

Über Kondensationen durch ultraviolettes Licht

von

Richard Pribram und Adolf Franke.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Februar 1912.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹ haben wir darauf hingewiesen, daß Formaldehyd in wässriger Lösung auch bei vollkommenem Ausschluß von Katalysatoren durch die mit Hilfe der Strahlen einer Quarzquecksilberlampe herbeigeführte Energiezufuhr Kondensationen erfährt. Auf Grund einiger, zunächst qualitativer Versuche haben wir in der erwähnten Mitteilung die Vermutung ausgesprochen, daß bei diesem Kondensationsvorgang in erster Linie Glykolaldehyd entstehe.

Wir sind nunmehr in der Lage, die Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme vorzulegen. Bevor wir auf die Darlegung unserer Versuche eingehen, halten wir es für angezeigt, kurz einiger Arbeiten zu gedenken, welche von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehen, wie diejenigen waren, welche uns bei der Inangriffnahme unserer Studien leiteten.

M. Berthelot hat bekanntlich das CO als die Kohlenstoffquelle für die organischen Substanzen in der lebenden Pflanze bezeichnet und auf die Wechselwirkung von CO und H₂ die Bildung von Formaldehyd zurückgeführt; Formaldehyd kann dann durch weitere Kondensation Stärke und Zucker bilden.

An diese Angaben anknüpfend, hat dann Adolf Baeyer² die Vermutung ausgesprochen, daß Kohlensäure unter dem

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., 44, 1035 (1911).

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 3, 66 (1870).

Einfluß des Sonnenlichtes zu Formaldehyd reduziert werden kann, und nach seiner Auffassung wäre derselbe als das erste Assimilationsprodukt in den Pflanzen anzusehen.

Damit war die Möglichkeit angedeutet, die bei der Bildung der Kohlehydrate sich abspielenden Prozesse durch den Laboratoriumsversuch zu verfolgen, und mannigfach sind denn auch die Versuche gewesen, vom CO_2 , beziehungsweise CO unter Ausschluß der Mitwirkung von Chlorophyll, nur durch Energiezufuhr zu höheren Kondensationsprodukten zu gelangen. Die Arbeitsweise bei allen diesen Studien unterscheidet sich nicht unwesentlich von der von uns befolgten; dennoch sollen wenigstens einzelne dieser Arbeiten hier kurz erwähnt werden, soweit sie unsere Ergebnisse einigermaßen tangieren.

Da sei denn zunächst auf die Versuche von Walther Loeb¹ hingewiesen, welche u. a. dahin zielen, mit Hilfe der stillen Entladung eine Zuckersynthese herbeizuführen.

Drei Energieformen sind es, die bei dieser Entladung auftreten und in chemische Energie übergehen: die elektrische, die strahlende und die thermische Energie. Letzterer legt Loeb wenig Bedeutung bei, da die Temperatur bei seinen Versuchen nie über 35 bis 40° stieg, und auch die mit der stillen Entladung in Zusammenhang stehende ultraviolette Strahlung erachtet er als nicht maßgebend, da die Benutzung eines, aus für diese Strahlen durchlässigem Uviolglas hergestellten Apparates keine besseren Ausbeuten lieferte. Zu erwähnen ist das wichtige Ergebnis der Reduktion von Kohlensäure zu Formaldehyd; CO , H_2O und H_2 lieferten als Hauptprodukte Ameisensäure und Formaldehyd. Außer der reichlichen Bildung des letzteren ließ sich in dieser Kombination auch das Vorhandensein von Glykolaldehyd² nachweisen.

Es soll noch bemerkt werden, daß Loeb die Umkehrbarkeit des Vorganges der Formaldehydbildung dadurch feststellte,

¹ Zeitschr. f. Elektrochem., 11, 745 (1905), und 12, 283 (1906).

² Auch S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch (*Über chemische Synthese mittels der dunklen elektrischen Entladung*, Berichte der Deutschen chem. Ges., 38, 135 [1897]) vermuten das Entstehen von Glykolaldehyd, ohne jedoch das Auftreten desselben konstatiert zu haben.

daß er Formaldehyddampf mit Wasserdampf der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung aussetzte, wobei der Hauptmenge nach H_2 und CO_2 neben wenig CO und CH_4 als Spaltungsprodukte erhalten wurden.

Auf die übrigen interessanten und wertvollen Versuchsergebnisse, die Loeb teils allein, teils gemeinsam mit Pulvermacher in den letzten Jahren zumeist in der Biochemischen Zeitschrift veröffentlicht hat, glauben wir nicht eingehen zu sollen, da sie von der hier zu behandelnden Frage zu weit ab liegen.

Eine ganze Reihe von Abhandlungen über die Wirkung der Strahlen einer Quarzquecksilberlampe ist von Daniel Berthelot und Henri Gaudechon¹ veröffentlicht worden. Die beiden Forscher sind der Ansicht, daß der photochemische Mechanismus mehr als andere Methoden den Vorgängen in der Natur entspricht, und beschreiben zunächst jene Erscheinungen, die sich bei der Behandlung von Gasen mit ultravioletten Strahlen vollziehen. $CO+O$ gibt CO_2 , CO und H_2 vereinigen sich zu Formaldehyd, der sich dabei polymerisiert. Umgekehrt wird CH_2O in $CO + H_2$ zersetzt. Ist die Einwirkung von Wärmeentwicklung begleitet, so entsteht bei dieser Zersetzung außerdem etwas CO_2 und CH_4 . Im übrigen haben die beiden Forscher vornehmlich den Zersetzungen ihre Aufmerksamkeit zugewendet, die bei der Einwirkung ultravioletten Lichtes auf gasförmige, flüssige und feste Körper sowie auch Lösungen stattfinden, und heben hervor, daß die Körper der Fettreihe ausnahmslos unter Gasentwicklung Zersetzung erleiden, während sich bei aromatischen Verbindungen (mit Ausnahme einzelner Fälle von Polymerisation und Isomerisation bei Kohlenwasserstoffen) keinerlei Wirkung, weder Photolyse unter Gasentwicklung noch sonstige Veränderung beobachten ließ.

Auch J. Stoklasa und W. Zdobnický² haben die Wirkung ultravioletter Strahlen studiert und erörtern die von ihnen

¹ *Compt. rend.*, 150, 1169, 1327, 1517, 1690; 151, 395, 478, 1349; 152, 262, 383, 522.

