäßig »elektronegativen« und der »amphoteren« Elemente oder Elementen-Komplexe (Oxyde der Edelmetalle, Superoxyde der Zwitterelemente Mn, V, Cr, Mo, Ur) Sauerstoff, wobei es nach einer verlassenen, aber hier brauchbaren Bezeichnungsweise mit jenen »Ozoniden« (wie mit Ozon selbst) als »Antozonid«²⁾ gemeinsam gewöhnlichen Sauerstoff abspaltet, so daß beide ohne Energieaufwand auf die nächst niedrigere Oxydationsstufe zurückgeführt werden. Das tritt nun, wie sich herausstellte, tatsächlich auch bei den Oxyden des im natürlichen System den amphoteren Elementen nahestehenden Kohlenstoffs ein. Die Kohlensäure ist außer den eigentlichen »Persäuren« die einzige Carbonsäure, an deren Anhydrid oder an deren beiden verschiedenen Anionen (im geladenen wie im Entladungszustand, vergl 1 und 2) eine gewisse superoxydische Natur deutlich hervortritt, besonders aber eben in der peroxydischen Gegenseitigkeits-Reduktion mit Hydroperoxyd, der Art nach vergleichbar etwa dessen Reaktion mit dem Silberoxyd oder mit dem Mangansperoxyd.

¹⁾ Schönbein, J. pr. [1] 89, 14 [1863]; Schöne, B. 7, 10, 12, 13 [1874—1880]; Richardson und Fortey, Soc. 59, 65, 69; W. Schmidt, J. pr. [1] 107, 160; Struve, C. r. 68, 1551.

²⁾ J. Wislicenus, Regnault-Streckers Lehrbuch d. anorgan. Chemie, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 9. Aufl., 1877, S. 142.

1.	2.	3.	4.
(O.O.C:O.O.)	(H.O.C:O.O.)	H.C:O.O	R.C:O.O
Carbonat-Ionen		H.C:O.O	R.C:O.O
		Persäureanhydride (entladene Anionen).	

Eine peroxydische Natur der organischen Carbonsäuren (3., 4.) tritt dagegen erst an den »entladenen Anionen« auf. Deren Desoxydation mag rein chemisch viel schwerer eintreten, als beispielsweise diejenige von Autoxydations-Zwischenstufen, die mit Hydroperoxyd als »Ozonide« gleichfalls zerfallen würden. Da man hiermit das bekannte Gebiet der Elektrolyse betritt, so würde dies nicht besonderer Erwähnung bedürfen, wenn sich nicht hier eine Möglichkeit eröffnete, durch diese Umweg-Reduktion mit Wasserstoffsuperoxyd die »anodische Reduktion« der Carbonsäuren unter besonderen elektrochemischen Versuchsbedingungen im allgemeinen zu erreichen. Doch ist diese Möglichkeit aus besonderen chemischen Gründen und durch bestimmte Forderungen an die Abmessung von Stromstärke, Spannung, Konzentration, Temperatur usw. offenbar eng begrenzt, wie auch aus dahinzielenden erst anfänglichen Versuchen vorläufig zu schließen ist. Bei den Persäuren und leicht zerfallenden sauerstoffüberladenen Verbindungen würde diese Reduktion als einfache Zurückführung auf normale Oxydstufen ihren Wert verlieren. Nur bei der Perameisensäure, die durch d'Ans¹⁾ und seine Mitarbeiter genau bekannt geworden ist, wird sie von größter Bedeutung, besonders da die Perameisensäure strukturisomer mit der Kohlensäure ist. Daß aber der unmittelbaren Kohlensäurereduktion ohne die photochemische Mitwirkung des Chlorophylls eine Isomerisation in Perameisensäure H.C:O.O.OH oder in Formaldehydperoxyd H.C.(OH):O, nach Willstätters²⁾ neuester Assimilationstheorie vorausgehe, ist nicht anzunehmen, denn im ersten Fall würde eine Anion-Ladung (1 F), im zweiten Fall zwei solche (2 F) verschwinden und eine Erhöhung der Gesamtenergie bedeuten. Es muß hier als peroxydische Grundlage schon die Sauerstoffüberladung der Kohlenstoff-Atome im Carbonat-Ion selbst zur unmittelbaren Reaktion mit Hydroperoxyd genügen³⁾. Diese unmittelbare Kohlensäurereduktion geht gerade in alkalischer Lösung vor sich. Die Perameisensäure wurde von d'Ans aus freier Ameisensäure und Hydroperoxyd nur in konz. schwefelsaurer Lösung gewonnen. Jedenfalls

¹⁾ B. 45, 1845 [1912]; 48, 1136 [1915]. ²⁾ B. 50, 1800 [1917].

³⁾ Es soll noch geprüft werden, ob Hydroperoxyd bei Gegenwart von Chlorophyll und anderen Katalysatoren, insbesondere durch das Adsorptat von Chlorophyll an Fasertonerde, die weitere Reduktion bei Belichtung zu leisten vermag.

nimmt auch die Kohlensäure selbst tatsächlich eine Ausnahmestellung ein, weil in ihrem Anion der Kohlenstoff gewissermaßen übermäßig mit Sauerstoff verkuppelt ist, wenn auch nicht in der gewöhnlichen Struktur der Superoxyde, sondern als labiles Oxyd, wie AgO , MnO_2 usw.

In diesem Zusammenhang ist auch die soeben erschienene Mitteilung von Fr. Fichter¹⁾ »Über das Wesen der elektrochemischen Harnstoffsynthese« von besonderem Interesse. Fichter erzielte gleichfalls an einem Kohlensäurederivat eine anodische Desoxydation, die »anodische Harnstoffbildung« aus Ammoniumcarbonat bezw. aus mit Ammoniak gesättigter Ammoniumcarbaminatlösung. Diese Reduktion ist dem gleichen Autor ebenfalls mit Wasserstoffsuperoxyd ohne Elektrolyse gelungen. Er faßt sie allerdings nicht als anodische Reduktion auf, die ja auch nur mittelbar möglich ist.

Der Nachweis der spontanen Kohlensäure-Reduktion gelingt am besten bei rücksichtsloser Behandlung konzentrierter Kaliumbicarbonat-Lösung mit 10-proz. Hydroperoxyd, das man in guter Verteilung der Bicarbonatlauge beimengt, bei niederen Temperaturen, aber auch in lebhaft beschleunigter Reaktion bei höheren Temperaturen, ohne Druck. Auch Pottasche-, Soda- und Calciumbicarbonat-Lösungen werden unter Sauerstoffentwicklung reduziert, die ersteren beiden schon langsamer, das Calciumbicarbonat auffallend langsam und erst bei etwas gesteigerter Temperatur (40—50°) etwas weniger träge, unter Umständen also, die den Zerfall des Wasserstoffsuperoxydes an sich auch beschleunigen.

Die merkwürdige Bevorzugung des Bicarbonates ist übrigens schon früher auch bei der gewaltsamen Reduktion mit Natriumamalgam von Maly²⁾ und von Lieben³⁾, von letzterem besonders bei der »Kohlensäure-Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur mit Aluminiumamalgam«, erkannt worden. Und die gleiche Bevorzugung des Bicarbonat-Ions oder der nascenten Kohlensäure scheint sich auch in den Beobachtungen von Coehn und Jahn⁴⁾, Ehrenfeld⁵⁾, Bredig und Carter⁶⁾ und schließlich in den theoretischen Anschauungen von Willstätter⁷⁾, der übrigens, wie erwähnt, auch auf eine peroxydische Grundlage des Vorganges schließt, wiederzuspiegeln.

