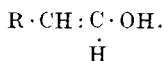


2) Aus einer solchen Lösung zwischen p-Methyl-phenylacetaldehyd und Benzylalkohol lässt sich durch die „richtende“ Tendenz der parasubstituierten Methylgruppe ein festes Additionsprodukt erhalten, dem die Konstitution

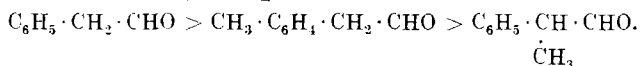


zukommt.

3) Die Bildung der Halbacetale der Aldehyde $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ erfolgt über deren Enolform



4) Die Methylengruppe der Aldehyde Phenylacetaldehyd, p-Methyl-phenylacetaldehyd und Hydratropa-aldehyd befindet sich im aktivierten Zustand, entsprechend



5) Der aktivierte Zustand der genannten Aldehyde lässt sich elektronistisch gut erklären.

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium der
Usines de l'Allondon, La Plaine.

32. Über die sensibilisierte¹⁾ Photolyse von Glykolsäure und Glyoxylsäure

von Emil Baur.

(7. II. 36.)

Dass Lösungen von Glykolsäure, nachdem sie mit Uranyl-, Ferri- oder Cuprisulfat sensibilisiert worden sind, im sichtbaren Licht eine Zersetzung erleiden derart, dass Formaldehyd und Kohlendioxyd entstehen unter Reduktion der farbigen Kationen, habe ich 1913 gezeigt. Wird die Photolyse in Gegenwart von Mercurichlorid durchgeführt, so bekommt man als Reduktionsprodukt Kalomel, während die Sensibilatoren erhalten bleiben²⁾.

Diese Photolyse hat biologisches Interesse, zunächst für die diurnale Entsäuerung der Sukkulente. Ungefähr gleichzeitig mit meiner Mitteilung erschien eine Arbeit von *H. A. Spoehr*³⁾, welcher fand, dass die im Presssaft von Sukkulente enthaltenen Pflanzensäuren, unter denen Äpfelsäure vorwiegt, im U.V.-Licht unter Säure-

¹⁾ Auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers drucken wir „sensibilisiert“ statt sensibilisiert, „Sensibilator“ statt Sensibilisator. *Red.*

²⁾ B. 46, 852 (1913).

³⁾ Bioch. Z. 57, 95 (1913).

rückgang und Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure zerfallen. In den reinen Lösungen der in Betracht kommenden Pflanzensäuren, nämlich Äpfelsäure, Weinsäure, Essigsäure, Glykolsäure usw., bekam *Spoehr* im U.V.-Licht und bei gleichzeitiger Durchspülung mit Sauerstoff ebenfalls Reaktion auf Formaldehyd und Acetaldehyd.

Man konnte daraus den Schluss ziehen, dass auch in der Pflanze an diesen Säuren im sichtbaren Licht und wohl unter Vermittlung des Chlorophylls die gleichen Prozesse sich abspielen, die eine Quelle für Formaldehyd abgeben. Dieser Schluss ist in der Literatur teils angenommen, teils abgelehnt worden. *G. Klein* und *O. Werner*¹⁾ erklären in einer Untersuchung über das Vorkommen von Formaldehyd in den grünen Pflanzen: „der daraus gezogenen Schluss, dass im Pflanzenkörper ‚photolytisch‘ aus organischen Säuren Formaldehyd gebildet wird, der auch in die Literatur übernommen wurde²⁾, ist durch nichts bewiesen“.

Lässt sich aber zeigen, dass die *Baur-Spoehr*'sche Photolyse der Glykolsäure im sichtbaren Licht mit Chlorophyll als Sensibilator *in vitro* regelmässig vor sich geht, so wird diese schroffe Ablehnung kaum mehr bestehen können.

Auch unabhängig von jeder biologischen Nutzenanwendung war es mir im Verfolg meiner Sensibilierungstheorie wichtig zu prüfen, ob und mit welchem Erfolg die sensibilisierenden Schwermetallkationen bei der Photolyse der Glykolsäure durch photodynamische Farbstoffe zu ersetzen sein würden. In Betracht kamen zunächst die Eosin-Farbstoffe. Dass dieselben überhaupt wirkten, hatte ich anerkennungsweise 1919 in einer Abhandlung, die anderen Zwecken diente, mitgeteilt³⁾. Es fehlte aber ein ausführlicher Vergleich der Farbstoff-Effekte mit den Metallsalzen. Der Vergleich war insbesondere auf den zeitlichen Verlauf der Photolyse zu erstrecken, um die nach meiner Theorie⁴⁾ zu erwartende Hemmungsfunktion festzustellen.