² *Monatshefte f. Chemie*, 32, 53 (1911).

beobachtete Bildung von Formaldehyd aus $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. Was die von ihnen erwähnten Kondensationen anlangt, so läßt sich nach ihrer Versuchsanordnung nicht entscheiden, inwieweit dabei die Wirkung von Katalysatoren in Betracht kommt. Sie benutzen als Versuchsgefäß eine Schale aus vernickeltem Kupferblech, die mit destilliertem Wasser gefüllt ist und auf deren Boden sich Dewarda'sche Legierung befindet, zu der 7% Kaliumhydroxydlösung kontinuierlich zutropfte. Mit Hilfe eines Spiralrohres aus Blei wurde CO_2 durch das Wasser durchgeblasen. Daß Alkalien die Umwandlung von Formaldehyd in Zuckerarten auch ohne Belichtung bewirken können, ist bekannt und Walther Loeb¹ hat das erst kürzlich gelegentlich einer Kritik der Versuche von Stoklasa und Zdobnicky wieder hervorgehoben. Aber auch die Gegenwart von Blei ist nicht gleichgültig.

Wie The Svedberg² gefunden hat und wir bestätigen konnten, werden verschiedene Metalle (Kupfer, Zinn, Blei etc.), wenn sie mit Wasser und auch anderen Dispersionsmitteln den Strahlen einer Quarzquecksilberlampe ausgesetzt werden, kolloidal gelöst. Besonders kräftige Zerstäubung zeigt Blei und wir haben uns überzeugt, daß dasselbe, auch in ganz groben Stücken in das Wasser gelegt, unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen sehr rasch in Lösung geht, wobei kolloides Hydroxyd entsteht. Nun haben Loeb und Pulvermacher gezeigt, daß Bleihydroxyd leicht Kondensation von Formaldehyd herbeiführt, und aus älteren Versuchen von O. Loew³ geht hervor, daß granuliertes Blei auch in ganz verdünnten wässrigen Formaldehydlösungen (0·5%) beim Erwärmen auf dem Wasserbade Zuckerbildung veranlaßt. Wie wenig Blei hierzu nötig ist, ergeben die Beobachtungen von O. Loew, dessen Lösungen mit Schwefelsäure keine Fällung, mit Schwefelwasserstoff nur äußerst schwache Reaktion zeigten. Was nun mit granuliertem Blei bei Wasserbadtemperatur geschieht, wird sich mit kolloidal gelöstem Blei wohl auch bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen können.

¹ Biochem. Zeitschr., 31, 358 (1911).

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 42, 4375 (1911).

³ Berichte der Deutschen chem. Ges., 21, 271 (1888).

Gerade diese Erfahrungen waren ja der Grund, warum wir bei unseren Kondensationsversuchen die Gegenwart irgendwelcher fremder Substanzen, welche katalytisch wirken könnten, vollkommen ausgeschlossen haben, denn nur in diesem Falle wird man berechtigt sein, die beobachteten Veränderungen eines den ultravioletten Strahlen ausgesetzten Körpers auf die Wirkung der zugeführten strahlenden Energie zurückzuführen.

Noch möchten wir eine hübsche Zusammenstellung der vorliegenden Literatur erwähnen, die unter dem Titel: »Das Licht als Energiequelle« von Kurt Gebhard¹ veröffentlicht wurde. Verfasser gelangt da auf Grund genauer Durchsicht des experimentellen Materials zu der Auffassung, »daß für die organische Photosynthese hauptsächlich die langwelligen Strahlen in Betracht kommen, während den kurzwelligen Strahlen in besonders hohem Maße zerstörende Fähigkeiten innewohnen«.

Wenn wir die von den verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate überblicken, so scheint es uns, als wäre die Frage der Bildung des Formaldehyds genügend aufgeheilt. Dagegen ist der Vorgang des weiteren Aufbaues, der in der Bildung von Stärke und Zucker seine Krönung zu suchen hat, noch durchaus nicht in einwandfreier Weise sichergestellt.

Vorliegende Untersuchungen wurden in der Absicht unternommen, zur Klärung dieser Frage beizutragen. Unser Hauptbestreben war dabei, alles tunlichst zu vermeiden, was zu Fehlschlüssen Veranlassung geben könnte.

In unserer vorläufigen Mitteilung haben wir bereits erwähnt, daß die Belichtungsversuche durchwegs in Quarzgefäßen vorgenommen wurden und als Strahlenquelle eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus (220 Volt und $3\frac{1}{2}$ Ampere) diente.

Die Quarzkolben, in welchen sich die Formaldehydlösung befand, waren mit Glasstopfen lose verschlossen, doch wurden später auch Versuche bei vollkommenem Luftabschluß vorgenommen. Die Entfernung von der senkrecht stehenden Lampe betrug anfangs 2 cm. Da wir aber bemerkten, daß sich der

¹ Chemiker-Zeitung Cöthen, 35, 273 (1911).

Kolbeninhalt bei dieser geringen Entfernung allmählich bis auf 80° erwärmte, wählten wir für die ersten Versuche eine Entfernung von 5 cm und erreichten dadurch, daß auch bei viele Stunden fortgesetzter Bestrahlung die Temperatur nie über 40° stieg. Es soll aber an dieser Stelle betont werden, daß wir eine derartige Wärmestrahlung nur bei der ersten in Benutzung gezogenen Lampe bemerken konnten. Bei den weiteren Experimenten verwendeten wir eine andere Lampe von Heraeus von gleicher Spannung und Stromstärke (220 Volt und $3\frac{1}{2}\text{ Amp.}$) und bei dieser, die sich auch sonst in jeder Beziehung tadellos erwies, war es möglich, die Quarzgefäße sogar bis auf 5 mm zu nähern, ohne daß auch bei anhaltender Bestrahlung die Flüssigkeit sich höher als 40° erwärmte. Die zu den ersten Versuchen verwendete Formaldehydlösung wurde aus käuflichem Formalin durch Destillation gewonnen, und zwar in der Art, daß wir zunächst so lange abdestillierten, bis der Rückstand im Kolben sich trübte und beim Abkühlen zu einer weißen Masse erstarrte.

Diese weiße, aus Polymeren des Aldehyds bestehende Masse wurde mit warmem destilliertem Wasser versetzt und aus dem Ölbade destilliert, wobei das Thermometer bis auf 102° stieg. Die bei dieser Destillation erhaltene Formaldehydlösung enthielt 38% Formaldehyd und sehr geringe Mengen von Säure.