Man würde also den Vorgang dieser peroxydischen Umweg-Reduktion nach folgenden, nur wenig verschiedenen Schemen zu formu-

¹⁾ Z. El. Ch. 24, 41 [1918].

²⁾ A. 135, 118 [1865].

³⁾ M. 18, 582 [1897].

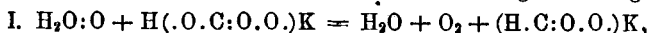
⁴⁾ B. 37, 2836 [1904].

⁵⁾ B. 38, 4138 [1905].

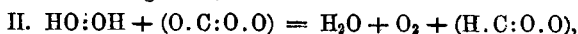
⁶⁾ B. 47, 54 [1914].

⁷⁾ B. 50, 1799 [1917].

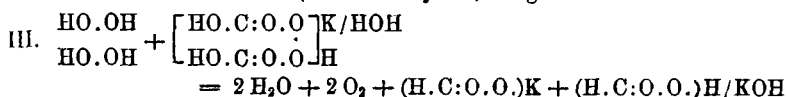
lieren haben, wobei stets die peroxydische Natur der Anionen hervorgehoben sein mag. Die tatsächliche elektrolytische und hydrolytische Spaltung des Bicarbonates ist dabei nur unvollkommen unter III angedeutet, obwohl die elektrolytische Bildung des Bicarbonat-Ions für die Sensibilisierung der Kohlensäure und die hydrolytische Abspaltung des Kaliums für die katalytische Lockerung des Hydroperoxyds durch den bekannten Einfluß freien Alkalis von Bedeutung sein mag:



oder deutlicher mit Weglassung der Kationen:



oder vom entladenen Anion (Persäureanhydrid) ausgehend:

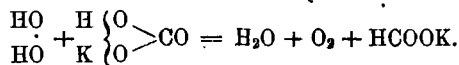


oder von der strukturisomeren Perameisensäure ausgehend:

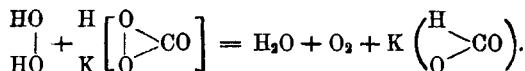


Ob hier Hantzsch' »Koordinationsformel« der Kohlensäure $\text{HO.C} \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\{ \text{H}^1 \}$ mehr Aufklärung bieten könnte, ist zunächst nicht ersichtlich. Es ist aber immerhin hierfür auffallend, daß das Hydroperoxyd in Gegenwart freier starker Säuren (für welche Hantzsch die Koordinationsformel bevorzugt), wie Trichlor-essigsäure, Oxalsäure usw., besonders beständig ist, mit schwächeren Säuren und deren Salzen aber reagiert.

Mit der von Hantzsch selbst angegebenen Hydroxyl-Formel der Kohlensäure ist der Vorgang allerdings schwer vereinbar. Eher mit der folgenden Schreibweise, die der — allerdings nicht gleichverlaufenden — doppelten Ionisation der Bicarbonate Rechnung trägt:



Schließlich würde als bestes Bild eine wahre Superoxyd-Formel des (entladenen) Carbonat-Ions erscheinen:



In jedem Falle wird hier erst aus 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Hydroperoxyd zusammen 1 Mol. Sauerstoff frei, also auf die Kohlensäure bezogen erst $\frac{1}{2}$ Mol. Sauerstoff, wie das auch dem von Willstätter²⁾ erneut mit dem Wert 1 festgestellten Volumquotienten des

¹⁾ B. 50, 1422, bes. 1445 [1917].

²⁾ B. 50, 1777 [1917].

Gasaustausches der Pflanze entsprechen würde, denn die Pflanze scheidet erst für die beiden Reduktionsstufen bis zum Formaldehyd 1 Mol. Sauerstoff aus. Vielleicht liegt hierin ein weiterer Aufschluß des photosynthetischen Vorganges, denn vermutlich bedarf der zweite Schritt von der Ameisensäure zum Formaldehyd, einem Vorgang, der bei Gegenwart von Hydroperoxyd nur äußerst langsam oder erst bei höherer Temperatur als sie der Pflanze zur Verfügung steht, einzutreten scheint, bei den Freilufttemperaturen der Zufuhr von (Licht)-Energie und einer katalytischen Beihilfe des Chlorophylls, während es nunmehr feststeht, daß der wichtigste erste Schritt der peroxydischen Umweg-Reduktion überall unmittelbar und ohne Energieaufwand geschehen kann. Mit Hydroperoxyd wird die Kohlensäure-Desoxydation sogar ein exothermer Vorgang, dessen katalytische Beschleunigung ohne weiteres denkbar ist, während dieser erste Schritt der Assimilation an sich scheinbar endotherm ist. Die Fortsetzung von der 2. Stufe an, die Aldolkondensation, geschieht wiederum ohne Energieaufwand, die mittlere Stufe von der Ameisensäure zu Formaldehyd kann aber nur mit Energiezufuhr (Licht) und einem entsprechenden Katalysator (Chlorophyll) erklommen werden.

Versuche.

Die oben formulierten Vorgänge scheinen aufs erste durchaus leicht der quantitativen Messung zugänglich zu sein, und diese messentellen Versuche sind auch aufgenommen. Allein der glatten experimentellen Erledigung und dem genauen und eindeutigen Verlauf stehen einige äußere und innere Hemmnisse entgegen, die der Anlaß waren, zunächst nur auf die allgemeine Prüfung, auf vorentscheidende qualitative Prüfungen und Annäherungsmessungen in dieser ersten Mitteilung einzugehen. Genaue Gasmessungen werden durch die Zersetzlichkeit auch des reinsten Wasserstoffsperoxyds (E. Merck) an den Wandungen der Glasgefäße und besonders durch Alkali erschwert. Das Arbeiten mit gasförmiger bezw. gelöster Kohlensäure, deren elektrolytische (kathodische) Reduzierbarkeit übrigens wiederholt nachgewiesen ist, ist gleichfalls weniger handlich, als mit Carbonatlösungen, von denen sich, wie erwähnt die Alkalibicarbonat-Lösungen besonders eignen. Man mag hierfür den Grund in der Struktur und in der elektrolytischen und hydrolytischen Spaltung, wie oben S. 949 erwähnt, suchen. Die entstehende Ameisensäure, die in freiem Zustande sehr labil ist, wird sich bei niederen Temperaturen, da sie mit Kalium abgesättigt ist, nicht durch Zerfall dem Nachweis entziehen. Vor allem ist festzustellen, daß unter gewöhnlichen Versuchsbedin-

gungen bei weitem weniger Ameisensäure entsteht, als der Gasentwicklung entspricht.

1. Unmittelbare Einwirkung von Hydroperoxyd auf Carbonate. Die ersten Versuche wurden, so weit als möglich mit Lösungen von 1 Mol. im Liter von den Carbonaten, Bicarbonaten, Formiaten, Acetaten, Oxalaten (Kalium-Bioxalat) der Alkalimetalle und des Ammoniums, sowie mit gesättigter Calciumbicarbonat-Lösung und mit Bleiacetat angesetzt, von Natriumcarbonat und Bicarbonat zuerst 1-proz. Lösungen mit 1-proz. Hydroperoxyd, vom Kaliumbicarbonat auch Lösungen von $\frac{1}{2}$, 2 und 4 Mol./Liter, und diese zunächst, um eine Nachoxydation durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd zu vermeiden, mit pipettierten Mengen von 1-proz. und 3-proz., schließlich 15- und 30-proz. Hydroperoxyd versetzt. Auch reine, kohlen-säure-freie, verdünnte Natronlauge wurde angesetzt, gab aber nur eine geringe, bald zum Stillstand gekommene Zerlegung des Hydroperoxyds. Die katalytische Zerlegung des Hydroperoxyds durch reines Alkali ist demnach verschwindend gegen die lebhaftere Sauerstoffbildung mit Carbonaten. Möglicherweise ist die katalytische Alkaliwirkung überhaupt nur eine Folge des gewöhnlichen Kohlensäure-Gehaltes von Alkalilösungen. Doch wurde diese Beobachtung zunächst noch nicht weiter verfolgt.

