

zentrationen in dem weiten Temperaturgebiet von 400° bis 700°. Die Kurven lassen auch etwaige technische Anwendungsmöglichkeiten dieser Reaktionen beurteilen, z. B. wie weit COS günstigstenfalls in CS₂ übergeführt werden kann⁵²⁾.

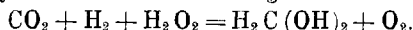
Wir danken Frl. Magdalene Neidhardt für ihre eifrige Hilfe.

186. A. Bach und M. Monosson: Die vermeintliche Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd durch Hydroperoxyd und die Assimilations-Hypothese von T. Thunberg.

[Aus dem Karpow-Institut für Chemie in Moskau.]

(Eingegangen am 10. März 1924.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit, »Ein neuer Weg von der Kohlensäure zum Formaldehyd. Ein Beitrag zur Theorie der Kohlensäure-Assimilation«, stellt T. Thunberg¹⁾ eine neue Assimilations-Hypothese auf und sucht dieselbe experimentell zu begründen. Im Anschluß an die Wielandsche Dehydrierungs-Theorie der Oxydations-Vorgänge faßt er die Reduktion der Kohlensäure als einen Hydrierungs-Prozeß auf und nimmt an, daß der photochemische Vorgang nicht in das Kohlensäure-Molekül, sondern in das Wasser eingreift, wobei aus letzterem Wasserstoff und Hydroperoxyd entstehen: $2\text{H}_2\text{O} + \text{Sonnenlicht} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Die Reduktion geschieht dann in der Weise, daß die Kohlensäure den freigemachten Wasserstoff und den Wasserstoff des Hydroperoxyds unter Bildung von Formaldehyd-Hydrat und Entbindung von Sauerstoff addiert:



Um diese Hypothese zu unterstützen, versuchte Thunberg verschiedene Carbonate mittels Hydroperoxyds zu reduzieren. Die Versuche ergaben aber negative Resultate, jedoch mit einer Ausnahme: bei der Destillation einer wäßrigen Aufschlammung von basischem Bleicarbonat mit Hydroperoxyd konnte im Destillat eine unzweideutige positive Reaktion auf Formaldehyd festgestellt werden.

F. Weigert²⁾, welcher die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd durch Hydroperoxyd für bewiesen hält, versuchte die Thunbergsche Assimilations-Hypothese elektronisch zu deuten und stellte für den Assimilations-Prozeß recht komplizierte Gleichungen auf. Allerdings läßt er unentschieden, »ob die freien Wasserstoffatome und Hydroxylradikale oder die H₂- und H₂O₂-Moleküle schließlich mit Kohlensäure in Reaktion treten«.

Uns interessierte hier die rein chemische Seite der Frage — die Reduktion der Kohlensäure durch Hydroperoxyd — und zwar aus folgenden

⁵²⁾ Eine vor einiger Zeit erschienene Abhandlung von Rassow und Hoffmann »Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle«, J. pr. [2] 104, 207 [1922], wollte in erster Linie die praktischen CS₂-Ausbeuten feststellen. Bei der genannten Reaktion verschwindet das SO₂; es handelt sich dann auch dort um Gleichgewichte zwischen COS, CO, CO₂, CS₂, Schwefel und Kohlenstoff. Die Verfasser, die mit strömendem Gas arbeiteten, haben die Gleichgewichte ersichtlich nicht erreicht, deren Ermittlung auch nicht erstrebt. Ihre Beobachtungen weichen von unseren vielfach stark ab. So wird z. B. angegeben, daß die CS₂-Bildung — trotz Anwesenheit großer Mengen COS — erst oberhalb 700° einsetze.

1) Ph. Ch. 106, 305 [1923].

2) Ph. Ch. 106, 313 [1923].