Hierüber wird nun nachfolgend berichtet nach den Messungen meines Mitarbeiters *M. Aeschlimann*⁵⁾, in dessen Dissertation das Einzelne über Versuchsanordnung, Analysen und ergänzende Beobachtungen nachzusehen ist.

Wie die Glykolsäure, so verhält sich auch die Glyoxylsäure. Ein diesbezüglicher Hinweis findet sich in meiner soeben zitierten Abhandlung von 1919. Wir haben daher die Glyoxylsäure mit in den Kreis der Untersuchung einbezogen. Auszudehnen wäre sie noch auf die kondensierten Glykolsäuren: die Äpfelsäure und die Zitronensäure, worauf ich später zurückzukommen hoffe.

¹⁾ Bioch. Z. **168**, 361 (1926).

²⁾ *Bencke-Jost*, Pflanzenphysiologie, Jena 1924, S. 191.

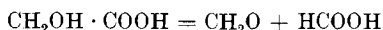
³⁾ Z. El. Ch. **25**, 102 (1919).

⁴⁾ Helv. **12**, 793 (1929).

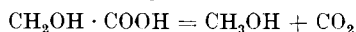
⁵⁾ Diss. E. T. H. Zürich 1936.

Hauptergebnis ist der völlige Parallelismus in der Wirkung von Uranyl-ion, Ferri-ion, Eosin, Erythrosin, Chlorophyll und die vorherrschende Anwendbarkeit der einfachen Hemmungsformel, die ich 1929 angegeben habe¹⁾, was zu deren Stütze dienen kann.

Die Photolyse der Glykolsäure hatte ich 1913 angesehen als Zerfall in Formaldehyd und Ameisensäure:

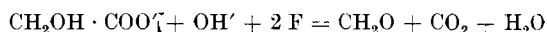


mit nachfolgender Oxydation der Ameisensäure, während *Spoehr* einen primären Zerfall in Methylalkohol und Kohlendioxyd:

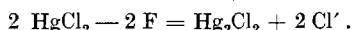


angenommen hatte mit nachfolgender Oxydation des Alkohols zum Aldehyd.

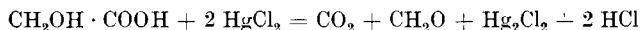
Beides ist nicht genau. Es handelt sich vielmehr, wie ich im Sinne meiner Photolysen-Theorie von 1918²⁾ in meiner schon oben herangezogenen Abhandlung von 1919³⁾ darlegte, um einen Anoden-Prozess von der Form:



(sogen. *Kolbe'sche* Elektrolyse) in Verbindung mit einem grundsätzlich beliebigen Kathoden-Prozess, z. B.

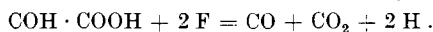


Es war Aufgabe der Untersuchung zu zeigen, dass die aus den beiden Teilvorgängen sich ergebende Bilanzgleichung



erfüllt ist.

Der entsprechende Prozess lässt für die Glyoxylsäure erwarten:



Diesen Verlauf findet man bei der Photolyse von Uranyl-glyoxalat⁶⁾. Wenn aber Mercurichlorid zugegen ist, so schreitet die Oxydation darüber hinaus, und man erhält völlige Oxydation zu Kohlendioxyd.

Messungen.

Belichtet wird in Glasgefäßen vor der Sonne oder vor einer 1000 Watt Osramlampe im luftfreien System, wo nötig im Thermostaten mit fließendem Wasser bei 12°. Die Gefäße werden geschaukelt oder gedreht, wenn durch Kalömel Trübung entsteht.

Bestimmt wird ausgeschiedenes Kalömel jodometrisch, Formaldehyd kolorimetrisch mit dem *Schiff'schen* Reagens; Kohlendioxyd wird teils titriert nach Absorption in Barytlaugé, teils volumetrisch gemessen nach den üblichen Verfahren der Gasanalyse. Wo Sauerstoff in Reaktion tritt, wird dessen Verbrauch volumetrisch gemessen.

¹⁾ Helv. 12, 793 (1929).

²⁾ Helv. 1, 186 (1918).

³⁾ Z. El. Ch. 25, 102 (1919).