Bei den weiteren Versuchen hat sich jedoch später herausgestellt, daß nicht nur die Sauerstoff-Entwicklung, sondern auch gerade die Reduktionswirkung kräftiger wird bei dem wesentlich rascheren Verlauf mit konzentrierterem Wasserstoffsuperoxyd (15- und 30-proz. chemisch reinem Merckschem Perhydrol), die anfangs auch ruhig, bald aber fast stürmisch wirken. Die Reduktion geschieht also, obwohl anfangs die Mischung unvollständig und zunächst örtlich großer Überschuß von Hydroxyd vorhanden ist. Eigentümlicherweise ist die Wirkung von 15-proz. Hydroxyd kräftiger als die von 30-proz. Perhydrol. Es mag das an der Art der Mengung infolge des hohen spezifischen Gewichtes von 30-proz. Perhydrol und der Massenwirkung liegen.

Die Mischung der anfangs schweren Perhydrollösung mit etwa 10-proz. Bicarbonat-Lösung tritt zwar von selbst rasch ein, wenn ersteres von oben einfließt und die Gasentwicklung beginnt. In den zuerst benutzten Gasmeßrohren sinkt die Perhydrollösung nur bis zu der Stelle, wo durch Mischung Ausgleich des spezifischen Gewichtes erfolgt, und man erkennt die Stelle, wo das moussierende Perlen der Gasblasen beginnt. Das schwere 30-proz. Perhydrol sinkt aber im Rohr rasch zu Boden ohne genügende Mischung. Die Reaktion wurde teilweise in ganz vollgefüllten Kölbchen, durch deren Stopfen ein

Dreiweg-Abzugsröhrchen mit Thermometer und Schlauch das entwickelte Gas in eine Gasbürette führte, vorgenommen, teilweise aber behufs Messung und Analyse der Gase direkt in Hempelschen Gasanalyse-Büretten (mit Niveaurohr), schließlich in besonders zusammengestellter Einrichtung, die die Anwendung geringen (mäßig gesteigerten) Gasdruckes ermöglichte.

a) Die Gasentwicklung kommt erst nach und nach zur vollen Entfaltung und liefert bei überschüssigem Carbonat mehr Gas als die Mengen von Sauerstoff, die dem verwendeten Perhydrol oder dem oben gegebenen Schema entsprechen bis zur doppelten Menge. 1 ccm 1-proz. Hydroperoxyd sollte etwas über 3 ccm Sauerstoff (normal), 1 ccm 3-proz. Hydroperoxyd etwa 10 ccm Sauerstoff, 1 ccm 15-proz. Perhydrol etwa 50 ccm O_2 geben. Der Gasüberschuß bezieht nur zum Teil aus Kohlensäure, die von örtlicher Überwärmung des Bicarbonats oder aber von wieder zerlegter Ameisensäure herrühren kann. Die Sauerstoffentwicklung ist bei dünnem Hydroperoxyd zwar deutlich und an sich gut meßbar, aber außerordentlich langsam und findet kein so deutliches Ende wie bei höherer Konzentration. Erst nach mehreren (3—5) Tagen ist keine Blasenbildung mehr zu beobachten. Bei höherer Konzentration und höherer Temperatur ist sie charakteristischer, stets aber nicht einfach proportional der Zeit, sondern eine Exponentialfunktion der Zeit, aber auch der Temperatur und des Druckes. Jedenfalls entspricht die Ameisensäurebildung quantitativ nicht der Sauerstoffentwicklung, sondern ist erheblich geringer.

Da die Zustands-Koeffizienten nicht von erster Wichtigkeit sind, wurde auf Feinmessungen aufs erste verzichtet. Es werden die Gasmessungen, die stets bei Zimmertemperatur (16—20°) vorgenommen wurden, ohne Umrechnung auf Normalzustände angegeben. Zunächst kommen diese Fehler nicht ausschlaggebend in Betracht. Folgende 6 Beispiele zeigen, daß die Sauerstoffentwicklung nur im quantitativen Ausmaß, nicht aber nach Art verschieden ist bei Anwendung von Carbonat und Bicarbonat der Alkalimetalle, daß die Sauerstoff-Entwicklung sich aber nicht nach der katalytischen Wirkung von freiem Alkali bemißt, sondern (unter dessen Mitwirkung) von der Konzentration der Carbonat- bzw. Bicarbonat-Ionen und der Menge des Hydroperoxyds bestimmt wird.

1) 1-proz. Natronlauge (50 ccm)
mit 1-proz. Hydroperoxyd (50 ccm) im Kölbchen (20°).

Stunden . . .	26	29	42	90
ccm Gas . . .	10.3	13.3	19.3	25.7

2) 1-proz. Sodalösung (Überschuß)

mit 1-proz. Hydroperoxyd zu gleichen Teilen gemengt, im Kölbchen
(20° Zimmertemperatur),

Stunden . . .	18	26	29	42	66 ³ / ₄	90	113 ¹ / ₂
ccm Gas . . .	24	44	54.5	58.1	120.3	134.5	140.9

3) 1-proz. Na-Bicarbonat-Lösung

im Überschuß mit 1-proz. Hydroperoxyd (20°).

Stunden . . .	18	26	29	42	66 ³ / ₄	90	112 ³ / ₄
ccm Gas . . .	17	38	49.3	84.7	122.9	130.3	135.5

4) n-K-Bicarbonat-Lösung, 10-proz.

(im Überschuß, etwa 100 ccm) mit 2.0 ccm 15-proz. Hydroperoxyd in Hempel-Bürette mit der Lösung gefüllt (12°) (etwas Hydroperoxyd in das Nebenrohr verdrängt), stürmischer Verlauf mit Schaumbildung.

Minuten . . .	4	7	10	15	20	30	40	50	60
ccm Gas . . .	2.2	3.2	11.7	15.7	21.7	32.8	44.2	52.2	58.5
Minuten . . .			73	80	95	105	115		
ccm Gas . . .			65.7	68.7	74.7	78.2	80.9 ¹⁾		

5) n-K-Bicarbonat-Lösung

(10-proz. im Überschuß, etwa 100 ccm) mit 2 ccm 15-proz. Hydroperoxyd
im Meßrohr (16°).

Minuten . . .	15	30	70	79	89	99	104	215
ccm Gas . . .	23.5	63 ²⁾	83	85.5	88	91	92	129.8

6) 25-proz. K-Bicarbonat-Lösung

(im Überschuß) mit 1 ccm 30-proz. Perhydrol (16°).

Minuten . . .	2	4	16	31	35	36	46	56	70
ccm Gas . . .	0.5	2.0	8.2	23.0	27.7	29.8	43.6	56.0	68.0

b) Die Gasanalyse ergibt anfangs reines Sauerstoffgas. Nach und nach finden sich in dem Gas aber erhebliche Mengen von Kohlensäure ein, die etwa 7 bis gegen 10 % der Gesamtmenge betragen, aber auch weit darüber hinausgingen. Die Entstehung dieser Kohlensäure ist zunächst unerklärt, weil im Bicarbonat Alkali zur Deckung der Ameisensäure-Acidität ausreichend vorhanden ist. Wenn also die Verdrängung von Kohlensäure durch freie Ameisensäure nicht in Frage kommen kann, so müßte man etwa annehmen, daß ein Teil der entstehenden Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff zerfällt, der im Entstehungszustand ein anderes Molekül des Bicarbonats zu Ameisensäure reduziert. Im Idealfall müßten dann, da

$$\begin{aligned}
 1 \text{ g Ameisensäure} &= 0.6956 \text{ g} = 430 \text{ ccm Sauerstoff (normal)} \\
 1 \text{ » } &= 0.4782 \text{ »} = 243 \text{ » Kohlensäure } \text{ »}
 \end{aligned}$$

¹⁾ In 19.4 ccm 1.7 ccm CO₂ = 11.5 %.