10 cm^3 derselben verbrauchten $0\cdot7\text{ cm}^3\frac{1}{10}$ normale Natronlauge zur Neutralisation, entsprechend $0\cdot0034\%$ Ameisensäure. Diese Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung auch nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches nicht. Wurde die Formaldehydlösung aber den Strahlen der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt, so ließ sich schon nach kurzer Zeit (etwa 26 Minuten) die Bildung einer Substanz feststellen, welche Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich reduzierte. Länger andauernde Belichtung bewirkte eine Zunahme der Menge dieser reduzierenden Substanz, eine Zunahme, die aber nach ungefähr 20stündiger Belichtung so ziemlich ihr Maximum erreicht hatte, was aus folgenden Bestimmungen hervorgeht:

3 cm^3 einer Formaldehydlösung, welche 20 Stunden lang den Strahlen der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt war, wurden

mit 50 cm^3 frisch bereiteter Fehling'scher Lösung versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene Cu_2O auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, durch Glühen in CuO übergeführt und gewogen.

Die erhaltene Menge CuO betrug 0·109 g.

Eine zweite Bestimmung wurde nach 142 Stunden andauernder Belichtung in ganz gleicher Weise vorgenommen und dabei 0·130 g. CuO gefunden.

Wir haben uns weiter überzeugt, daß auch nach der während 142 Stunden fortgesetzten Einwirkung der ultravioletten Strahlen in der Lösung noch immer sehr reichliche Mengen von Formaldehyd vorhanden waren. Der Stillstand in der Wirkung läßt sich nun auf verschiedene Weise erklären:

Es ist wahrscheinlich, daß in wässrigen Formaldehydlösungen ein Gleichgewicht zwischen dem einfachen und den polymeren Formaldehyden herrscht. Das ergibt sich nach Auerbach¹ durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die durch kryoskopische Bestimmung ermittelte Abhängigkeit des Molekulargewichtes des Formaldehyds in seinen wässrigen Lösungen von der Konzentration. Dieses Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekelarten in der wässrigen Lösung ist reversibel. Mit steigender Temperatur verschiebt es sich etwas zugunsten der einfachen Molekeln.

Man könnte sich nun vorstellen, daß nur jener Teil der Kondensation unterliegt, welcher in der monomeren Form vorhanden ist. Allerdings würde in dem Maße, als die Kondensation fortschreitet, das erwähnte Gleichgewicht gestört und, um dasselbe wieder herzustellen, müßte eine Umbildung der polymeren Formen in die einfache, eine Depolimerisation, erfolgen und die Kondensation könnte erst dann eine Grenze finden, wenn allmählich aller Formaldehyd aufgebraucht ist. Das aber steht mit den früher angeführten Beobachtungen nicht im Einklang.

Eine zweite Möglichkeit ist die, daß der ganze Prozeß umkehrbar ist; in diesem Falle würden Kondensation und

¹ Studien über Formaldehyd. Berlin, Jul. Springer's Verl. 1905. Separatdruck aus den Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes, 22, Heft 3.

Spaltung parallel laufen und durch Erreichung eines Gleichgewichtszustandes eine Vermehrung der Ausbeute an Kondensationsprodukten gehemmt sein. In der Tat haben wir bei geänderter Versuchsanordnung feststellen können, daß neben Kondensation bei der Belichtung, allerdings in geringem Grade, auch Zersetzungserscheinungen auftreten, ähnlich jenen, welche Walther Loeb bei der Wirkung stiller Entladung und ferner Berthelot und Gaudechon bei ihren Versuchen beobachten konnten.

Wir haben diesen Vorgang quantitativ verfolgt, allein die Menge der erhaltenen gasförmigen Zersetzungsprodukte war doch zu gering, als daß ihre Bildung hinreichen würde, eine befriedigende Beantwortung der aufgeworfenen Frage zu bieten. Immerhin sollen unsere darauf bezüglichen Versuche später noch eingehendere Erörterung finden.

Noch eine Möglichkeit wäre ins Auge zu fassen, nämlich die, daß die Ursache des Stillstehens der Reaktion in einer allmählichen Abnahme der Wirksamkeit der Lampe zu suchen ist. In dieser Beziehung liegen sehr widersprechende Angaben vor. So haben Jules Courmont und Ch. Nogier¹ eine Abnahme der Wirkung bei hoher Temperatur beobachtet und führen dieselbe auf Veränderung der Innenwand der Quarzröhre durch Bildung eines Belages von Quecksilbersilikat oder auf Änderung des gasförmigen Mediums zurück. Sie geben an, daß man diese Abnahme durch Kühlung der Lampen vermeiden kann.

Bordier² findet, daß mit der Zeit namentlich die Emission ultravioletter Strahlen geringer wird, und auch Gustav Le Bon³ hat das Nachlassen der Leistungsfähigkeit der Lampen besprochen, während Ch. Fabry und H. Buisson⁴ bei einer A. E. G.-Lampe auch nach 600stündigem Betriebe keine Veränderung bemerkten und Viktor Henri⁵ nachwies, daß die

¹ C. r., 152, 1746 (1911).

² Archiv d'électr. med., 1910, 396.

³ C. r., 153, 49 (1911).

⁴ C. r., 153, 93.

⁵ C. r., 153, 265.

Intensität der ultravioletten Strahlung von der Temperatur abhängt und durch Kühlung der Leuchtröhre 14 mal schwächer wird. Wir haben bei unseren Versuchen im Laufe der Zeit drei Lampen von Heraeus benutzt, aber bisher nur bei einer eine Abschwächung der Wirkung, und zwar nicht in bezug auf die Leuchtkraft, wohl aber in bezug auf die Aussendung ultravioletter Strahlen beobachtet. Bei dieser Lampe, die eine ungewöhnliche Wärmestrahlung aufwies, konnten wir nach wochenlanger Benutzung die Bildung eines äußerst schwachen grauen Belages an der Innenwand der Leuchtröhre bemerken, während an der Anode eine etwas stärkere bräunliche Schichtung auftrat; die beiden anderen Lampen blieben auch nach sehr anhaltender Benutzung tadellos und wir gelangten dadurch zu der Vermutung, daß die Abnahme der Wirksamkeit der einen Lampe durch ein zufälliges Schadhafwerden derselben bedingt wurde.