1. Glykolsäure mit Eosin-Farbstoffen. — Die Eosin-Farbstoffe müssen, weil durch Säure gefällt, in neutraler Lösung verwendet werden. Einige Fluoreszente, die in saurer Lösung verwendet werden könnten, wie Chinin, Aesculin, Acridin, Naphtoesäure haben versagt.

Zur Durchführung des zeitlichen Verlaufes werden die zu belichtenden Systeme in einer Serie gleicher Belichtungsgefäße gleichzeitig exponiert.

Tabelle 1.

5 cm³ 1 m Natrium-Glykolat 5 cm³ 0,2-m. HgCl₂
 2 cm³ 1 g/L Eosin 16 cm³ Wasser
 Sonne

Zeit <i>t</i> Std.	CH ₂ O		Hg ₂ Cl ₂		mg Hg ₂ Cl ₂ = 29(1 - e ^{-0.355t})
	mg	Milli- mole	mg	Milli- mole	
1	0,45	0,015	7,0	0,015	8,7
2	0,85	0,028	14,8	0,031	14,7
3	1,15	0,038	17,5	0,037	18,9
4	1,35	0,045	21,0	0,045	22,0
5	1,55	0,052	24,1	0,051	24,0
6	1,75	0,058	27,2	0,058	26,0
7	1,80	0,060	28,0	0,059	
8	1,80	0,060	28,3	0,060	
9	1,85	0,062	29,0	0,062	
10	1,90	0,063	28,7	0,061	
13	1,85	0,062	29,2	0,062	(29)

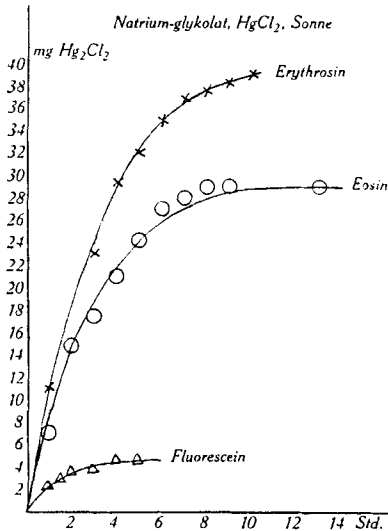


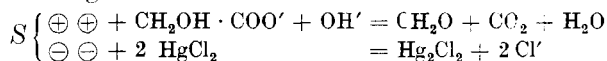
Fig. 1.

Tabelle 1 enthält die Messungen mit Eosin. Dieselben sind zusammen mit den entsprechenden Versuchen mit Erythrosin und Fluorescein auf Figur 1 graphisch wiedergegeben. Man erkennt die Abstufung in der Wirksamkeit der drei Fluorescenten. Die Photolyse erreicht ihr Ende mit einem Stationärzustand; beim Erythrosin nicht voll erreicht. Der Gang der Photolyse ist beim Eosin berechnet worden nach der Formel

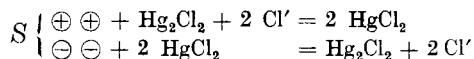
$$U_t = A(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

U_t bedeutet den Umsatz zur Zeit t , A den Grenzwert des Umsatzes und k eine Konstante, deren Bedeutung die folgende ist¹⁾:

Der Energieaustausch des Sensibilators S im Belichtungszustand wird als molekulare Elektrolyse für den Verbrauch von zwei Quanten angesetzt:



Die Bildungsgeschwindigkeit der Photolysenprodukte wird konstant (durch die Lichtstärke gegeben) angesetzt. Die Hemmung durch die Zirkularreaktion:



wird proportional der Konzentration des Desensibilators (Löslichkeit des Quecksilber(I)chlorids oder Konzentration des Cl') angesetzt. Also Hemmungsgeschwindigkeit $v = k U$. Bezeichnet v_0 die Anfangsgeschwindigkeit, so folgt:

$$v_0 - k \cdot U = \frac{dU}{dt}$$

woraus nach Umformung die Gleichung (1) gewonnen wird. k kann bestimmt werden mit der Beziehung

$$k = \frac{v_0}{A}$$

Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass die Messungen durch Gleichung (1) befriedigend dargestellt werden. Auf Figur 1 ist die Kurve für den Eosinversuch mit den berechneten Werten der Tabelle 1 gezeichnet.

Gleichung (1) hat sich mehrfach bewährt (Trockenplatte; System: Farbstoff, AgNO_3 ; Rohrzucker²⁾, — Wechselelektrolyse von Kaliumferrioxalat³⁾ —). Das vorliegende photolytische System liefert einen weiteren Beleg.