²⁾ In 20.1 ccm 1.9 ccm CO₂ = 9.05 %.

ist, im Endzustand für 1 g Ameisensäure 723 ccm Gesamtgas mit 33.33 % Kohlendioxid und 66.66 % Sauerstoff gebildet werden.

Von dieser berechneten Zusammensetzung weicht die ohne Elektrolyse gefundene mit erheblich weniger Kohlendioxid und viel mehr Sauerstoff ab, so daß auch hiernach anzunehmen ist, daß ein Teil des Sauerstoffs der Zerlegung von Hydroperoxyd allein entstammt, und nur wenig Ameisensäure gebildet wird. Bei der Elektrolyse geht die Kohlendioxidbildung natürlich viel weiter, sowie der Strom und seine Spannung zu stark sind.

c) Die Reduktion ist im quantitativen Ausmaß gering, verläuft aber ganz eindeutig bis zur Ameisensäure. Formaldehyd und Oxalsäure waren nicht zu finden. Da es in der ersten Versuchsreihe mehr auf die Tastversuche zur Lösung der Frage: tritt überhaupt Reduktion mit Hydroperoxyd unmittelbar und spontan ein? ankam, wurden zunächst jeweils nur qualitative Proben angestellt. Für die erste Schätzung des Grades der Reduktion genügt es, die Art zu kennen, wie einerseits Formaldehyd reduziert, andererseits die bekannten Ameisensäure-Reaktionen bei der großen Verdünnung und bei höherer Konzentration verlaufen. Im allgemeinen ist die Reduktion empfindlicher ammoniakalischer Silberlösung bei Einwirkung von 1-proz. Hydroperoxyd auf Normallösung von Kaliumbicarbonat kaum erkennbar, mit 3-proz. Hydroperoxyd stets deutlich, bei Anwendung von 10-proz. und 15-proz. Perhydrol mit lebhafter Gasentwicklung verhältnismäßig kräftig. Die Ameisensäure reduziert aber ammoniakalische Silberlösung in ganz anderer Weise als Formaldehyd, der in Spuren schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, bei gelindem Anwärmen sofort schwarze wolkige Ausscheidungen von Silber oder Silberspiegel gibt. Die Ameisensäure scheidet das Silber dagegen durchaus erst bei intensivem Kochen in brauner bis rötlichbrauner Kolloiddispersion ab.

Engt man die Bicarbonat-Lauge nach der Einwirkung des Hydroperoxyds im ursprünglichen alkalischen Zustand ein, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert einige Kubikzentimeter über oder treibt besser mit Wasserdampf ab, so gibt das reine, schwach saure Destillat genau die gleichen Reaktionen, wie man sie bei einer aus Natriumformiat über Schwefelsäure frisch abdestillierten Ameisensäure findet.

Ein solches aus reinem Natriumformiat hergestelltes Destillat, das ursprünglich 0.3680 g Ameisensäure in 10 ccm enthielt, gab, stufenweise immer um das Doppelte verdünnt, in 1 ccm der stärksten Lösung keine nach diesem Verhältnis kräftigere Reaktion mit 2 Tropfen empfindlicher ammoniakalischer Silberlösung als die nächsten 2 Verdünnungsstufen, erst Braunfärbung, dann graubraune bis grauschwarze Trübung, schließlich schwarze Silberabscheidung.

Erst in der 5. Stufe, die 0.0046 g Ameisensäure auf 10 ccm enthält, blieb die rasche Trübung nach Eintritt der Braunfärbung länger aus. Diese letzte Stufe noch vielfach weiter verdünnt, also 0.0011 g Ameisensäure in 10 ccm enthaltend, gab immer noch sehr deutliche Braunfärbung beim Kochen.

Genau gleich erhält man die Reduktionserscheinungen bei den Destillaten der Carbonat-Peroxyd-Reaktionslauge, meistens nur in den Stufen, die etwa 1—2 mg Ameisensäure entsprechen.

Das Wasserstoffsuperoxyd selbst gibt in dünner Lösung nicht diese Reduktionserscheinungen, d. h. nicht die rötlichbraune kolloide Silberabscheidung bei starkem Kochen, dagegen in etwas stärkerer Lösung schon bei niedriger Temperatur stets mit sichtbarer Gasentwicklung graue, allmählich blauschwarz durchscheinende Silbertrübung, die in höherer Konzentration stürmisch eintritt. Selbstverständlich wurde zur Sicherung eingehend geprüft, ob Reste von Hydroperoxyd aus der Reaktionslauge mit Wasserdampf abgetrieben werden. Das ist bei vorsichtiger Destillation bei der dünnen Lauge auch dann nicht der Fall, wenn das Hydroperoxyd noch nicht ganz zerlegt war. In diesem Fall kann auch nach dem Ansäuern mit langsamem Zusatz von (wenig) Braunsteinpulver der Rest von Hydroperoxyd ohne Schädigung der Ameisensäure vollkommen beseitigt werden.

Mit Bleiacetat kam nach kurzer Zeit Trübung auch bei der 5. Verdünnungsstufe noch gut erkennbar hervor, die Quecksilber-Reaktion, dagegen blieb schon bei der 4. Verdünnungsstufe (0.0092 g Ameisensäure/10 ccm) beim Erwärmen aus.

Unter den einfachen Arbeitsbedingungen obiger Versuche werden natürlich nur sehr geringe Mengen von Ameisensäure erhalten. Einer Abspaltung von 10 ccm Sauerstoff normal würden nach obiger Gleichung 0.0147 g Ameisensäure, die überdies nur schwer quantitativ aus der angesäuerten Lauge abdestillierbar ist, entsprechen. Bei den bisherigen Versuchen wurden kaum einige Milligramm Ameisensäure hergestellt, wozu bei starkem Hydroperoxyd nur wenige Stunden, bei dünnem Hydroperoxyd mehrere Tage nötig waren. Es ist ohne weiteres klar, daß diese langsame und geringe Massenerzeugung von Ameisensäure zum natürlichen Vorgang in der Pflanze durchaus nicht im Widerspruch steht. Die Pflanze arbeitet mit viel Zeit, wie sie ja auch größte Oberflächenwirkung und katalytische Hilfsmittel fast unbegrenzt zur Verfügung hat.