Bevor wir die bei der Belichtung erhaltenen Produkte näher untersuchten, war es uns von Interesse festzustellen, ob unsere Voraussetzung, daß es sich dabei vornehmlich um eine Wirkung kurzweiliger Strahlen handle, gerechtfertigt sei. Versuche mit Lehmann - Lichtfiltern¹ gaben insofern keine befriedigenden Resultate, als die Intensität der Strahlung zu sehr herabgedrückt wurde. Wir haben deshalb Parallelversuche in der Weise vorgenommen, daß wir gleiche Mengen wässriger Formaldehydlösung von gleicher Konzentration in Quarzkölbchen in dem einen Falle direkt, in einem zweiten Versuche unter Zwischenschaltung einer zirka 1 *cm* starken Schicht von Chininsulfatlösung der Einwirkung der Strahlen einer Quarzquecksilberlampe aussetzten. Eine solche Lösung absorbiert bekanntlich alles ultraviolette Licht, während die sichtbaren Strahlen nahezu ungeschwächt durchgelassen werden. In einem Vorversuche hatten wir uns überzeugt, daß zur Erzielung dieses Resultates eine Chininsulfatlösung von mäßiger Konzentration in einer 1 *cm* dicken Schicht vollkommen hinreichend sei und wir konnten konstatieren, daß

¹ Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft, 12. Jahrg., Nr. 21.

bei direkter Bestrahlung schon nach zirka 20 Minuten die Bildung des erwähnten Kondensationsproduktes von starkem Reduktionsvermögen erfolgt war, während die durch die Chininsulfatlösung vor der Wirkung kurzweiliger Strahlen geschützte, sonst aber voll belichtete Formaldehydlösung auch nach 13stündiger Bestrahlung auf Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach längerem Stehen keine Wirkung übte.

Wenn wir damit auch nicht sagen wollen, daß die sichtbaren Strahlen absolut keine Wirkung üben, so glauben wir doch, nach dem Ergebnisse dieses Versuches berechtigt zu sein auszusprechen, daß mindestens die innerhalb der erwähnten Zeit beobachtete Bildung von Kondensationsprodukten vorzugsweise auf die Wirkung ultraviolettten Lichtes zurückzuführen ist.

In folgendem soll nun erläutert werden, in welcher Weise der Nachweis, daß sich aus Formaldehyd unter dem Einflusse kurzweiliger Strahlen Kondensationsprodukte bilden, erbracht wurde.

40 cm^3 der direkt belichteten wässerigen Formaldehydlösung, welche starkes Reduktionsvermögen aufwies, dampften wir in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein. Es hinterblieb eine weiße Masse, die nach Zusatz neuer Wassermengen allmählich in Lösung ging, was durch Zerkleinern des weißen Rückstandes und Umrühren beschleunigt werden konnte. Nun wurde wieder eingedampft und dieses abwechselnde Lösen des Rückstandes und Wiedereindampfen so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Formaldehyd vollkommen verschwunden war.

Es hinterblieb dann ein sauer reagierender, schwach gelblich gefärbter Sirup, der beim Erwärmen deutlichen Karamelgeruch zeigte.

Eine Kontrollprobe mit nicht belichteter Formaldehydlösung, die der gleichen Behandlung unterzogen wurde, hinterließ keine Spur eines Rückstandes.

Eine andere Partie der belichteten Formaldehydlösung unterwarfen wir im Wasserbade der Destillation im Vakuum, wobei die Temperatur des Wassers allmählich bis zum Sieden

gesteigert wurde, und setzten die Destillation so lange fort, bis sich der Kolbeninhalt trübte. Nach dem Abkühlen erstarrte derselbe dann zu einer weißen Masse, welche in Wasser gelöst und so lange unter immer erneutem Wasserzusatz im Vakuum destilliert wurde, bis der Destillationsrückstand keinen Geruch nach Formaldehyd mehr aufwies.

Das Destillat, vorwiegend aus Wasser und Formaldehyd bestehend, enthielt außerdem auch jene Substanz, welche durch ihr kräftiges Reduktionsvermögen ausgezeichnet ist und schon in der Kälte aus Fehling'scher Lösung sofort reichliche Abscheidung von Kupferoxydul bewirkte.

Unbelichtete Formaldehydlösung gab bei der in gleicher Weise vorgenommenen Vakuumdestillation ein Destillat, welches aus Fehling'scher Lösung auch nach 10 Stunden langem Stehen keine Spur von Cu_2O ausschied.

Die Tatsache, daß die bei der Belichtung entstehende reduzierende Substanz in das Destillat übergeht, steht mit unserer Vermutung, daß es sich um Glykolaldehyd handle, in Übereinstimmung und, wie aus unserer vorläufigen Mitteilung hervorgeht, gelang auch die Herstellung eines Osazons und ferner mit *p*-Nitrophenylhydrazin die Gewinnung der roten Krystalle, welche Neuberg¹ zur Identifizierung des Glykolaldehyds empfohlen hat. In dem vorliegenden Falle schien uns indes der positive Ausfall dieser Reaktionen nicht genügend beweisend, da die Gegenwart von Formaldehyd zur Bildung eines Osazons leicht Veranlassung geben kann. Diesen vollständig zu entfernen, ohne daß dabei etwa vorhandener Glykolaldehyd verändert wird, ist nicht möglich, denn derselbe geht bei der Vakuumdestillation gemeinsam mit Formaldehyd in das Destillat über und der Rückstand enthält wohl wesentlich nur höhere Kondensationsprodukte.

Zwei Wege standen uns offen, um ungeachtet der Anwesenheit von Formaldehyd zu einem einwandfreien Nachweis etwa vorhandenen Glykolaldehyds zu gelangen: Oxydation mit Bromwasser, wie dies Fischer und Landsteiner² vor-

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., 33, 3107 (1900).

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 25, 2552.

geschlagen haben, wobei der Aldehyd in Glykolsäure übergeführt wird und dann das entgegengesetzte Verfahren der Reduktion des Aldehyds zu Glykol. Wir haben beide Methoden versucht, schließlich aber doch trotz mancher Unbequemlichkeit die Reduktion vorgezogen und als Reduktionsmittel Aluminiumamalgam gewählt, weil uns daran lag, in vollkommen neutraler Lösung zu arbeiten.

Eine Partie Formaldehydlösung wurde 436 Stunden den Strahlen einer Quarzquecksilberlampe ausgesetzt. Nach dieser lange andauernden Belichtung war die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt und reagierte stark sauer.

10 cm^3 belichtete Lösung verbrauchten $92 \cdot 6^{1/10}$ normale Natronlauge zur Neutralisation.

100 cm^3 dieser Lösung wurden mit Wasser auf 1000 cm^3 verdünnt und zunächst 20 g und nach dem Stehen über Nacht noch weitere 50 g Aluminiumamalgam zugefügt. Die Reaktion vollzog sich langsam und war erst nach mehreren Tagen vollendet; dabei hatte sich das gebildete Aluminiumhydroxyd in schleimiger Form ausgeschieden und der ganze Kolbeninhalt erstarrte zu einer Gallerte. Die Filtration dieser Gallerte bot unüberwindliche Schwierigkeiten, wir waren daher genötigt, die gesamte Reaktionsmasse auf dem Wasserbade bei ungefähr 60° unter häufigem Umrühren so lange einzudampfen, bis sie sich zu ziemlich trockenen Brocken zusammenballte, worauf dieselbe in der Wärme mit vorher sorgfältig gereinigtem Aceton extrahiert wurde. Die erhaltene Lösung konnte nun leicht filtriert und der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterworfen werden. Nachdem auf diese Weise das Lösungsmittel abgetrennt war, hinterblieb im Destillierkolben eine klare, ziemlich farblose Lösung, welche noch Wasser enthielt; Fehling'sche Lösung wurde von derselben in der Kälte nicht reduziert. Durch Destillation im Vakuum bei ungefähr 50° konnte das Wasser entfernt werden und es hinterblieb eine honiggelbe Flüssigkeit von dicklicher Konsistenz.

