

nicht photochemisch empfindlich; somit fehlt bei ihnen die erste Voraussetzung zu einer photolytischen Wirkung auf sich selbst. Beim Eosin-G ist diese Vorbedingung zwar sicher erfüllt; es fehlt aber eine andere Bedingung. Da Gallocyanin, Eosin-G und der Azofarbstoff wasserlöslich sind, wurden die entsprechenden Versuche in rein wässriger Phase (ohne Kolophonium-Sol) durchgeführt. Eine Anfärbung des Kolophonium-Sols mit diesen Farbstoffen tritt nicht ein. Man muss nun schliessen, dass es zur Ingangsetzung der Formaldehyd-bildenden Photolyse notwendig ist, dass der sensibilatorische Farbstoff in nichtwässriger Phase vorliege, und wahrscheinlich auch, dass die Carboxylgruppe verestert sei.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine bestimmte Photolyse von Chlorophyll beschrieben, die dahin ausgelegt wird, dass die Carboxylgruppen des Chlorophylls zu Formaldehyd reduziert werden.

2. Für diese Photolyse ist die Mitwirkung von Redox-Mitteln notwendig. Die Redox-Mittel können organischer oder anorganischer Natur sein.

3. Es wird nachgewiesen, dass Eosin S denselben photolytischen Effekt hervorbringt, wie Chlorophyll.

Für die freundliche Überlassung wertvoller Präparate von Ruben, Quercetin und eines blauen Azofarbstoffes haben wir den Herren *Ch. Dufraisse*, *P. Karrer* und *E. Fierz* vielen Dank zu sagen.

Wegen Einzelheiten vergleiche man die Diss. (Zürich 1937) von *Hans Fricker*.

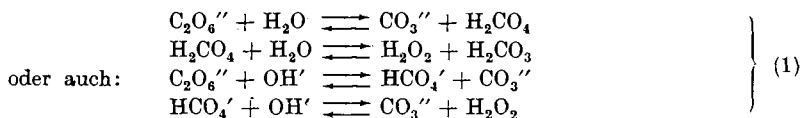
Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium der E. T. H.
März 1937.

54. Formaldehyd aus Percarbonat

von **Emil Baur**.

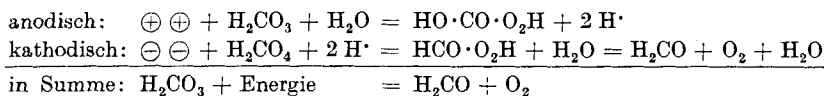
(19. III. 37.)

Wässrige Lösungen von Kaliumpercarbonat, dargestellt durch Elektrolyse nach *Constam* und *Hansen*¹⁾, unterliegen, mit oder ohne Ansäuern, den reversiblen Hydrolysen:



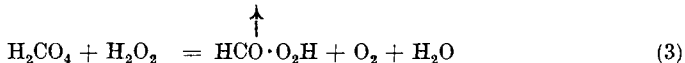
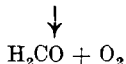
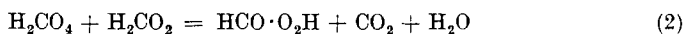
¹⁾ Z. El. Ch. 3, 137, 445 (1897).

Im Gang mannigfaltiger Bestrebungen zur Reduktion der Kohlensäure im Licht¹⁾ war die Frage aufgetreten, ob man nicht durch kathodische Reduktion der Perkohlensäure jene von *R. Willstätter* geforderte Perameisensäure gewinnen könnte, die spontan in $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ zerfallen müsste. Man bekäme dann durch Wechsel-
elektrolyse:



Der Versuch ist seinerzeit negativ ausgefallen. Wir haben ihn neuerdings mehrfach abgeändert (Silber-Kathode, Blei-Kathode, angesäuert, neutral, mit fertigem Percarbonat, oder mit anodisch frisch entstehendem usw.), aber auch vergeblich. Man fahndet natürlich auf Formaldehyd.