Auch die Tatsache, daß man zunächst stets nur Ameisensäure erhält, begründet keinen Einwand gegen die Annahme, daß die Pflanze diesen Weg der ersten Assimilationsarbeit geht, wenn hier auch noch die Aufklärung des nächsten Schrittes von der Ameisensäure zum

Formaldehyd aussteht. In diesem Zusammenhange war es von Interesse, zu prüfen, ob nicht die Ameisensäure oder ihre Salzlösungen ähnlich durch Hydroperoxyd weiter reduziert werden, und ob dieses Verhalten der Carbonsäure-Anionen nicht eine allgemeine Reaktion der Carbonsäuren, ja der Sauerstoffsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure) überhaupt bedeutet. Es mag hier zunächst auf die oben erwähnte Angabe hingewiesen sein, daß eine Normallösung von Natriumformiat in der Tat auch mit Wasserstoffsperoxyd Sauerstoff abspaltet, aber ganz unverhältnismäßig viel langsamer als die Carbonate, und besonders als die Alkalibicarbonate. Ob der langsamen Gasentwicklung der normalen Natriumformiat-Lösung mit Hydroperoxyd bei Zimmertemperatur eine Reduktion entspricht, läßt sich nur soweit sicher beurteilen, als sich Formaldehyd auch hier nicht nachweisen läßt. Freie Ameisensäure reagiert bei gewöhnlicher Temperatur weder mit starkem, noch mit dünnerem Hydroperoxyd. Ebenso bleibt jede Wirkung bei der Oxalsäure¹⁾ und dem K-Bioxalat in Normallösung aus. Gesättigte Calciumbicarbonat-Lösung entwickelt mit Hydroperoxyd bei 16—20° noch langsamer als Natriumformiat Sauerstoff, bei 40—50° erheblich rascher, aber selbst nach mehreren Tagen immer noch unvollkommen. Doch läßt sich beim Calciumbicarbonat Ameisensäure durch Silberreduktion nachweisen.

Diese Versuche, die also eine allgemeine, unmittelbare, peroxydische Reduzierbarkeit der Carbonsäuren durch Hydroperoxyd ohne Energiezufuhr ausschließen, erscheinen auf elektrosynthetischem Wege durchaus möglich.

Für die genaue quantitative Bestimmung in Versuchs-Reihen bietet die Ameisensäure besondere Schwierigkeiten. Die Ausfällung als Barium- oder Bleisalz aus dem großen Überschuß der zu neutralisierenden oder nur schwach anzusäuernenden Carbonat-Lösungen nebst Abrauchen mit Schwefelsäure führt leicht bei den geringen Ameisensäuremengen durch Mitfallen von Carbonat oder Zerlegung und Verflüchtigung der Ameisensäure aus saurer heißer Lösung zu Fehlern. Die Bestimmung als Formaldehyd nach Reduktion mit Magnesium, wie auch die Titration mit Permanganat und die gasanalytische Bestimmung als Kohlenoxyd durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure sind in der praktischen Handhabung für Versuchsreihen zu umständlich. Am einfachsten konnten durch Titration der *n*-Bicarbonat-

¹⁾ In dem inzwischen erschienenen Werke »Anorganische Peroxyde und Persalze« von Freih. v. Girsowald (Sammlung Vieweg, Heft 2) Braunschweig 1914, S. 26, ist die Bemerkung zu finden, daß man in der Praxis unter den empirisch ermittelten Zusätzen zum Haltbarmachen der Perhydrolösungen auch Oxalsäure verwendet.

Lösung mit Schwefelsäure und Methylorange als Indicator unter gleichen Verhältnissen vor und nach dem Versuch die kleinen Ameisensäuremengen ermittelt werden. Allein auch so waren die Ameisensäuremengen von 5 ccm der *n*-Bicarbonat-Lösung meist nur so gering, daß nur ein Minus von wenigen Zehntel-Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure (oft auch das nur undeutlich) die Ameisensäure anzeigten. Am besten ist es hier, die Hauptmenge unveränderten Bicarbonats mit etwa 4.5 cm normal- oder 45 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure vorzusättigen und genau mit $\frac{1}{100}$ -Schwefelsäure auszutitrieren und ein gleiches Volum der ursprünglichen Bicarbonatlösung, mit Zusatz von Wasser in gleicher Menge, wie beim Versuch Hydroperoxydlösung zugesetzt war, zum Vergleich ebenso zu titrieren.

Versuchsbeispiel: 50 ccm *n*-K-Bicarbonat-Lösung mit 2 ccm 10-proz. Hydroperoxyd unter Druck von 35 cm Wassersäule. 18–20° steigend. Gasentwicklung in 1 Min. 0.2–0.5 ccm. Nach 1 Stunde 41 ccm Gas, über Nacht (nach 14 Stunden) 75 ccm, Sauerstoff-Entwicklung nicht mehr bemerkbar. Gasanalyse: keine Kohlensäure. Fl. enthält noch etwas Hydroperoxyd, mit Ferrosulfat und Braunsteinpulver erkennbar.

Ameisensäure-Bestimmung: a) 5 ccm der ursprünglichen *n*-K-Bicarbonat-Lösung mit 2 ccm Wasser und 4.5 ccm *n*-Schwefelsäure versetzt, aus- titriert mit 26.30 ccm $\frac{1}{100}$ -Schwefelsäure (Methylorange). b) 5 ccm der gleichen ursprünglichen *n*-K-Bicarbonat mit 2 ccm Wasser und 45.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure versetzt, aus- titriert mit 25.1 ccm $\frac{1}{100}$ -Schwefelsäure. Das Vorsättigen mit $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure wirkt so stark verdünnend, daß der Farbumschlag des Indicators weniger deutlich wird. Andererseits veranlaßt $\frac{1}{100}$ ccm *n*-Schwefelsäure beim Aus- titrieren bereits 1 ccm Fehler. c) Mittel von a und b: 25.7 ccm $\frac{1}{100}$ -Säure. d) 5 ccm der Reaktionslange mit 4.5 ccm *n*-Schwefelsäure ver- setzt, aus- titriert mit 9.3 ccm $\frac{1}{100}$ -Schwefelsäure. Daher (c—d) Ameisensäure = 25.7—9.3 = 16.4 ccm $\frac{1}{100}$ -Säure in 5 ccm = 0.0075 g Ameisensäure in 50 ccm, d. i. 2.46 % vom Bicarbonat-Ion. Das schwach saure Destillat (mit Wasserdampf abgetrieben) gibt keine Hydroperoxyd-Reaktion mehr mit Ferrosulfat und Braunsteinpulver; mit ammoniakalischem Silber gekocht, ver- hältnismäßig starke Reduktion (braune Silberkolloid-Abscheidung); auch mit Silbernitrat gekocht, von braun nach blauschwarz schillernde Silberab- scheidung; mit Bleiacetat Niederschlag (nach einigen Sekunden).

Ein gleich angesetzter Versuch, bei dem nur die Temperatur von 18–85° allmählich gesteigert wurde, gab bis 3.5 ccm/Min. mit plötzlichem Abfall nach etwa $\frac{1}{2}$ und plötzlichem Aufhören nach etwa 1 Stunde insge- samt 143.7 ccm Gas, darin 15.6 ccm Kohlensäure = 10.9 %. Hydroperoxyd war in der Reaktionslauge nicht mehr nachweisbar. Die Prüfungen auf Ameisensäure, wie oben angestellt, gaben nur sehr schwache Reaktionen, welchen nur Spuren entsprechen konnten. Mit Titration Ameisensäure nicht bestimmbar. Die Ameisensäure muß also (in der alkalischen Flüssigkeit!) bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur zerstört worden sein. Die

Kohlensäure im Sauerstoffgas muß aber teilweise dem durch Wärme zerlegten Bicarbonat selbst entstammen, die große Gasmenge durch Kohlenoxyd und Wasserstoff-Spaltung der Ameisensäure veranlaßt sein.

An einem Präparat von Kaliumbicarbonat, das in Pulverform (in einem feuchten Raume in locker verschlossenem Glase) jahrelang gestanden hatte, waren durch die gleiche Behandlung Spuren von Ameisensäure (im Destillat) unzweifelhaft nachweisbar. Wenn es diese nicht von der Darstellung her enthalten hatte, so ist vermutlich auch diese Ameisensäure auf die Wirkung von Hydroperoxyd in der Luft zurückzuführen.

