

sind sie fast konstant geblieben. Dagegen unterliegen die Ampere-Zahlen einer dauernden Veränderung. Die Widerstandsmessungen am Heiztisch ergaben:

12. I. 24: 4.5 Ohm, 5. II. 24: 5.8 Ohm, 4. III. 24: 9.1 Ohm.

Ist der Widerstand der Platte so groß geworden wie bei der letzten Bestimmung, so ist es erforderlich, die Platin-Folie auf der gelochten Quarzscheibe erneuern zu lassen. Die Folie bekommt mit der Zeit feine Risse und blättert auch wohl vom Glase ab, ein Mißstand, der sich nach Mitteilung der Firma Carl Zeiß bisher nicht hat ausschließen lassen.

Wir stellen in der Tabelle S. 2655 einige Ergebnisse zusammen. Die mikroskopisch bestimmten Übergangs- oder Schmelzpunkte stehen zum Vergleich neben den in der üblichen Weise thermometrisch mittels Schmelzröhrchen gefundenen Zahlen. Die Schmelzpunkte der monotropen Phasen und der krystallinischen Harze konnten bisher thermometrisch nicht ermittelt werden, wohl aber mit der neuen mikroskopischen Methode. Beim Silberperchlorat war die Eichung in anderer Versuchsanordnung nur mit Ampere-meter erfolgt⁹⁾.

Das vorstehend beschriebene Verfahren zur mikroskopischen Ermittlung von Schmelz- und Übergangspunkten ist nicht frei von Fehlern, liefert aber mindestens ebenso genaue Werte wie andere Methoden. Bei monotrop polymorphen Formen und bei Substanzen mit mehreren Phasen ist das Mikro-Verfahren wohl das beste, wenn nicht das einzig brauchbare; es versagt nur bei sehr vergänglichen monotropen und enantiotropen Formen. Besonders einfach gestaltet sich die Identifizierung zweier Substanzen: Man braucht nur ohne vorhergehende Eichung des Heiztisches beide Substanzen zugleich oder hintereinander aufzuschmelzen und dabei die Watt-Zahlen abzulesen; das Auftreten polymorpher Formen erleichtert oft den Vergleich in überraschender Weise. In dem Maße, wie die Anforderungen an die Kennzeichnung der Substanzen wachsen, wird man sich dem Mikro-Verfahren zuwenden müssen.

479. D. Vorländer: Einige Versuche zur Assimilations-Hypothese.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Man hat in England, Amerika und in Indien wiederholt versucht¹⁾, ob ohne Protoplasma und in Abwesenheit organisierter Materie aus Kohlendioxyd und Wasser im Licht Formaldehyd und Sauerstoff entstehen. Die Ergebnisse widersprechen einander. Zur Deutung mißlungener Versuche ist angeführt worden, daß die Reaktion umkehrbar sei. Zum Nachweis von Formaldehyd hat man Schiffs Reagens (Fuchsin-Schweflige-Säure) und besonders Schryvers²⁾ Mischung von Phenylhydrazin-Hydrochlorid und Kaliumferricyanid angewendet. Beide Reaktionen sind sehr empfindlich, vielleicht sogar überempfindlich, so daß ein Irrtum nicht ausgeschlossen erscheint.

⁹⁾ Die thermometrische Bestimmung: B. 56, 1161 [1923].

¹⁾ Baly, Heilbron und Barker, C. 1921, III 1116, 1923, III 1393; Spoehr, C. 1923, III 1007; Sanyal und Dhar, Z. a. Ch. 128, 217 [1923].

²⁾ C. 1910, I 1366.