Gründen: Vor einigen Jahren teilte H. Wislicenus³⁾ die in seinem Laboratorium gemachte Beobachtung mit, daß Carbonate und Bicarbonate sich durch Hydroperoxyd zu Formiaten reduzieren lassen. Auf Grund dieser Beobachtung stellte er eine neue Assimilations-Hypothese auf, wonach der erste und schwierigste Schritt der Assimilation in der Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure durch das überall anwesende Hydroperoxyd bestehe. Diesen ersten Schritt faßt er sogar als einen exothermischen Prozeß auf. Da diese »peroxydische Reduktion« der Kohlensäure höchst unwahrscheinlich ist, wiederholten A. Bach und E. Iwanowsky⁴⁾ die Versuche von Wislicenus und fanden, daß unter den von ihm angegebenen Bedingungen keine auf ammoniakalische Silberlösung reduzierend einwirkende Substanz entsteht, vorausgesetzt, daß für die Reinheit der Reagenzien und die völlige Entfernung des Hydroperoxyds gesorgt wird.

Bleibt die Reduktion der Kohlensäure durch Hydroperoxyd zu Ameisensäure aus, so kann noch weniger dieser Weg zum Formaldehyd führen, da hierbei ein größerer Energieaufwand beansprucht wird. Diese Überlegungen veranlaßten uns, die Thunberg'schen Versuche näher nachzuprüfen. Zunächst wiederholten wir seinen Grundversuch und konnten seinen Befund völlig bestätigen: Bei der Destillation von basischem Bleicarbonat mit Hydroperoxyd (aus Perhydrol-Merck »für die Tropen«) geht in das Destillat ein Körper über, welcher ohne Vorbehalt als Formaldehyd angesehen werden muß. Der in grober Annäherung colorimetrisch geschätzte Formaldehyd-Gehalt verschiedener Proben betrug 0.0005—0.001 mg CH_2O pro ccm. Es zeigte sich aber weiter, daß der gebildete Formaldehyd nicht der Kohlensäure entstammen konnte. Denn durch Zerlegen mit verd. Schwefelsäure und Auskochen von Kohlensäure völlig befreites und dann mit klarer (also kohlensäure-freier) Barytlösung bis zu alkalischer Reaktion versetztes Bleicarbonat ergab bei der Destillation mit Hydroperoxyd die gleichen Formaldehyd-Mengen wie das ursprüngliche Bleicarbonat.

Wir vermuteten daher, daß für die Formaldehyd-Bildung das angeblich mit Barbitursäure als Konservierungsmittel versetzte Perhydrol-Merck (»für die Tropen«) verantwortlich ist. Diese Möglichkeit wurde auch von Thunberg in Betracht gezogen und aus folgenden Gründen abgelehnt: »Die Reaktion tritt jedoch auch mit anderen Proben von Wasserstoffsperoxyd, z. B. mit schwedischem Wasserstoffsperoxyd und Oxygenol ein. Die Annahme, daß in allen diesen Wasserstoffsperoxyd-Präparaten dieselbe Verunreinigung enthalten ist, die mit Bleicarbonat Formaldehyd ergibt, erscheint unbegründet.«

Beim Eingießen des Hydroperoxyds in die Aufschlammung von Bleicarbonat erzeugt jeder Tropfen eine vorübergehende Braunfärbung, welche auf die intermediäre Bildung von Bleisuperoxyd hinweist. Der Gedanke lag nahe, daß letzteres hier als Katalysator bei der Oxydation des organischen Konservierungsmittels fungiert. Wir destillierten daher das erwähnte Perhydrol-Merck unter Zusatz minimaler Mengen Bleisuperoxyds und einigen Tropfen klarer Barytlösung und erhielten im Destillat ebensoviel

³⁾ B. 51, 942 [1918].

⁴⁾ Arbeiten auf dem Gebiet der reinen und angewandten Chemie des Karpow-Instituts f. Chemie 1, 75 [1923] (russisch).

Formaldehyd wie beim Versuch mit Bleicarbonat. Für sich allein destilliert, ergibt das Perhydrol keine Reaktion auf Formaldehyd, was auch von Thunberg beobachtet wurde.

Ein amerikanisches, angeblich mit Acetanilid als Konservierungsmittel versetztes Hydroperoxyd-Präparat ergab bei der Destillation mit Bleicarbonat positive Resultate. Die gleichen Resultate wurden aber auch bei der Destillation mit Bleisuperoxyd in Abwesenheit von Kohlensäure erhalten.