II. Elektrolytische Reduktion.

Für die oben dargelegte Tatsache der peroxydischen Umweg-Reduktion von Carbonaten und Hydroperoxyd hat sich weiter, wie erwähnt, eine besondere Prüfungsmöglichkeit in der elektrolytischen Reduktion an der Anode ergeben, während die bisherigen Versuche stets auf die gewöhnliche kathodische Reduktion der Kohlensäure ausgingen. An der Anode finden sich ja nicht nur die Säure-Ionen, sondern auch Hydroxyl-Ionen ein, und beide müssen zusammen die »peroxydische Umweg-Reduktion« an der Anode geben. Das besonders dann, wenn Hydroxyl-Ionen reichlich zugegen sind, wie sie bei den Bicarbonat-Lösungen vom hydrolytisch abgespaltenen Alkali bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen überhaupt nur in geringem Maße sich einstellen.

Die anodische Reduktion peroxydischer Verbindungen und peroxydisch gebauter Ionen unter Vermittlung des Hydroperoxydes oder der Hydroxyl-Ionen würde dementsprechend, wie erwähnt, als allgemeines elektrosynthetisches Verfahren anwendbar erscheinen und als solches wohl in Gebrauch gekommen sein, wenn die grundsätzliche Bedeutung dieses auf dem Umweg über zwei gegenseitig unduldsame Superoxyde führenden Weges zur Desoxydation hervorgetreten wäre. Sie dürfte zunächst ja nur bei den »stabileren Peroxyden« und eben hier für die wichtige Zurückführung der Kohlensäure zu den verbrennbaren Kohlenstoffverbindungen ausnehmend wichtig und bisher nur hier erfolgreich sein.

Es soll weiter geprüft werden, wie weit sich die elektrolytisch anodische Peroxyd-Reduktion auf Carbonsäuren und Sauerstoffverbindungen von hoher Oydationsstufe überhaupt, besonders unter verstärkter Mitwirkung von Hydroperoxyd oder von Hydroxyl-Ionen ausdehnen läßt, sofern sich bei der Carbonsäure mit Regulierung von Spannung und Stromstärke die eingreifendere Zerlegung nach Kolbes¹⁾ Kohlenwasserstoff-Synthese umgehen läßt.

¹⁾ A. 68, 237 [1849].

1. Elektrolyse ohne Zusatz von Hydroperoxyd. Die ersten messenden Versuche wurden im Hofmannschen Apparat zur Elektrolyse des Wassers (»Hofmanns Voltameter«) vorgenommen. Dem unteren Teil des Apparats war an Stelle der U-Form eine H-Form gegeben und in das Verbindungsröhrchen ein Wattepfropf als Diaphragma eingeschoben. So konnten die Anoden- und Kathodenflüssigkeit jeweils, wenn auch unvollkommen, getrennt abgelassen und auf Reduktionswirkung geprüft werden. Es läßt sich hier ein auffallender Verlauf der Elektrolyse von Carbonat- und Bicarbonatlösungen verfolgen, allerdings nicht mit Druckausgleich bei den Gasmessungen und nicht mit vollkommener Trennung der Kathoden- und Anodenflüssigkeit. Eine besondere Vorrichtung hierzu wurde erst später zusammengestellt. Es wurden normale Lösungen von KHCO_3 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 und $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ der Elektrolyse mit 7—12 Volt Klemmenspannung und geringer Stromdichte (unter 1 Amp.) unterworfen, zunächst in gleicher Weise, wie man sonst angesäuertes Wasser oder verdünnte Schwefelsäure elektrolysiert und dabei den normalen Gasvolumquotienten $2\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$ für die Wasserzerlegung erhält. Dieser Gasvolumquotient ist bei den Carbonaten und am meisten bei *n*-Bicarbonat-Lösung als Elektrolyt vollkommen geändert. Beim Stromdurchgang beobachtet man zuerst — wahrscheinlich infolge von Persäurebildung — ein Zurückbleiben der Gasentwicklung an der Anode (oder ein Voreilen der Gasentwicklung an der Kathode). Bald aber — etwa, wenn 10 ccm O_2 gespeichert sind — ist die kathodische Gasentwicklung eingeholt, um dann rasch von der anodischen Gasentwicklung beträchtlich überholt zu werden. Die Gasanalyse ergab, daß an der Anode nur anfangs reiner Sauerstoff abgeschieden wird, der Wasserstoff von der Kathode aber sehr bald einige Prozente Kohlensäure enthält, bald aber umgekehrt das anodische Sauerstoffgas viel reichlicher noch als das kathodische Wasserstoffgas mit Kohlensäure gemengt ist.

2. Wechselstrom-Elektrolyse ohne Hydroperoxyd. Ein zylindrischer Trichter trug im Stopfen Zufluß- und ein T-förmiges Gasablaßröhrchen mit Thermometer, sowie in $1\frac{1}{2}$ —2 cm Abstand möglichst große Elektroden. Im Stromkreis Vorschaltwiderstand und Regulierwiderstand (Ruhstrat), so daß die Spannung im Reaktionsraum möglichst niedrig, 2—5 Volt, die Stromdichte auf etwa 0.1—2 Amp. gehalten werden konnte. Bei den ersten Versuchen war zu hohe Spannung und Stromdichte angewandt worden. Die Reduktionswirkung verläuft etwas anders, als bei Gleichstrom. Hier findet offenbar leichter die Kolbesche Zerlegung statt. Bei stärkerem

Strom traten sogar braungefärbte organische Zersetzungsstoffe und Kohlenstofflocken auf. Die Gase bestanden dann aus Knallgas mit organischen Gasbeimengungen und mit viel Kohlensäure, bei milden Spannungen und Strömen nur aus Sauerstoff mit Kohlensäure. Im Destillat der angesäuerten Flüssigkeit findet man deutliche, wenn auch schwache Silberreduktion. Auf diese Tatsache sind einstweilen meine Angaben zu beschränken. Aus äußeren Gründen ließ sich einstweilen noch nicht der günstigste Verlauf ermitteln.

Gleichstrom-Elektrolyse.

1) *n*-K-Bicarbonat-Lösung ohne Hydroperoxyd,

10—12 Volt, unter 1 Amp.

Minuten . . .	2	5	9	15	30	70	über Nacht
Anode ccm Gas .	0.2	1.0	2.0	3.5	7.0	17.0	17.7
Kathode ccm Gas	1.0	4.75	5.25	8.21	15.3	33.8	34.0
Quotient . . .	5.0	4.75	2.63	2.35	2.20	1.99	1.97
weitere Minuten. . .		60	65			Gasanalyse	
Anode		39.3	44.5			58.2 % CO ₂	
Kathode		54.1	61.8			4.01 » »	
Quotient		1.50	1.59				

2) Wiederholung von 1. mit gleicher Flüssigkeit,
gleiche Bedingungen.

Minuten . . .	5	17.5	38.5	45.5	71.5	Gasanalyse	
Anode	0.4	2.9	6.95	10.4	14.2	4.7 % CO ₂	
Kathode . . .	2.0	8.0	16.0	22.0	28.5	11.7 » »	
Quotient . . .	5	2.7	2.3	2.1	2.0		
Minuten . . .		40	51	51	111		
Anode		7.0	8.8	11.4	25.8		
Kathode . . .		12.5	15.2	20.0	38.8		
Quotient . . .		1.78	1.73	1.53	0.9		

3) *n*-K-Bicarbonat-Lösung (10-proz.) mit 5 ccm Hydroperoxyd
(10-proz.)