Bei der Destillation im Vakuum ging zuerst noch etwas Wasser über, dann stieg die Temperatur rasch auf 110° und es destillierte eine farblose dickliche Flüssigkeit (ungefähr 3 g) während im Destillationskolben ein zähflüssiger dunkler Rück-

stand hinterblieb, der jedoch bei 200° nahezu vollkommen überdestilliert werden konnte.

Die Fraktion, die bei 110° übergang, zeigte deutlich saure Reaktion, sie wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert und neuerlich im Vakuum destilliert, wobei ungefähr die Hälfte wieder bei 110° übergang, während dunkel gefärbte Produkte im Kolben zurückblieben.

Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck ging die gesamte Menge zwischen 190 und 197° über, wurde hierauf der fraktionierten Destillation unterworfen und der zwischen 195 und 198° übergehende Teil zur Analyse verwendet. Es war eine ölige, farblose Flüssigkeit von süßem Geschmack, die sich in Wasser in allen Verhältnissen löste.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0·1116 g Substanz gaben 0·0954 g Wasser und 0·1571 g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_6O_2$
C	38·39	38·68
H	9·48	9·75

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach Bleier und Kohn¹ vorgenommen, ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_6O_2$
70·2	62

Nach diesen Ergebnissen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die untersuchte Substanz Äthylenglykol war. Die Bildung desselben bei der vorgenommenen Reduktion bietet, zusammengehalten mit allen anderen Reaktionen, nunmehr genügende Anhaltspunkte für die Annahme, daß aus dem Formaldehyd bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Glykolaldehyd gebildet wurde.

Außer der als Äthylenglykol erkannten Fraktion hatten wir, wie bereits erwähnt, bei der Destillation das Vorhandensein

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 505 und 909 (1899).

höher siedender Produkte konstatieren können, die unter gewöhnlichem Druck zwischen 220 und 260° überdestillierten, wobei eine farblose, ziemlich zähe, ölige, süß und zugleich kratzend schmeckende Flüssigkeit erhalten wurde, die sich in Wasser leicht löste. Es ist nicht unmöglich, daß ein höheres Polymer, etwa Diäthylenglykol, vorlag, doch möchten wir mit einer bestimmten Äußerung über die Beschaffenheit dieser Substanz zurückhalten, bis die genauere Untersuchung abgeschlossen ist.

Kontrollversuche mit unbelichteter Formaldehydlösung.

Selbstverständlich haben wir zur Kontrolle der im vorhergehenden beschriebenen Untersuchungen auch das Verhalten von nicht belichteter Formaldehydlösung bei der Behandlung mit Aluminiumamalgam geprüft. In 50 cm^3 unbelichteter Formaldehydlösung, die mit 500 cm^3 Wasser verdünnt waren, wurden zunächst 20 g Aluminiumamalgam eingetragen und am nächsten Tage, wo diese Menge verbraucht war, noch weitere 20 g zugefügt.

Es muß bemerkt werden, daß die Masse nach beendeter Reaktion nicht das schleimige Aussehen hatte wie bei dem Versuch mit belichteter Lösung und die Filtration kaum so erhebliche Schwierigkeit geboten hätte. Aber wir wollten an dem Verfahren nichts ändern, deshalb wurde auch hier in der schon beschriebenen Weise abgedampft, mit Aceton ausgekocht, filtriert, das Aceton auf dem Wasserbade verjagt und die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit der Destillation im Vakuum bei 50° unterworfen. Dabei hinterblieb keine Spur eines Rückstandes im Kolben und es geht daraus hervor, daß bei der Reduktion nicht belichteter Formaldehydlösung kein Äthylenglykol entsteht.

Wir haben bereits angedeutet, daß die durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bewirkte Kondensation nur bis zu einer gewissen Grenze fortschreitet, und es liegt nahe, die Ursache dieses Stillstandes in einer Umkehrbarkeit des ganzen Vorganges und Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zu suchen. Bei der früher beschriebenen Versuchsanordnung haben wir eine Gasentwicklung, wie sie einer parallel laufenden

Zersetzung entsprechen müßte, wohl nicht bemerken können. Der Grund hierfür konnte jedoch leicht darin liegen, daß die Gasbildung so geringfügig war, daß sie der Beobachtung entging. Wir haben, um hierüber Klarheit zu gewinnen, die Versuchsanordnung nunmehr so getroffen, daß bei längerer Belichtung sich etwa bildendes Gas gesammelt werden konnte.

Zu diesem Behufe wurde ein Quarzkölbchen mit luftfreier, wässriger Formaldehydlösung gefüllt, mit einem mit gleicher Lösung gefüllten Gasentwicklungsrohr in Verbindung gebracht und die Mündung des letzteren unter ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer geführt. Anfangs war keine Spur einer Gasbildung zu bemerken, nach 5 Stunden aber, in welcher Zeit sich der Inhalt des Kölbchens allmählich auf 40° erwärmt hatte, traten spärliche Gasbläschen auf, die sich in dem Eudiometer sammelten und nach 24-stündiger Belichtung zu einem Volum von 26.5 cm^3 angewachsen waren. Die qualitative Untersuchung dieses Gases ergab die Anwesenheit von CO_2 , CO , H_2 und CH_4 .

Wir haben diesen Versuch zum Zweck einer genaueren qualitativen Feststellung der Menge der einzelnen entwickelten Gase mit einer aus Trioxymethylen dargestellten Formaldehydlösung (siehe unten), die vollkommen frei von Methylalkohol war, wiederholt.

200 cm^3 dieser Lösung lieferten, nachdem sie 50 Stunden den Strahlen der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt waren, 20.72 cm^3 Gas.

Die quantitative Untersuchung wurde in bekannter Weise in der Art vorgenommen, daß in das mit Quecksilber abgesperrte Gasvolum mit Hilfe eines Platindrahtes nacheinander eine Stange vollkommen neutral gemachten Chlorcalciums zur Beseitigung des Wasserdampfes, dann Kalistangen zur Entfernung von CO_2 , eine Phosphorstange zum Nachweis etwa vorhandenen Sauerstoffs, mit ammoniakalischem Kupferchlorür getränkte Papiermachékugeln zur Bestimmung von CO eingeführt wurden.