2. Glykolsäure mit Uranylsulfat. — Der Versuch wird sauer, mit Glykolsäure, und nahezu neutral, mit Natrium-glykolat durchgeführt. Tabelle 2 und Tabelle 3 enthalten die Messungen, auf Fig. 2 graphisch dargestellt.

¹⁾ Helv. **12**, 793 (1929).

²⁾ Ebenda, S. 798.

³⁾ Z. El. Ch. **40**, 186 (1934).

Tabelle 2.

5 cm³ 1-m. Natrium-glykolat 10 cm³ 0,2-m. HgCl₂
 5 cm³ 4,22% Uranylsulfat 8 cm³ Wasser
 Sonne

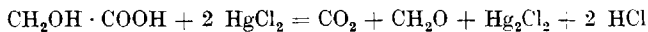
Zeit <i>t</i> Std.	CH ₂ O		Hg ₂ Cl ₂	
	mg	Milli- mole	mg	Milli- mole
1	5,80	0,193	87,7	0,186
2	9,80	0,327	151	0,321
3	12,8	0,427	196	0,416
4	14,4	0,480	222	0,470
5	15,6	0,520	242	0,513

Tabelle 3.

6 cm³ 0,5-m. Glykolsäure 16 cm³ 0,2-m. HgCl₂
 5 cm³ 4,22% Uranylsulfat 2 cm³ Wasser
 Sonne

Zeit <i>t</i> Std.	CH ₂ O		Hg ₂ Cl ₂		mg Hg ₂ Cl ₂ = 126 (1 - e ^{-0,21t})
	mg	Milli- mole	mg	Milli- mole	
1,5	3,0	0,100	47,5	0,101	34
3	3,6	0,120	55,0	0,116	58,5
5	5,5	0,183	84,2	0,178	82
8	6,65	0,222	105	0,223	102
10	7,4	0,247	115	0,244	111
15	8,1	0,270	127	0,269	
18	7,8	0,260	124	0,263	
23	8,0	0,267	126	0,267	(126)

Der Vergleich ergibt, dass die Empfindlichkeit in neutraler Lösung, d. h. mit Glykolat-ion, grösser ist. Vergleich mit Fig. 1 zeigt, dass Uranyl-ion als Sensibilator die Eosin-Farbstoffe übertrifft. In allen Fällen besteht genaue stöchiometrische Übereinstimmung von Formaldehyd und Kalomel, siehe die Spalten unter „Millimole“. D. h. die Bilanzgleichung



ist genau erfüllt; es gibt keine Nebenreaktionen. Tabelle 3 zeigt, dass die Gleichung der Geschwindigkeit

$$U_t = A(1 - e^{-kt})$$

hier ebenfalls erfüllt ist. Die zugehörige Kurve auf Fig. 2 ist mit den in Tabelle 3 angegebenen Werten der Konstanten gezeichnet.

3. Glykolsäure mit Sauerstoff als kathodischem Depolarisator. — Lässt man im Farbstoff-System das Quecksilber(II)chlorid weg, so hört — wenn man immer luftfrei arbeitet —

die Glykolsäure-Photolyse auf, mangels eines kathodischen Depolarisators. Man sollte erwarten, dass bei Zutritt der Luft die Photolyse wieder in Gang käme, indem jetzt der Sauerstoff als kathodischer Depolarisator in Funktion träte, wie wir mehrfach nachgewiesen

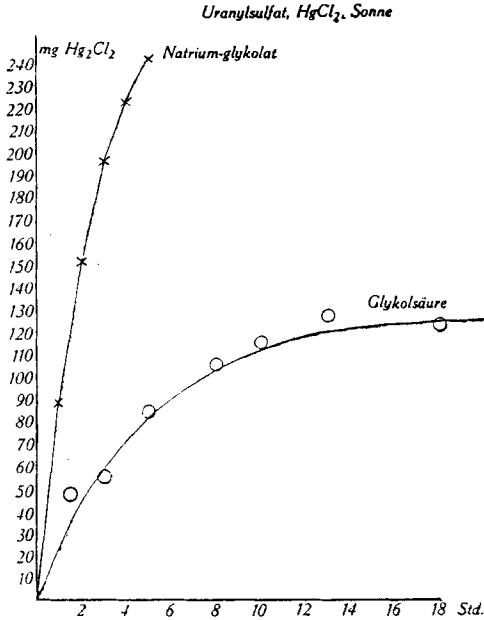


Fig. 2.