Minuten . .	4	14	22	27	Gasanalyse		39	44
Anode . . .	0.4	4.0	8.4	10.6	13.4 % CO ₂		18.9	26.1
Kathode . .	1.0	2.1	2.8	2.7			3.3	4.1
Quotient . .	2.5	0.525	0.33	0.25			0.18	0.157
Minuten . . .		43	45		Gasanalyse		62	
Anode		27.6	28.0		22.3 % CO ₂		38.0	
Kathode . . .		4.3	4.5				5.8	
Quotient . . .		0.155	0.153				0.152	

4) *n*-K-Bicarbonat-Lösung ohne Hydroperoxyd
mit möglichst getrennten Elektroden-Flüssigkeiten.

Klemmenspannung der Stromquelle (Drehstrom, durch Graetzschen Elektrolyt-Gleichrichter in Gleichstrom verwandelt). 55 Volt. am Apparat nur auf 17—22 Volt vermindert, 0,1 Amp.

Minuten	8	11	18.5	25	37.5	45	57	70	Gasanalyse
Anode	—	1.4	5.0	8.7	13.7	16.2	21.6	28.4	42.9% CO ₂
Kathode	2.5	3.8	7.3	10.5	15.2	18.8	23.2	27.4	
Quotient	—	2.71	1.46	1.21	1.11	1.10	1.07	1.03	

Anodische Reduktion nur spurweise (infolge des langsamen Ganges bei zu hoher Spannung und großer Verdünnung).

5) *n*-K-Bicarbonat-Lösung mit 1 ccm Hydroperoxyd (15-proz.).

Minuten	. . .	3	6	11	20	Gasanalyse
Anode	5.5	18.5	40.0	46.0	3.5% CO ₂
Kathode	. . .	1.6	3.3	6.8	10.4	

Gleiche Lösung nochmals mit 1 ccm Hydroperoxyd (15-proz.).

		Weitergang ohne Strom				mit Strom			
Minuten	. . .	3	5	6	7	2	7	9	16
Anode	6.0	12.4	15.4	17.0	25.0	38.0	39.2	42.5
Kathode	. . .	1.0	—	—	—	2.5	6.0	6.5	11.5

Wechselstrom-Elektrolyse.

6) *n*-K-Bicarbonat-Lösung (10-proz.) ohne Hydroperoxyd.
4—5 Volt Klemmenspannung, 2 Amp., bei Selbsterwärmung auf 6 Amp.

Minuten	. . .	1	2	3.5	5.5
ccm Gas	. . .	3.4	7.0	12.0	15.0

Braunfärbung der Flüssigkeit, schwarze Kohlenstoff-Abscheidung und schwarzer Beschlag der Elektroden, schwache Silberreduktion.

7) Die gleiche Lösung wie bei 6. mit 1 ccm 15-proz. Hydroperoxyds.
Gleiche physikalische Versuchsbedingungen.

Minuten	. . .	1	3	5	7	8	Gasanalyse
ccm Gas	. . .	15	50	65	70	71.2	6.4% CO ₂

Kohlenstoff-Abscheidung wie oben, schwache Silberreduktion.

8) 50 ccm *n*-K-Bicarbonat-Lösung mit 2 ccm 10-proz. Hydroperoxyd in besonderem Apparat mit Platin-Elektroden von je 10 qcm, 1 cm Abstand. Schwacher Strom bis 3 Volt, 0.5—1 Amp. Temperatur von 18—22° bei Wasserkühlung von außen. Druck von 35 cm Wassersäule, 55 Blasen in 1 Minute = 1 ccm, nach ¼ Stunde Rückgang auf 26 Blasen/Min. Bei Stromverstärkung auf etwa 3 Volt, 2 Amp., Steigen der Temperatur bis 26°, Gasentwicklung aber weiter zurückgehend. Moussierendes Perlen vom Boden des Gefäßes (Trichterrohr) geht schwach weiter. Druck auf 15 ccm Wassersäule reduziert. Temperatur bis 15° zurückgegangen. Gasentwicklung nach Abschluß (2 Stunden) im Ganzen 58.1 ccm, darin 0.6 ccm Kohlensäure. Weitere

Stromverstärkung auf 5 Volt, 3 Amp., hat keine erhebliche Gasvermehrung zur Folge. Titration: 6.5 ccm $\frac{1}{100}$ -Säure = 0.0029 g Ameisensäure. Destillat: schwache, aber deutliche Silber-Reduktion.

Wie weit unter den Versuchsbedingungen diese Kohlensäure etwa die elektrolytische Kohlensäure-Abspaltung im Sinne von Kolbes Kohlenwasserstoff-Synthese aus Carbonsäuren entstammt, oder wie weit sie andererseits allmählich aus der entstandenen Ameisensäure abgespalten ist, steht noch nicht fest. Würde sie einer zu hohen Zersetzungsspannung entstammen, so müßte sie gleich anfangs reichlich im Sauerstoff zu finden sein. Das war aber nur bei 4 und 5 der Fall. Wenn bei Herabsetzung der Spannung auf 7 Volt weniger Kohlensäure zu finden gewesen ist, so ist dennoch ein wesentlicher Anteil auf die Ameisensäure-Bildung zu rechnen.

Die Prüfung der Anoden-Carbonatlauge und der Lauge von der Kathode ergibt beiderseits die Ameisensäure-Silberreduktion, aber anodisch stärker, kathodisch schwächer. Es wird also auf beiden Seiten Kohlensäure reduziert, an der Kathode, wie bekannt, durch nascenten Wasserstoff, an der Anode aber überraschenderweise noch mehr durch »peroxydische Desoxydation.«

Zweckmäßig würde also hiernach Wechselstrom mit niedriger Spannung (wenige Volt) und möglichst geringem inneren Widerstand des Reaktionsraumes angewandt werden. Die günstigste Versuchseinrichtung ließ sich einstweilen aus äußeren Gründen hier noch nicht herstellen.

Wesentliche Vorteile vor der spontanen Desoxydation bietet die Elektrolyse nicht. In theoretischer Hinsicht ist es aber von Belang, daß anodische Ameisensäurebildung festzustellen ist.

2. Gleichstrom-Elektrolyse mit Zusatz von Hydroperoxyd.

Gibt man in beide Bürettenschenkel des dazu vorgerichteten Hofmannschen Voltameters beispielsweise zur Bicarbonat-Lauge 5 ccm 3-proz. Hydroperoxyds, so ist der Verlauf der anodischen Umwegreduktion deutlich. An der Anode eilt rasch die Gasentwicklung mächtig voraus, wie sie erklärlicherweise wegen des Verbrauches von Wasserstoff durch das Hydroperoxyd an der Kathode zurückbleibt. Der Kathodenflüssigkeit Hydroperoxyd zuzusetzen, hat natürlich an sich keinen Sinn. Sie war nur zum Vergleich geschehen und weil im Hofmann-Apparat die Mengung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit sich nicht ganz vermeiden läßt und die spontane Einwirkung des Hydroperoxydes auf Carbonat beiderseits gleich ermöglicht sein sollte. Allerdings ist diese Versuchsanstellung ohne volle Trennung des Anoden- und Kathodenraumes und mit Hydroperoxyd an der

Kathode nicht eindeutig. Auch eine schwächere Silberreduktion der Kathodenflüssigkeit wäre nicht auffallend. Aber die Silberreduktion der Anodenflüssigkeit findet man hier — wenn man den entwickelten Sauerstoff und Wasserstoff von Zeit zu Zeit in Hempel-Büretten austreten läßt, um die Mischung mit der Anoden- und Kathodenlauge möglichst zu vermeiden und Gasanalysen vorzunehmen — viel kräftiger als bei der unmittelbaren Peroxyd-Reduktion und auch im Vergleich der oben erwähnten Elektrolyse ohne Hydroperoxyd-Zusatz.