Zur Entfernung des Ammoniakrestes und Trocknung des durch die Kupferchlorürlösung feucht gewordenen Gases diente wieder Chlorcalcium. Der zurückgebliebene Gasrest, welcher

neben Wasserstoff noch Methan enthielt, wurde mit reinem, trockenem Sauerstoff verpufft und nach Feststellung der Volumabnahme und neuerlicher Trocknung mit neutralem Chlorcalcium eine Kalistange eingeführt, die noch weitere Volumverminderung herbeiführte, ein Beweis, daß bei der Verpuffung CO_2 entstanden war, das seine Bildung wohl vorhanden gewesenem Methan verdanken dürfte. Wir verzichten auf die detaillierte Angabe der bei der Durchführung selbstverständlich sorgfältig beobachteten Vorsichtsmaßregeln und geben im folgenden nur die auf 0°C . und 760 mm Hg-Druck umgerechneten Analysenwerte.

$20 \cdot 76 \text{ cm}^3$ Gas enthielten:

$3 \cdot 16 \text{ cm}^3$	CO_2 ,
$3 \cdot 26$	CO ,
$3 \cdot 12$	CH_4 ,
$6 \cdot 15$	H_2 .

Der Rest, $5 \cdot 03 \text{ cm}^3$, war Stickstoff, welcher daher rührt, daß der Formaldehyd, wie später noch ausführlicher beschrieben werden soll, aus Trioxymethylen durch Erhitzen im Stickstoffstrom dargestellt und von diesem indifferenten Gas, um Verluste zu vermeiden, nicht durch Auskochen befreit war.

Sauerstoff war in dem aufgesammelten Gasvolum nicht enthalten.

Rechnet man die angeführten Werte auf Prozente um, so erhält man die Zusammensetzung zu:

$20 \cdot 1\%$ CO_2 , $20 \cdot 8\%$ CO , $19 \cdot 9\%$ CH_4 , $39 \cdot 2\%$ H_2 .

Wir haben schon früher erwähnt, daß bei der Einwirkung kurzweiliger Strahlen auf Formaldehydlösungen auch eine Säure entsteht. Die Bildung derselben erfolgt in nicht unerheblichem Maße, ohne daß jedoch ein direktes Verhältnis zu der Zeitdauer der Belichtung zu erkennen wäre, wie aus nachstehender, vor und nach Belichtung vorgenommener Prüfung hervorgeht.

Zur Neutralisation diente $\frac{1}{10}$ -normale Natronlauge, von welcher für je 10 cm^3 Formaldehydlösung verbraucht wurden.

Bei unbelichteter Lösung	Nach 56 stündiger Belichtung	Nach 127 stündiger Belichtung
$2 \cdot 08 \text{ cm}^3$	$47 \cdot 75 \text{ cm}^3$	$56 \cdot 4 \text{ cm}^3$

Wiewohl vorauszusetzen war, daß die gebildete Säure Ameisensäure sei, hielten wir in dieser Hinsicht doch eine direkte Untersuchung für angezeigt.

40 cm^3 wurden nach 127 Stunden dauernder Belichtung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator genau mit Natronlauge neutralisiert. Die Lösung hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen krystallinischen Rückstand, der sich durch wiederholten abwechselnden Zusatz von Wasser und neuerliches Eindampfen vom anhängenden Formaldehyd befreien ließ. Nach dem Behandeln mit wenig absolutem Alkohol, Abfiltrieren des letzteren, Aufstreichen des Rückstandes auf eine Tonplatte konnte die krystallinische Salzmasse schließlich in reinweißer Form erhalten werden. Nun wurde dieselbe vorerst im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz gebracht und dann noch versucht, im Luftbad bei 130° weiter zu trocknen, wobei allerdings noch ein geringer Gewichtsverlust ($0 \cdot 0022 \text{ g}$) konstatiert werden konnte, aber auch bereits schwache Bräunung eintrat. Deshalb wurde zur quantitativen Bestimmung die im Exsikkator getrocknete Substanz benutzt, von der $0 \cdot 2898 \text{ g}$ beim Abrauchen mit Schwefelsäure $0 \cdot 296 \text{ g}$ Na_2SO_4 ergaben.

Daraus berechnet
 $33 \cdot 07\% \text{ Na}$

Für HCO_2Na berechnet
 $33 \cdot 82\% \text{ Na}$

Durch Quecksilberchlorür wurde das Salz als Natriumformiat identifiziert.

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte durch Fällen mit Äther eine reichliche flockige Fällung erhalten werden, doch gelang es bis jetzt nicht, dieselbe von anhängenden zähflüssigen Verunreinigungen zu befreien, so daß wir, wenigstens vorläufig, auf eine Bestimmung der Zusammensetzung derselben verzichten mußten.

Kontrollversuche lehrten, daß wässrige Formaldehydlösung ohne Belichtung selbst bei lang andauerndem Stehen

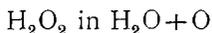
unter Luftzutritt und auch beim Erwärmen auf 40 bis 50° in lose verschlossenen Kolben während 20 Stunden keine Spur einer Säurebildung zeigte, was durch Titration mit Natronlauge festgestellt wurde. Das durch die Bestrahlung der Formaldehyd-lösung mit ultraviolettem Lichte bedingte Auftreten relativ großer Mengen von Ameisensäure ist auffallend.

Man kann über die Ursache desselben zu verschiedenen Vorstellungen gelangen.

Wir haben es ja mit wässrigen Lösungen zu tun und da darf nicht übersehen werden, daß, wie Tian¹ gefunden hat, Wasser unter gewissen Umständen durch ultraviolettes Licht zersetzt wird. Dabei zerfällt zunächst



und dann



und schließlich bleibt nach Tian ein Gas von der Zusammensetzung des Knallgases übrig.

Tian hat seine Versuche allerdings bei höherer Temperatur angestellt, indem er Wasser kontinuierlich im Vakuum destillierte, den Wasserdampf der Wirkung ultravioletten Lichtes aussetzte und die durch den Wasserdampf mitgerissenen Gase auffing und analysierte.