haben¹⁾. Indessen fiel der Versuch negativ aus; Sauerstoff verhielt sich passiv. Dagegen bekommt man Sauerstoff-Verbrauch und stöchiometrisch nahezu entsprechende Bildung von $CO_2 + H_2CO$, wenn Glykolsäure mit Ferrichlorid und Luft belichtet wird. Ferrisalz ist der Sensibilator und zugleich kathodischer Depolarisator. Das entstehende Ferro-ion wirkt als anodischer Desensibilator, so dass sich wieder ein (quasi-)stationärer Zustand entwickelt, wie die hiehergehörige Kurve auf Fig. 3 zeigt.

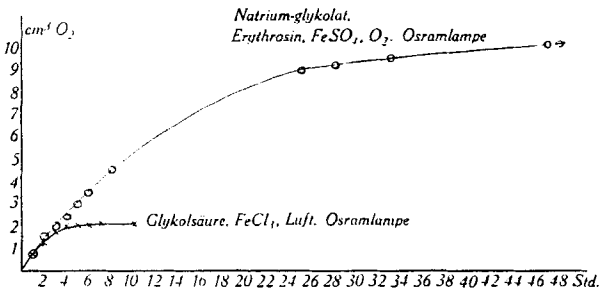


Fig. 3.

¹⁾ Baur-Neuweiler, *Helv.* **10**, 901 (1927). — Baur-Allison, *Z. wiss. Phot.* **29**, 163 (1930); *Helv.* **13**, 788 (1930). — Böhi, *Helv.* **12**, 141 (1929).

Tabelle 4.

Zeit in Stunden	30 cm ³ 0,5-m. Glykolsäure 20 cm ³ 1-m. FeCl ₃ 50 cm ³ Wasser Luft Osramlampe	50 cm ³ Natrium-glykolat 8 cm ³ 1 g/L Erythrosin 0,2 Millimol FeSO ₄ (=etwa 60 mg FeSO ₄ · 7 H ₂ O) 42 cm ³ Wasser Sauerstoff Osramlampe
	cm ³ O ₂ absorbiert	cm ³ O ₂ absorbiert
1	0,75	0,7
2	1,25	1,5
3	1,75	2,0
4	2,00	2,4
5	2,00	3,0
6	2,05	3,5
7	2,10	
8		4,5
8,5		4,7
25,5		8,9
28		9,2
33		9,5
47		10,2
48		10,2

Auf Tabelle 4, links, ist die Zusammensetzung des Systems verzeichnet nebst den Ablesungen. Gemessen wird der Sauerstoff-Verbrauch. Nach Schluss der Belichtung ergibt die Analyse:

	gemessen	zugehörige stöchiometrische Werte
CH ₂ O gebildet:	7,5 mg	(7,5 mg)
CO ₂ gebildet:	9,6 mg	11,0 mg
O ₂ verbraucht:	2,1 cm ³	2,8 cm ³

Sauerstoff wirkt offenbar indirekt: er oxydiert photolytisch entstandenes Ferro-ion, so dass eine Übertragungskatalyse herauskommt.

Hierdurch ist der Weg gewiesen, um auch das Farbstoff-System zum Gehen zu bringen. Man muss ihm etwas Eisensalz als Sauerstoff-Überträger zusetzen. Man erhält dann das auf Fig. 3 und Tabelle 4, rechts, dargestellte Verhalten.

Die Kurve setzt sich aus einem anfänglich nahe linearen Kurvenast, aus einem mittleren gekrümmten, die progressive Hemmung veranschaulichenden Teil und einem endlichen, schwach geneigten, linearen Abschnitt zusammen. Der letzte stellt die Oxydationsgeschwindigkeit des Ferro-ions durch Sauerstoff dar in dem quasi-stationär gewordenen, photolytischen System.

Die Analyse des Systems am Ende der 48-stündigen Belichtung vor der Osramlampe ergab:

	gemessen	zugehörige stöchiometrische Werte
CH ₂ O gebildet:	25,6 mg	26,8 mg
CO ₂ gebildet:	31,6 mg	40,0 mg
O ₂ verbraucht:	14,3 mg	(14,3 mg)

Bestimmt wird die in der Lösung sich vorfindende Kohlensäure. Da während des Versuches ein Teil in den Gasraum übertritt und dort durch Natronasbest absorbiert werden muss, erscheint ein Fehlbetrag.