Ich habe nun das Dimethyl-hydroresorcin (5.5-Dimethyl-cyclohexandion-1.3) als Aldehyd-Reagens³⁾ angewendet, mit dem man den etwa gebildeten Formaldehyd binden und dem möglichen Gleichgewicht entziehen könnte. Eine Umkehrung der Reaktion kommt nach Bindung des Aldehyds als in Wasser schwer lösliches, krystallinisches Formal-bis-dimethylhydroresorcin⁴⁾ bei mittlerer Temperatur kaum in Frage⁵⁾. Die Reaktion erfordert allerdings Zeit, wenn die Ausscheidung gut sichtbar werden soll; die Formal-Verbindung ist durch Krystallform (gerade Auslöschung), Schmp. 180⁰, Dimorphie, Überführung in das Anhydrid (Schmp. 171⁰) auch mikroskopisch zuverlässig nachzuweisen. Zuckerarten bis zur Tetrose abwärts und Ketone sind bei Zimmertemperatur ohne Wirkung auf Dimethyl-hydroresorcin⁶⁾ in wäßriger Lösung.

Die von mir gemeinsam mit F. W. Guthke, K. Kunze und W. Schade unternommenen Versuche haben bis jetzt keinen Erfolg gebracht. Weder bei wochenlanger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mittels Quecksilber-Quarz-Bogenlichts, noch auch bei monatelanger Belichtung von gesättigter Hydroresorcin-Lösung im CO₂-Strom mit Sonnen- und Tageslicht hat sich die geringste Menge der gesuchten Formal-Verbindung einwandfrei abscheiden lassen. Bei den Versuchen mit ultraviolettem Licht befand sich die Hydroresorcin-Lösung in Quarzgefäßen bis auf 5 cm Abstand von der Lichtquelle. Bei den Dauer-Versuchen, die vom April bis September 1923, 1924 und 1925 bei Tageszeit auf dem Dache und am Südfenster des Hauses in Gang waren, stand eine Reihe von großen farblosen Glasflaschen mit je 1/2—3/4 Liter gesättigter Hydroresorcin-Lösung (in 100 ccm wäßriger, gesättigter Lösung befinden sich bei 19⁰ etwa 0.42 g) mit einer CO₂-Stahlflasche in Verbindung. Die Lösungen enthielten verschiedene Zusätze von Salzen, Alkalien und Säuren, von Uranylsulfat, Cerocarbonat oder -chlorid, Titanosulfat, Ferrosulfat, Pyridin und anderen. Uranylsalze wurden durch das Hydroresorcin im Lichte sehr bald reduziert und gaben Trübungen oder flockige Fällungen, die mit CO₂ oder Formaldehyd nicht in Beziehung standen. Nur in einer letzten äußeren Flasche, welche zum Abschluß gegen die atmosphärische Luft diente, hatten sich einige Zehntel-Milligramme Formal-bis-dimethylhydroresorcin krystallinisch abgeschieden. Doch diese Formal-Verbindung entstammte zweifellos nicht einem Assimilationsprozeß; das Hydroresorcin war

³⁾ Vorländer, A. 294, 314 [1897], 304, 15 [1899], 308, 193 [1899], 309, 370, 379 [1900]; B. 30, 1801 [1897], 34, 1650 [1901]; C. Ihle, Bestimmung und Trennung von Formaldehyd und Acetaldehyd, Dissertat., Halle 1901; Volkholz, Dissertat., Halle 1902; M. P. Neumann, Aldehyd-Reaktionen, Dissertat., Leipzig 1906; F. W. Guthke, Reaktion mit Chloroform und Kalilauge und mit Ameisensäure, Dissertat., Halle 1923; Curt Schäfer, mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin, Dissertat., Halle 1923; von Brasche, Methon und einfache Zucker, Dissertat., Halle 1924; Hans Meyer, Analyse und Konstitution organischer Verbindungen, 3. Aufl., Berlin 1916, S. 696; C. Neuberger und E. Reinfurth, Bio. Z. 106, 281 [1920]; C. Neuberger und C. Cohen, Bio. Z. 122, 204 [1922]; C. Neuberger und A. Gottschalk, Klin. Wchschr. 2, 1458 [1923]; C. 19-3, III 957; R. Fricke, H. 116, 129, [1921], 124, 1 [1923].

⁴⁾ 100 ccm gesättigter wäßriger Lösung enthalten bei 19⁰ etwa 0.0005 g. Durch überschüssiges Dimethyl-hydroresorcin wird die Löslichkeit vermindert.