Es hätte nun sein können, dass an Stelle der kathodischen Einwirkung besser ein fertiges Reduktionsmittel zu verwenden wäre, entweder ein starkes (Reduktionspotential ϵ_h um 0,0 Volt) oder ein schwaches (Reduktionspotential ϵ_h um + 0,8 Volt). Aus bestimmten, leicht zu durchschauenden Gründen wählten wir als starkes Reduktionsmittel Ameisensäure (Reduktionspotential ϵ_h etwa - 0,1 Volt) und als schwaches Reduktionsmittel Wasserstoffperoxyd (Reduktionspotential ϵ_h etwa + 0,8 Volt²⁾). Die gewollten Umsetzungen lauten:



Bei dem hohen Oxydationspotential der Perkohlensäure (über + 1,8 Volt) muss auch die Umsetzung (3) energetisch möglich sein.

Indessen war das Versuchsergebnis wieder negativ. Für die Reaktion (3) ist dieser Ausfall im Verhalten des Percarbonats schon eingeschlossen, da ja in dessen Lösungen immer Hydroperoxyd vorhanden ist und doch in denselben von selbst kein Formaldehyd entsteht.

Hier erinnerten wir uns eines Versuches von *Thunberg*³⁾, welcher basisches Bleicarbonat mit Hydroperoxyd destillierte und im Destillat Formaldehyd nachweisen konnte. *Thunberg's* Versuch konnte dahin verstanden werden, dass zunächst Percarbonat entstände — Umkehrung der Hydrolysen nach (1) — und dieses dann nach (3)

¹⁾ *E. Baur*, Z. physikal. Ch. **131**, 143 (1927).

²⁾ Vgl. Messungen elektromotorischer Kräfte, Abh. d. deutschen Bunsenges. Nr. 8 (1915), S. 55.

³⁾ Z. physikal. Ch. **106**, 305 (1923).

reagiert habe. Vielleicht war die höhere Temperatur der Destillation eine nötige Bedingung.

Indessen bekamen wir beim Destillieren von Percarbonat (neutral oder angesäuert) weder für sich, noch mit Ameisensäure nach (2), noch mit 6% Hydroperoxyd nach (3) einen positiven Ausschlag. Die Temperatur ist es also nicht oder nicht allein.

Das Verhalten änderte sich aber, als wir die Destillation der Perkohlensäure, entweder für sich, oder nach Zusatz von Hydroperoxyd, in Gegenwart von Bleidioxyd vornahmen. Dann wird die Prüfung auf Formaldehyd positiv.

Entsprechend ausgeführt geht auch der *Thunberg*-Versuch besser, wenn nämlich Kaliumcarbonat mit Bleidioxyd und Hydroperoxyd zusammen destilliert wird, wogegen der Ausfall negativ ist, wenn nur mit Bleidioxyd oder nur mit Hydroperoxyd destilliert wird. Unter allen Umständen ist aber Destillation nötig. Bei Raumtemperatur bekommt man nichts.

Wir erhalten folgende Tabelle:

Operation	Zusatz	Serie a K ₂ CO ₃	Serie b K ₂ C ₂ O ₆ neutral oder sauer	Versuchs- Nummer
Destillation	Null	○	○	1
	PbO ₂	○	+	2
	H ₂ O ₂	○	○	3
	PbO ₂ + H ₂ O ₂	+		4
	H ₂ CO ₂		○	5
Kathodische Reduktion			○	6

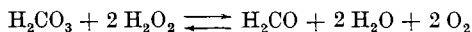
Versuch 4a ist ein verbesserter *Thunberg*-Versuch. 0,3 mg CH₂O im Destillat. Im *Thunberg*-Versuch selbst erhalten wir 0,1 mg CH₂O im Destillat. — Versuch 2b liefert 0,3 mg CH₂O im Destillat. — Versuch 3b ist mit Versuch 1b fast identisch, da in diesem durch die Percarbonat-Hydrolyse bereits H₂O₂ anwesend ist. Entscheidend ist Versuch 2b. — In Versuch 3a und 4a ist Anwesenheit von Percarbonat anzunehmen durch Umkehrung der Percarbonat-Hydrolyse.