Wir haben versucht, andere Sauerstoff-Überträger ausfindig zu machen, konnten aber weder mit Kupfer(II)sulfat, Mangan(II)sulfat, Kobalt(II)sulfat, Nickelsulfat, noch mit Platinschwarz einen günstigen Effekt erzielen.

Die Nutzanwendung auf die Photolyse der Glykolsäure in der grünen Pflanze ist leicht zu machen: Sauerstoff depolarisiert, wenn Eisensalz als Überträger zur Verfügung steht.

4. Glyoxylsäure. — Die Glyoxylsäure stand als Syrup (Präparat von *Th. Schuchardt*-Görlitz) zur Verfügung. — Kathodischer Depolarisator war stets Sublimat. — Die Farbstoff-Systeme hatten die Zusammensetzung:

10 cm ³	1,6% Natrium-glyoxalat
3 cm ³	1 g/L Erythrosin (Eosin, Fluorescein)
5 cm ³	0,2-m. HgCl ₂
10 cm ³	Wasser
	Osram-Lampe.

Die Messungen sind aus Fig. 4 zu ersehen. Die Kurven entsprechen wenig der Hemmungsformel (1). Der Kurvenverlauf ist anfänglich zu gestreckt, um dann rasch abzusterben. Der Grund liegt in einer Veränderung des Sensibilators: Adsorption am Kalomel und später Ausflockung durch zunehmende Säuerung der Lösung, wodurch der Sensibilator unwirksam wird.

Regelmässiger ist der Verlauf mit Uranylsulfat als Sensibilator, siehe Tabelle 5.

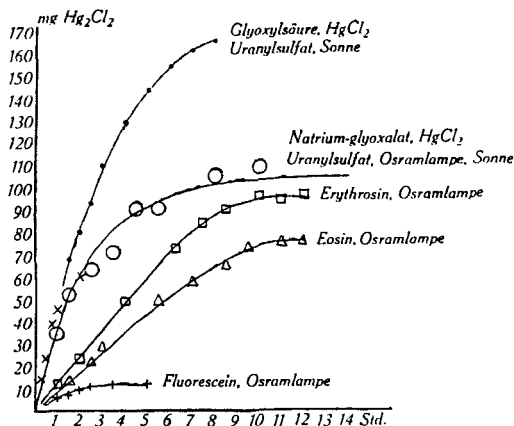


Fig. 4.

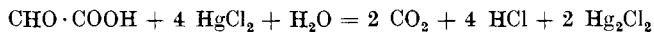
Tabelle 5.

Zeit <i>t</i> Stunden	10 cm ³ 1,6% Natrium-glyoxalat 5 cm ³ 4,22% Uranylsulfat 8 cm ³ 0,2-m. HgCl ₂ 5 cm ³ Wasser			8 cm ³ 0,3-m. Glyoxylsäure 5 cm ³ 4,22% Uranylsulfat 10 cm ³ 0,2-m. HgCl ₂ 5 cm ³ Wasser	
	Osramlampe mg Hg ₂ Cl ₂	Sonne mg Hg ₂ Cl ₂	mg Hg ₂ Cl ₂ = 106 (1 - e ^{-0,425 t})	Sonne mg Hg ₂ Cl ₂	
0,3		14,0			
0,5		23,5		20,8	
0,75		38,8			
1	34,2	45,3	35,8	45,0	
1,5	51,8		53	67,7	
2		60,6	61	80,4	
2,5	63,5		69,5	93,3	
3				110	
3,5	71,3		82	123	
4				129	
4,5	91		89		
5				144	
5,5	91,4		95		
6				155	
7				162	
8	106		102		
10	110		104		

Der Glyoxalat-Versuch ist sowohl vor der Sonne als vor der Osram-Lampe durchgeführt. Zufällig war die Lichtstärke nahe gleich, so dass die Kurvenpunkte, vgl. Figur 4 (Kreuzpunkte und Kreispunkte), demselben Kurvenzug sich einordnen. Die Hemmungsformel ist ziemlich gut erfüllt. Die eingezeichnete Kurve ist nach den berechneten Werten, siehe Tabelle 5, gezogen.

Der Glyoxylsäure-Versuch vor der Sonne gibt im Gegensatz zum Verhalten der Glykolsäure, vgl. Figur 2, grössere Empfindlichkeit, als der Glyoxalat-Versuch. Die Anionen geniessen also keine durchgängige Vorzugstellung gegenüber den freien Säuren.