Mit reinem, zusatzfreiem Perhydrol-Merck (aus paraffinierten Flaschen) konnten wir im Gegensatz zu Thunbergs Angabe nicht die mindeste Spur Formaldehyd nachweisen. Wir wiederholten mehrfach den Versuch, aber stets mit demselben negativen Erfolg. Wurde nach Ausbleiben der Formaldehyd-Bildung dem Reaktionsgemisch Perhydrol (»für die Tropen«) zugesetzt und dann weiter destilliert, so ergab wiederum das Destillat wie früher die hier in Betracht kommenden Reaktionen auf Formaldehyd.

Aus Obigem geht mit voller Bestimmtheit hervor, daß die von Thunberg bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf basisches Bleicarbonat beobachtete Bildung von Formaldehyd der Oxydation der zugesetzten organischen Konservierungsmittel des Hydroperoxyds, und nicht der Reduktion der Kohlensäure zuzuschreiben ist. Daß Thunberg mit anderen Carbonaten negative Resultate erhielt, erklärt sich durch das Fehlen des zur Oxydation der organischen Zusätze zu Formaldehyd erforderlichen Katalysators (Bleisuperoxyds). Dadurch wird seiner Assimilations-Hypothese ihre experimentelle Grundlage entzogen. Hydroperoxyd mag wohl als Nebenprodukt, nicht aber als Vermittler der Kohlensäure-Assimilation auftreten.

Übrigens ist uns überhaupt nicht klar, weshalb Thunberg zur Annahme einer direkten Beteiligung des Hydroperoxyds am Reduktions-Prozeß zurückgreift. Ist die photochemische Spaltung des Wassers Vorbedingung der Kohlensäure-Reduktion, so ist es wohl denkbar, daß letztere einfach nach der Gleichung: $\text{CO}_2 + 4\text{H} \cdot + 4\text{OH}' = \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, erfolgt. Ob dabei Hydroperoxyd als Nebenprodukt entsteht oder nicht, ist für das Zustandekommen des Reduktions-Prozesses ohne Belang.

Beschreibung der Versuche.

1. 5 g basisches Bleicarbonat (Kahlbaum) wurden nach Thunberg mit 100 ccm Wasser in einen mit Ansatz versehenen Destillierkolben gegeben, und die Aufschlammung wurde der Destillation unterworfen. Nach Auffangen von 10 ccm Destillat (Kontrollprobe) wurden aus einem Tropftrichter 50 ccm 6-proz. Hydroperoxyd-Lösung (aus Perhydrol-Merck »für die Tropen« dargestellt) langsam zugesetzt, und die Destillation wurde fortgeführt, wobei das Destillat in 5 Portionen zu je 10 ccm aufgefangen wurde. Die Proben wurden mit dem Schiffschens Reagens nach Willstätter und Stoll und mit dem Reagens von Rimini-Schryver auf Formaldehyd untersucht. Sämtliche nach Zusatz von Hydroperoxyd aufgefangenen Proben ergaben unzweideutige positive Resultate. Ein colorimetrischer Vergleich mit verd. Lösungen von bekanntem Gehalt an Formaldehyd ließ erkennen, daß die untersuchten Proben annähernd 0.0005—0.001 mg CH_2O pro ccm enthielten.

2. Eine Aufschlammung von 5 g Bleicarbonat in 100 ccm Wasser wurde mit Schwefelsäure angesäuert, nach Abdestillieren von 40 ccm Wasser mit klarer Barytlösung bis zu alkalischer Reaktion versetzt und unter langsamem Zusatz von Hydroperoxyd-Lösung wie bei 1) weiter behandelt. Dabei wurden dieselben Mengen Formaldehyd wie bei der Anwendung von Bleicarbonat erhalten.

3. 50 ccm 6-proz. Hydroperoxyd-Lösung (aus Perhydrol »für die Tropen«,), 100 ccm Wasser, 0,1 g Bleisuperoxyd und 3 Tropfen klarer Barytlösung wurden der Destillation unterworfen, und das Destillat wurde in 5 Portionen aufgefangen. Sämtliche Proben ergaben positive Resultate wie bei 1. Ein Kontrollversuch ohne Bleisuperoxyd-Zusatz verlief völlig negativ.