⁵⁾ Mit kochendem Wasser wird die Formal-Verbindung zum kleinen Teil gespalten in Formaldehyd und Dimethyl-hydroresorcin; beide gehen mit den Wasserdämpfen über und verbinden sich wieder in der Vorlage.

⁶⁾ Aceton-Verbindung, A. 309, 374 [1900].

völlig zerstört; die Lösung ergab bei der Aufarbeitung *asymm.* Dimethyl-bernsteinsäure, ein Zeichen, daß das Dimethyl-hydroresorcin bei der monatelangen Einwirkungsdauer durch den von außen stammenden Luft-Sauerstoff oxydiert worden war⁷⁾. Daß sich dabei aus Dimethyl-hydroresorcin unter Umständen Formaldehyd bilden kann, ist nicht von der Hand zu weisen und wohl zu beachten, wenn weitere Versuche mit dem Reagens angestellt werden⁸⁾. Im übrigen blieb das Dimethyl-hydroresorcin bei den Versuchen unverändert. Wie das krystallinische Präparat selbst, so sind auch seine wäßrigen Lösungen in verschlossenen Gefäßen jahrelang (wenn nicht jahrzehntelang) unzersetzt haltbar, aber an der Luft, schneller mit Wasserstoffsperoxyd und mit Ozon, wird das Reagens allmählich ohne wesentliche Bräunung oder Färbung zu Dimethyl-glutarsäure und *asymm.* Dimethyl-bernsteinsäure oxydiert, wobei gewöhnlich ohne Sonnenlicht keine Fällungen der Formal-Verbindung sichtbar werden. Acetaldehyd und andere Aldehyde bilden sich weder im Lichte noch im Dunkeln bei der Oxydation an der Luft. Mit Ozon entsteht in soda-alkalischer Lösung eine sauerstoff-reiche Verbindung⁹⁾, deren Struktur noch unbekannt ist.

Ich bringe diese zum Teil recht zeitraubenden, doch ergebnislosen Versuche zur Veröffentlichung, um zur Wiederholung unter anderen äußeren Bedingungen anzuregen¹⁰⁾. Hierbei wird man sich mit den an der Grenze analytischer Zuverlässigkeit stehenden Erfolgen nicht begnügen dürfen. Daß wir tagsüber in einer äußerst verdünnten Wolke von Formalin leben, ist höchst unwahrscheinlich. Der natürliche Assimilations-Prozeß ist ein Vorgang, bei dem in verhältnismäßig kurzer Zeit große Massen in Bewegung kommen, trotz der geringen Konzentrations-Wirkung des Kohlendioxyds. Man könnte nach dem Vorbilde E. Buchners zunächst versuchen, aus grünen Blättern im Frühjahr einen Blätter-Preßsaft herzustellen und dann mit Formaldehyd bindenden Reagenzien und mit Kohlendioxyd im Licht ans Werk gehen. Von Reichs wegen sollten die zur Untersuchung erforderlichen Mittel aufgebracht und einer Gruppe von Botanikern, Biologen und Chemikern zur Verfügung gestellt werden, nur um unsere Atmosphäre in ihrer Beziehung zur Assimilation des Kohlenstoffs durch die Pflanzen zu erforschen.

⁷⁾ A. 304, 15 [1899], 322, 258 [1902]; B. 32, 1879 [1899].

⁸⁾ vergl. Klein, Naturw. 13, 21 [1925].

⁹⁾ weiße Blättchen aus Alkohol; Schmelzpunkt gegen 142°; einbasische Säure; gibt mit Phenyl-hydrazin dunkelrote Verbindung, Schmp. etwa 180°.

¹⁰⁾ Ich stelle das Aldehyd-Reagens, das Dimethyl-hydroresorcin, gerne den HHrn. Fachkollegen zur Verfügung, bitte es aber nicht „Dimedon“ zu nennen. Ich benutze, um zu kürzen, das Wort Methon; die Formal-Verbindung heißt dann Formal-dimethon oder Methylen-dimethon, da die Verbindung aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Methon zusammengesetzt ist.