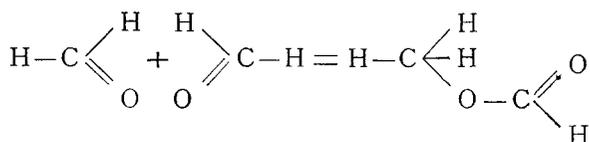
Wir haben es deshalb für geboten erachtet, den Versuch unter den bei unserer sonstigen Arbeitsweise eingehaltenen Bedingungen zu wiederholen. Zu diesem Behufe wurde vorher durch Auskochen von Luft befreites Wasser in ein Quarzkölbchen gebracht, dieses voll gefüllt, durch einen Kautschukstopfen mit einem engen, ebenfalls mit ausgekochtem Wasser gefüllten Gasentbindungsrohr in Verbindung gebracht und die Mündung des letzteren unter ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometer geleitet. Selbst nach 24 Stunden dauernder Belichtung hatte sich noch keine Spur von Gas gebildet und auch angesäuertes Wasser gab durchaus negatives Resultat, so daß die Mitwirkung des als Lösungsmittel vorhandenen Wassers bei der Ameisensäurebildung, soweit es sich dabei um eine

¹ Comptes rendus, 152, 1012 und 1196 (1911).

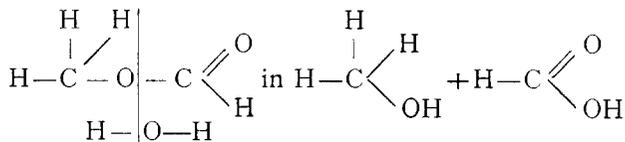
durch Spaltung des Wassers ermöglichte Oxydation handeln könnte, wohl als ausgeschlossen betrachtet werden muß.

Man könnte vielleicht noch geneigt sein, an eine Oxydation des Aldehyds durch Ozon zu denken, welches sich bei der Bestrahlung in der Umgebung des Versuchsgefäßes anhäuft. Allein auch diese Vermutung kommt nicht in Betracht, denn auch bei sorgfältigstem Luftabschluß findet Säurebildung statt.

Man kann aber zu einer Vorstellung über die Ursache der Säurebildung gelangen, wenn man einen Vorgang annimmt, wie er bei der Cannizzaro'schen Reaktion stattfindet. Diese Reaktion tritt auch bei Formaldehyd ein, welcher durch Alkalien derart angegriffen wird, daß gleiche Mengen Alkohol und Säure entstehen. Da wir nun nachgewiesen haben, daß kurzweilige Strahlen Kondensationen auch bei völligem Ausschluß von Basen u. dgl. herbeizuführen imstande sind, so liegt der Gedanke nahe, auch hier das Stattfinden einer Kondensation vorauszusetzen, welcher Vorgang sich in folgender Weise abspielen würde:



Daß unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes Verseifung möglich ist, hat in jüngster Zeit Benrath¹ nachgewiesen. Es würde also unter der Wirkung solcher Strahlen durch Wasseraufnahme



übergehen.

Findet der Vorgang in der angegebenen Weise statt, dann sollte man annehmen, daß neben der Ameisensäure auch das Vorhandensein von Methylalkohol nachzuweisen sein

¹ Ann. d. Chem., 382, 222.

müßte. Wir haben unsere Versuche nach dieser Richtung ausgedehnt und, da die unbelichtete Formaldehydlösung nach ihrer Bereitungsweise von vorneherein noch etwas Methylalkohol enthalten konnte, zunächst diese nach dem Verfahren von Stritar¹ einer Prüfung unterzogen.

5 cm^3 unbelichteter Formaldehydlösung wurden auf 100 cm^3 verdünnt, in einem Destillationskolben mit Ammoniak im Überschuß versetzt, 50 cm^3 davon abdestilliert, das so gewonnene Destillat auf 100 cm^3 aufgefüllt und 5 cm^3 dieser Lösung zu der Bestimmung nach dem Zeisel'schen Jodverfahren verwendet.

Erhalten wurden 0·0285 g AgJ was, auf Methylalkohol berechnet, 1·56% entspricht.

Ob das entstehende AgJ wirklich auf einen Gehalt an Methylalkohol zurückzuführen ist, läßt sich nicht mit Sicherheit behaupten, denn es darf nicht außer acht gelassen werden, daß bei dem angewendeten Verfahren kleine Mengen von Formaldehyd in das Destillat übergehen können, welche dann bei dem Kochen mit Jodwasserstoffsäure leicht eine Ausscheidung von Jodsilber herbeizuführen vermögen. Wir haben uns aber durch Variation des Versuches überzeugt, daß auch bei geänderter Konzentration der erhaltene Wert gleichbleibt, die eventuell übergehende Menge von Formaldehyd somit immer dieselbe ist, wie folgender Versuch zeigt:

25 cm^3 derselben Formaldehydlösung (statt 5 cm^3 wie im ersten Versuch) wurden auf 100 cm^3 verdünnt, in gleicher Weise mit Ammoniak im Überschuß versetzt, 50 cm^3 abdestilliert, mit Essigsäure angesäuert, nach dem Erkalten auf 100 cm^3 aufgefüllt und davon 5 cm^3 nach Zeisel's Methode geprüft.

Erhalten wurden 0·1483 g AgJ, was, auf Methylalkohol berechnet, 1·62% entsprechen würde.

Die gute Übereinstimmung der bei den so sehr verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte zeigt, daß das Stritar'sche Verfahren zur Beantwortung der vorliegenden Frage brauchbar ist, und es konnte nunmehr auch die belichtete Lösung der Untersuchung unterzogen werden.

¹ Zeitschr. für anal. Chemie. 43, 401.

25 cm^3 derselben Formaldehydlösung, welche jedoch 19 Stunden belichtet war, wurden auf 100 cm^3 verdünnt, mit Ammoniak versetzt, 50 cm^3 abdestilliert, nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf 100 cm^3 aufgefüllt und davon 5 cm^3 dem Jodidverfahren unterworfen.

Erhalten 0·1406 g AgJ, auf Methylalkohol berechnet 1·53%.

Die Werte vor und nach der Belichtung ergaben somit, daß die 19 Stunden dauernde Belichtung keine Zunahme an Methylalkohol zur Folge gehabt hat.

Wenn auch die angeführten Bestimmungen zur Beantwortung der vorliegenden Frage ausreichend erschienen, so glaubten wir doch, unsere Versuche noch mit einer Formaldehydlösung wiederholen zu sollen, die vollkommen frei von Methylalkohol war. Wir stellten uns eine solche unter Benutzung eines von Auerbach¹ angegebenen Verfahrens aus Trioxymethylen dar.

100 g getrocknetes Trioxymethylen (Kahlbaum) wurden in einem Fraktionierkolben im Ölbad auf 170 bis 180° im Stickstoffstrom erhitzt. Die entstehenden Formaldehyddämpfe leitete man durch ein weites Glasrohr in eine kaltes Wasser enthaltende Vorlage. Die lästigen Verstopfungen, welche Auerbach erwähnt, lassen sich leicht vermeiden, wenn man von einer Kühlung der Formaldehyddämpfe absieht; es genügt vollständig, wenn die Vorlage gekühlt wird.