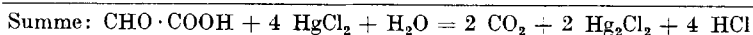
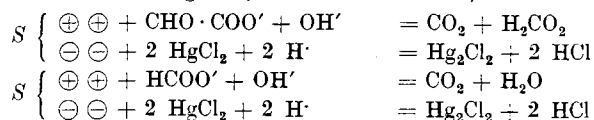
Sowohl in den Farbstoff-, wie in den Uranyl-Versuchen ist der Chemismus der Photolyse ein anderer, als nach der Analogie mit dem Verhalten der Glykolsäure zu erwarten war. Als anodisches Produkt findet man kein oder fast kein Kohlenoxyd, sondern so gut wie ausschliesslich Kohlendioxyd, wonach die Umsatzgleichung zu schreiben ist:



Die Analyse eines Ansatzes von 100 cm³ der in Tabelle 5, links, angegebenen Zusammensetzung ergab nach mehrstündiger Besonnung die Werte:

385 mg Hg₂Cl₂
32,5 mg CO₂ (stöchiometrisch: 36 mg).

Der Fehlbetrag an Kohlendioxyd kann nicht etwa Ameisensäure sein, da in der Lösung keine gefunden wurde. Immerhin ist durchaus damit zu rechnen, dass die Oxydation in zwei Stufen verläuft, entsprechend den Gleichungen (S = Sensibilator):



Es wurde in den Photolysaten auch Formaldehyd gesucht, jedoch nicht gefunden. Formaldehyd wäre ein Anzeichen für kathodische Reduktion der Glyoxylsäure zu Glykolsäure, die dann photolytisch weiter zerfiel unter Zurücklassung des Aldehydes.

Der folgende Versuch zeigt, dass eine derartige Verkettung nicht ganz ausgeschlossen ist.

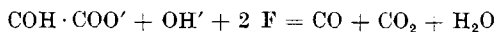
Es wird mit Ferrisalz als Sensibilator gearbeitet, welches rascher wirkt, als Uranylsalz. In fünf Gasbüretten wurde eingefüllt:

250 cm³ 1,6% Glyoxylsäure
150 cm³ 1-n. FeCl₃

Nach Besonnung während 8 Stunden waren 143 cm³ Gas gesammelt, die in drei Teilen analysiert wurden, mit dem Ergebnis (Mittelwerte):

94,0% CO₂
1,1% O₂
0,5% CO
0,7% CH₄
0,0% H₂
3,7% Rest (N₂)

Es zeigt sich, dass doch etwas Kohlenoxyd entsteht, dass also die (der Glykolsäure entsprechende) Oxydation nach



in einem gewissen Umfang stattfindet und nachweisbar ist.

Namentlich ist aber das Auftreten von Methan beachtenswert. Wir kennen Methan als Produkt der Photolyse des Uranylacetates¹⁾. Demnach würde Methan darauf hindeuten, dass die Glyoxylsäure zu einem gewissen Teil photolytisch zu Essigsäure reduziert wird, die nachfolgend ebenfalls photolytisch in Methan und Kohlensäure zerlegt wird.

Die Auffindung kathodischer Photolysenprodukte der Glyoxylsäure (und der Oxalsäure) hat uns mehrfach beschäftigt²⁾. Diese photolytischen Reduktionen wären zu erwarten als Seitenstücke zu den entsprechenden elektrolytischen Reduktionen. Sie beanspruchen besonderes Interesse im Hinblick auf den genetischen Zusammenhang,

¹⁾ Baur-Rebmann, Helv. 5, 221 (1922).

²⁾ Baur-Rebmann, a. a. O. — E. Baur, Z. physikal. Ch. 111, 315 (1924).

in dem die Pflanzensäuren stehen dürften¹⁾. Leider war die experimentelle Ausbeute nach dieser Richtung bis jetzt sehr dürftig.

5. Glykolsäure und Chlorophyll. — Wenn die Photolyse der Glykolsäure, die wir kennen gelernt haben, auch mit Chlorophyll in Gang gesetzt werden kann, so darf als erwiesen gelten, dass dieselbe im Lichtstoffwechsel der grünen Pflanze eine gewisse Rolle spielen werde.