Man nimmt 5 g Percarbonat (75% Gehalt) oder 5 g Kaliumcarbonat in 100 cm³ Wasser, dazu 5 g PbO₂, lässt 6-proz. H₂O₂ zutropfen (variable Menge), und destilliert 50 cm³ über. Die Dosierung des Formaldehyds geschieht kolorimetrisch mit Fuchsin-schwefeliger Säure. Bei Gegenwart von H₂O₂ kommt die Färbung nicht. Man muss dieses vorgängig zerstören, was mit tropfenweisem Zusatz von Permanganat (schwefelsauer) geschehen kann. Probeversuche zeigten, dass in den in Betracht kommenden Zeiten und Verdünnungen Formaldehyd von KMnO₄ und H₂O₂ kaum angegriffen wird. — Bei Gegenwart von Formiaten gibt die fuchsin-schwefelige Säure eine ziegelrote Färbung. Sie wird vermieden, oder stark abgeschwächt, durch einige Tropfen konz. Salzsäure.

Die *Thunberg*-Reaktion hat man auf eingeschleppte Fremdstoffe zurückführen wollen¹⁾, da es unverständlich schien, wie Carbonation durch Hydroperoxyd zuerst zu Formiation und dieses in zweiter Reaktionsstufe zum zweitenmal durch Hydroperoxyd zu Formaldehyd reduziert werden könne, da beide Umsetzungen je etwa mit 0,8 Volt endo-energetisch sind.

Die Sache bekommt aber ein etwas anderes Gesicht, wenn durch Umkehrung der Hydrolyse nach (1) zunächst Percarbonat entsteht und dieses nach (3) durch H_2O_2 reduziert wird.

Der Brutto-Umsatz:

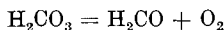


ist zwar noch ebenso stark endo-energetisch. (Der Verbrennungsenergie von $\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$ im Betrag von etwa $4 \times 1,2$ Volt steht die Zerfallsenergie von $2 \text{H}_2\text{O}_2$ in $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ mit nur $2 \times 0,6$ Volt gegenüber. Das Oxydationspotential des H_2O_2 wird mit +1,8 Volt in Rechnung gestellt²⁾.) Man kann jedoch nichts dagegen einwenden, dass die Gleichgewichtslage für die analytische Erfassung gerade noch günstig genug liege, wenn durch die Destillation das Gleichgewicht nach rechts verschoben wird. Dies scheint — gemäss Massenwirkungsgesetz — der Grund zu sein, weshalb man destillieren muss, um analytisch fassbare Mengen Formaldehyd zu bekommen.

Der Einwand der Einschleppung gegen den *Thunberg*-Versuch könnte übrigens, selbst wenn er ganz oder teilweise berechtigt wäre, nicht erhoben werden gegen die Verbesserung des *Thunberg*-Versuches, welcher hier durchgeführt worden ist.

Was die Funktion des Bleidioxides anlangt, so kann dieselbe nur allgemein als katalytische angesprochen werden. Denn energetisch wird nichts verbessert. Bleidioxid steht für „Katalase“.

Wichtig an dem gewonnenen Einblick ist der Nachweis, dass es möglich ist, bei Zufuhr der nötigen Energie die Umwandlung



auf dem Umweg über die Perkohlensäure experimentell zu verwirklichen.

Präparationen und Analysen sind von den Kandidaten *G. C. W. van Olphen* und *G. Weitnauer* ausgeführt worden.

Zürich, Physikal.-chemisches Laboratorium der E. T. H.
März 1937.

¹⁾ *H. Wieland*, A. 436, 243 (1924). — *A. Bach* und *M. Monosson*, B. 57, 735 (1924).

²⁾ Abh. d. deutschen Bunsenges. Nr. 8 (1915), S. 57.