4. Wechselstrom-Elektrolyse mit Zusatz von Hydroperoxyd.

Hier führt stürmischer Verlauf zu den gleichen Erscheinungen wie ohne Hydroperoxyd.

Die Mängel dieser Ausführung können die qualitative Deutung nicht beeinträchtigen. Sie sollen aber in der Weiterführung der Versuche beseitigt und nicht nur mit genauen Gasanalysen, sondern mit jeweils quantitativer Ermittlung der kleinen Ameisensäure-Mengen und mit schärferer Trennung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit durchgeführt werden. Durch die eingangs erwähnte Bemerkung Kleinstücks und durch die Aufnahme der Untersuchungen über die Chemie der Assimilation von mehreren Seiten bin ich veranlaßt, schon jetzt auch diese elektrolytischen Vorversuche zu erwähnen.

Zusammenfassung.

Bisher war die künstliche Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure, nicht aber zu Formaldehyd, wiederholt gelungen, meist durch gewaltsame Mittel erzwungen, wie sie zweifellos der Pflanze nicht zur Verfügung stehen: nascenter Wasserstoff von wasserzersetzenden, stark elektropositiven Metallen: Kalium (Kolbe und Schmitt), oder Amalgamen; Natriumamalgam (Maly, Lieben) oder »Metallpaaren«, Al(Hg) (Lieben) oder von der elektrolytischen Wasserzerlegung (Coëhn und Jahn, Ehrenfeld, Fr. Fischer und Prziza, Baur) herrührend; ferner die synthetisierende ruhige Flächenentladung (Berthelot, Löb, Losanitsch und Jovitschitsch). Wesensähnlicher sind die Reduktionsversuche unter dem Einfluß katalytisch wirksamen Palladiums (Kleinstück, Bredig und Carter). Doch gibt auch die Bredig-Cartersche katalytische Reduktion zu Ameisensäure noch keine Aufklärung der Assimilation, weil die große energetische Arbeitsleistung des ersten Reduktionsschrittes ohne Umweg kein katalytisch beeinflussbarer Vorgang sein kann und demnach auf anderen spontan verlaufenden Vorgängen begründet sein muß.

Als solcher ist die unmittelbare Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Carbonat- und Bicarbonat-Ion erkennbar. Dieser Vorgang

ist als peroxydische »Umweg-Reduktion« zu deuten, bei welcher die Kohlensäure oder die Carbonat-Ionen als superoxydische Gegenstücke zum Hydroperoxyd erscheinen und mit diesem gemeinsam Sauerstoff abspalten. Der Vorgang läßt sich elektrosynthetisch als »anodische Peroxyd-Reduktion« verstärkt nachahmen und voraussichtlich erweitern.

Im Einklang mit dieser Deutung stehen die von Kleinstück und von Fichter gleichfalls neu gefundenen Reduktionsvorgänge bei zwei anderen Kohlensäure-Derivaten, dem Phosgen und dem Ammonium-carbaminat.

Frühere Vermutungen, daß das Wasserstoffsuperoxyd sich mit Kohlensäure zu Formaldehyd und Ozon umsetze, sind nicht experimentell erforscht und unzutreffend. Dagegen steht die hier beschriebene unmittelbare (spontane) Ameisensäure-Bildung aus Carbonat und Hydroperoxyd, die durch lockernde katalytische Beeinflussung des Hydroperoxyds und der Kohlensäure noch beschleunigt werden kann, nunmehr fest. Dieser Tatsache ist weittragende Bedeutung insofern beizumessen, als sie die bisher unaufgeklärte Fähigkeit der Pflanze, ohne Energieaufwand den ersten wichtigen Schritt der »Assimilation«, der Rückleitung von der anorganischen letzten Oxydationsstufe organischer Substanz in den Kreislauf der organischen Natur, aufzuklären vermag. Denn die Sauerstoff-Abspaltung und Reduktion zweier peroxydischer Gegenstücke, wie Kohlensäure und Hydroperoxyd, führt ohne Energiezufuhr vielmehr gerade durch den peroxydischen Energieausgleich, unmittelbar auf die Stufe energetisch viel höheren Potentials, die einen Speicher in der Ameisensäure findet. Dieser Kreislauf ist durch den anderen natürlichen Oxydationsvorgang, der weitgreifenden tatsächlichen Hydroperoxyd-Bildung und -Gegenwart in der Freiluft-Natur, ohne weiteres ermöglicht.

Die zweite Stufe von der Ameisensäure zum Formaldehyd aber scheint wesentlich schwieriger erreicht zu werden, der Energiezufuhr (Licht) mit besonderen katalytischen Hilfsmitteln, Chlorophyll (Willstätter), Oberflächenwirkung usw. zu bedürfen. Die dritte Stufe vom Formaldehyd durch Aldolbildung zum Zucker usw. beansprucht wieder keinen Energieaufwand. Zur experimentellen Durchprüfung der Baeyerschen chemischen Assimulationshypothese fehlt noch der bündige experimentelle Nachweis der (katalytischen?) Reduktion der Ameisensäure oder der Kohlensäure selbst oder ihrer Salze zu Formaldehyd, der offenbar noch weniger, wie die Ameisensäure in der Pflanze gespeichert, vielmehr sofort weiter verarbeitet wird.

Die hier mitgeteilten Beobachtungen würden natürlich nur zur Aufklärung des ersten Schrittes der pflanzlichen Assimilation beitragen können.

Tharandt, im Februar 1918.

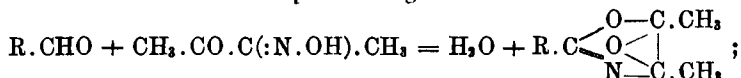
102. Otto Diels: Über den Reaktionsverlauf zwischen Diacetyl-monoxim und Aldehyden bei Gegenwart von Ammoniak: Bildung von Dioxy-[dihydro-glyoxalinen].

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel]

(Eingegangen am 9. März 1918.)

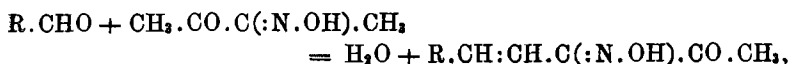
Die Kondensation des Diacetyl-monoxims mit Aldehyden gelingt mit sauren, wie auch mit alkalischen Mitteln; allein der Reaktionsverlauf ist in beiden Fällen ein völlig verschiedener.

So haben O. Diels und D. Riley¹⁾ gezeigt, daß unter Verwendung von konzentrierter Salzsäure in glatter Reaktion eine den Oxazolen nahestehende Körperklasse gebildet wird:



ihre Vertreter betätigen sich als schwache Basen, denn ihre schön krystallisierenden Salze erleiden bereits in wäßriger Lösung einen hydrolytischen Zerfall.

Mit starker Kalilauge entstehen dagegen nach den Beobachtungen von O. Diels und P. Sharkoff²⁾ die Oxime ungesättigter 1.2-Diketone:



die natürlich stark saure Eigenschaften besitzen.

Da diese letztere Reaktion niemals glatt verläuft, die Ausbeuten von sehr subtilen Bedingungen wesentlich abhängen und endlich das Arbeiten mit der für die Reaktion nötigen, hochkonzentrierten Kalilauge recht lästig ist, so wurde nach einem bequemerem Kondensationsmittel gesucht und unter anderem auch das Verhalten des Ammoniaks geprüft.

Dabei stellte sich nun heraus, daß dieses Agens zwar mit der größten Leichtigkeit Aldehyde aller Art — es wurden Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol und Acetaldehyd als Beispiele gewählt —

¹⁾ B. 48, 897 [1915].

²⁾ B. 46, 1862 [1913].