Der Versuch entscheidet in positivem Sinne. Gebraucht wird ein Chlorophyll-Präparat von *Sandoz*-Basel mit einem Gehalt von 40% an reinem, nativem Chlorophyll *a* und *b*. Man bereitet²⁾ eine alkoholische Lösung von 2 g/L, versetzt dieselbe zu gleichen Teilen mit einer alkoholischen Lösung von Kolophonium von 20 g/L, lässt diese Lösung in eine wässrige Glykolat-Sublimat-Lösung einfließen, wobei eine klar durchsichtige und haltbare kolloide Chlorophyll-Kolophonium-Lösung entsteht, entlüftet sofort an der Wasserstrahlpumpe und belichtet luftfrei in Reagensgläsern vor der 1000 Watt Osramlampe. Nach der Belichtung wird vom Kalomel abfiltriert, der Farbstoff durch Tierkohle entzogen, und im wasserklaren Filtrat der Formaldehyd kolorimetrisch bestimmt.

Die folgende Tabelle 6 und Fig. 5 enthalten die Bestimmungen.

Tabelle 6.

5 cm³ 1-m. Natrium-glykolat
 5 cm³ 0,2-m. HgCl₂
 3 cm³ alkoholische Lösung von 1 g/L Chlorophyll ÷ 10 g/L Kolophonium
 15 cm³ Wasser
 Osramlampe

Zeit <i>t</i> Std.	CH ₂ O		Hg ₂ Cl ₂		mg Hg ₂ Cl ₂ = 37 (1 - e ^{-0,545 t})
	mg	Milli- mole	mg	Milli- mole	
0,5	0,35	0,012	6,6	0,014	8,8
1	0,75	0,025	12,7	0,027	15,4
1,5	1,05	0,035	17,4	0,037	20,5
2	1,30	0,043	23,1	0,049	24,0
3	1,95	0,065	31,8	0,067	29,6
4	2,10	0,070	35,2	0,075	32,8
5	2,10	0,070	36,3	0,077	34,6
6	2,20	0,073	37,0	0,078	35,5

Die Kurve auf Fig. 5 ist mit den nach der Hemmungsformel (1) berechneten Werten der Tabelle 6 gezogen. Wie man sieht, schmiegen sich die Messpunkte dem Kurvenzug, zwar nicht ganz, aber doch mit hinlänglicher Annäherung an, so dass an der Gesetzmässigkeit

¹⁾ E. Baur, Z. El. Ch. 37, 254 (1931).

²⁾ E. Baur, Helv. 18, 1157 (1935).

des Verlaufes und an der Übereinstimmung mit der Wirkungsweise der anderen Sensibilatoren nicht zu zweifeln ist. Auch die Umsatzgleichung ist die frühere ($1 \text{ CH}_2\text{O} : 1 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$).

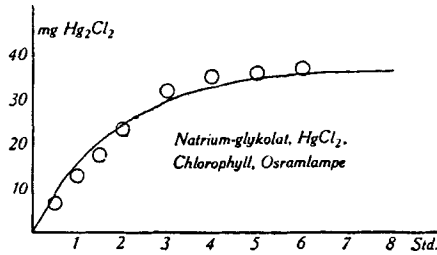


Fig. 5.

Während der Belichtungszeit bleibt das Chlorophyll grösstenteils erhalten; nur geringe Verfärbung ist zu beobachten.

Zusammenfassung.

1. Unter dem sensibilierenden Einfluss von Farbstoffen der Eosin-Gruppe, von Chlorophyll, Uranyl- und Ferrisalzen, findet im Sonnen- oder Glühlampenlicht eine photolytische Oxydation von Glykolsäure und Glyoxylsäure statt.

2. Die Glykolsäure liefert als anodische Produkte ausschliesslich Formaldehyd und Kohlendioxyd.

3. Als kathodische Depolarisatoren dienen dabei Mercurichlorid, Ferri-ion, Uranyl-ion und Sauerstoff.

4. Sauerstoff wirkt für sich allein nicht, wohl aber in Verbindung mit einer Spur Ferrosalz, welches als Sauerstoff-Überträger wirkt.

5. Die sensibilisierte Photolyse der Glyoxylsäure liefert fast ausschliesslich Kohlensäure.

6. In allen Fällen erreicht die Photolyse einen Stationärzustand, bedingt durch die hemmende Wirkung der gegenläufigen Reaktionen der Photolyseprodukte, meist in Übereinstimmung mit einer von *E. Baur* abgeleiteten Formel.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der Eidgen. Techn.
Hochschule. Februar 1936.