4. 5 g basisches Bleicarbonat, 100 ccm Wasser, 25 ccm 1,5-proz. Hydroperoxyd-Lösung (aus einem angeblich mit Acetanilid als Konservierungsmittel versetzten, von der Firma The Oakland Chemical Co., New York, bezogenen Präparat) wurden destilliert, und das Destillat wurde in 5 Portionen aufgefangen. Positive Reaktionen auf Formaldehyd in allen Proben.

5. 25 ccm 1,5-proz. Hydroperoxyd-Lösung (The Oakland Chemical Co.), 100 ccm Wasser, 0,1 g Bleisuperoxyd, 3 Tropfen Barytlösung wurden destilliert. Positive Resultate wie bei 4.

6. 5 g basisches Bleicarbonat, 100 ccm Wasser, 50 ccm 6-proz. Hydroperoxyd-Lösung (dargestellt aus dem reinen, zusatz-freien Perhydrol-Merck) ergaben bei der Destillation nicht die mindeste Spur Formaldehyd.

7. Thunberg gibt an, daß bei Anwendung des zusatz-freien Perhydrols (aus paraffinierten Flaschen) die Bildung des Formaldehyds manchmal wegen der raschen Spaltung des Hydroperoxyds unter Schaumbildung ausbleibt, ein Übelstand, welchem durch Zusatz von Borsäure, die als negativer Katalysator wirkt, vorgebeugt werden kann. Wir verfahren daher nach Thunbergs Vorschrift: 5 g Bleicarbonat, 60 ccm Wasser, 30 ccm einer 3-proz. Borsäure-Lösung und 10 ccm reines Perhydrol-Merck wurden in der oben angeführten Weise behandelt. Auch hier wurde keine Spur Formaldehyd nachweisbar. Dem Destillations-Rückstand wurden 50 ccm 6-proz. Hydroperoxyd-Lösung (aus Perhydrol »für die Tropen«) zugegeben, und die Destillation wurde fortgeführt. Im Destillat wurde Formaldehyd in gleichen Mengen wie bei 2 und 3 erhalten.

Die Versuche mit dem zusatz-freien Hydroperoxyd wurden mehrfach wiederholt, aber stets mit dem gleichen negativen Erfolg.

8. 25 ccm 6-proz. Hydroperoxyd-Lösung (aus zusatz-freiem Perhydrol), 0,1 g Bleisuperoxyd, 0,1 g Acetanilid, 3 Tropfen Barytlösung. Im Destillat ausgesprochene Reaktion auf Formaldehyd.

9. 25 ccm 6-proz. Hydroperoxyd-Lösung (aus zusatz-freiem Perhydrol), 0,1 g Barbitursäure, 0,1 g Bleisuperoxyd, 3 Tropfen Barytlösung. Im Destillat keine Reaktion auf Formaldehyd. Da das angeblich mit Barbitursäure versetzte Perhydrol »für die Tropen« unter den gleichen Bedingungen etwa 0,0005–0,001 mg Formaldehyd pro ccm ergab, so scheint hier das patentierte Konservierungsmittel sich nicht mit dem wirklich angewandten zu decken.

137. P. Pfeiffer: Bemerkung zu der Arbeit von Pfeiffer und Oberlin: »Das Schall-Drallesche Abbauprodukt des Brasilins«¹⁾.

(Eingegangen am 15. Februar 1924).

Wie ich aus einer Angabe in der im Heft 2 abgedruckten Arbeit von Arndt und Källner ersehe, haben Tschitschibabin und Nikitin²⁾ schon vor uns das 3-Methoxy-chromanon über die entsprechende Methoxyphenoxy-propionsäure dargestellt. Soweit sich aus dem kurzen Referat im »Zentralblatt«, welches uns leider entgangen war, ersehen läßt, stehen unsere Beobachtungen mit denen von Tschitschibabin und Nikitin in bester Übereinstimmung.

1) B. 57, 208 [1924].

2) C. 1912, I 1022.