Auf diese Weise konnten wir eine Lösung gewinnen, welche ungefähr 3% Formaldehyd enthielt, vollkommen frei von Methylalkohol war und fast neutral reagierte. Nach 50stündiger Belichtung, wobei das Quarzkölbchen nur 0·5 cm von der Quarzquecksilberlampe entfernt war und die Temperatur der Flüssigkeit trotzdem nicht über 36° stieg, hatte sich etwas Gas entwickelt (ungefähr 20 cm^3), es war Säurebildung erfolgt (10 cm^3 der Lösung verbrauchten 4·5 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Natronlauge zur Neutralisation) und die Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung in der Kälte.

¹ Auerbach, Studien über Formaldehyd. Berlin, J. Springer (1905).

Wir erwähnen diese Tatsachen, weil hier eine wesentlich verdünntere Formaldehydlösung zur Anwendung kam und die beobachteten Erscheinungen ergeben, daß der Prozeß in qualitativer Beziehung ganz gleich verläuft, ob man nun 38prozentige oder nur dreiprozentige Formaldehydlösung der Belichtung unterwirft.

Wohl aber wachsen die umgesetzten Mengen mit der Konzentration, wie unter anderem aus dem Vergleich der gebildeten Säuremenge hervorgeht, denn

10 cm^3 dreiprozentiger Formaldehydlösung verbrauchten	4·5 cm^3 ,
10 cm^3 38prozentiger Formaldehydlösung verbrauchten.	45·6 cm^3

$\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge nach ungefähr 50stündiger Belichtung:

Diese von Methylalkohol freie Lösung haben wir nunmehr der Untersuchung nach dem Stritar'schen Verfahren unterzogen.

25 cm^3 belichteter Lösung, auf 50 cm^3 verdünnt, in bekannter Weise mit Ammoniak im Überschuß versetzt, davon 25 cm^3 abdestilliert, mit Essigsäure angesäuert, auf 50 cm^3 aufgefüllt und hiervon 5 cm^3 dem Jodidverfahren unterworfen, ergaben 0·0164 g AgJ (das würde, auf Methylalkohol berechnet, 0·089% ergeben).

Zur Kontrolle wurde auch ein Versuch mit unbelichteter Lösung durchgeführt:

25 cm^3 der unbelichteten Lösung, in ganz gleicher Weise behandelt, ergaben 0·0138 g AgJ (was 0·075 g Methylalkohol entsprechen könnte).

Da diese Lösung aber frei von Methylalkohol war, so kann die Bildung von Jodsilber hier nur darauf zurückgeführt werden, daß bei dem Stritar'schen Verfahren kleine Mengen von Formaldehyd mit übergehen, worauf ja Stritar in seiner Abhandlung selbst aufmerksam gemacht hat.¹

¹ Der entstehende Fehler ist, wie die angeführten Zahlen zeigen, so gering, daß er für die Methanolbestimmung im käuflichen Formaldehyd nicht wesentlich in Betracht kommt.

Der Parallelversuch mit belichteter Lösung zeigt aber keine Vermehrung des entstehenden Niederschlages von Jodsilber und ergibt somit, daß nach der Belichtung keine Bildung von Methylalkohol nachzuweisen ist. Man könnte vielleicht glauben, daß bei dem Stritar'schen Verfahren Methylalkohol verloren gehe; daß dies nicht der Fall ist, hat Stritar selbst schon hervorgehoben und wir haben seine Angabe durch einen direkten quantitativen Versuch bestätigen können.

Durch alle diese Untersuchungen war in zweifelloser Weise dargetan, daß in den Lösungen nach der Belichtung kein Methylalkohol nachzuweisen war. Allein daraus kann noch nicht mit Sicherheit gefolgert werden, daß bei der Einwirkung kurzwelliger Strahlen die früher erwähnte intermediäre Esterbildung nicht möglich wäre. Haben doch D. Berthelot und Gaudechon nachgewiesen, daß Methylalkohol durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Formaldehyd übergeht. Wir haben es nicht unterlassen, uns durch einen direkten Versuch von der Richtigkeit dieser Angabe zu überzeugen.

200 cm^3 reinen Methylalkohols wurden in einem mit Quecksilber abgesperrten Quarzkölbchen in gleicher Weise wie bei allen unseren Versuchen belichtet. Nach 12 Stunden hatten sich in dem Kölbchen ungefähr 20 cm^3 Wasserstoff angesammelt. Auch bei Verwendung von mit Wasser verdünntem Methylalkohol war das Resultat das gleiche, es fand Abspaltung von Wasserstoff aus dem Methylalkohol statt.

Wenn man diese Tatsache, welche auf Rückbildung von Formaldehyd aus dem Alkohol zurückzuführen ist, berücksichtigt, so wäre damit das Verschwinden des aus dem intermediär gebildeten Ester abgespaltenen Methylalkohols und die Beobachtung erklärt, daß derselbe niemals nachzuweisen war, während Ameisensäure sich in der Lösung anhäufte. Die Rückbildung von Formaldehyd würde auch die Beobachtung verständlich machen, daß selbst bei lange andauernder Belichtung der Formaldehyd nicht aufgebraucht wird. Inwieweit dieser Erklärungsversuch den Tatsachen entspricht, müssen weitere Untersuchungen lehren. Vorläufig ist die Frage noch nicht so leicht zu lösen, was mit dem bei aus etwa vorübergehend auftretendem Methylalkohol abgespaltenen Wasserstoff geschieht.

Ein Teil entweicht allerdings, allein, wie wir bereits dargetan haben, ist die Bläschenbildung in der Flüssigkeit kaum zu bemerken und die Menge des auch nach längerer Belichtung aufgesammelten Gases im Hinblick auf die Menge der gebildeten Säure doch nicht hinreichend groß, daß sie mit der vorübergehend gebildeten Menge von Methylalkohol in Einklang zu bringen wäre, abgesehen davon, daß ja gewiß der größere Teil des entstandenen Wasserstoffs auf die direkte Spaltung einer Partie von Formaldehyd, möglicherweise auch auf Zersetzung eines Teiles der entstandenen Ameisensäure zurückzuführen ist.

Wenn man aber bedenkt, daß der Einfluß der Bestrahlung von Formaldehyd mit kurzwelligem Strahlen in der Hauptsache dadurch gekennzeichnet ist, daß Kondensationen erfolgen, daß neben Glykolaldehyd auch nicht unerhebliche Mengen von höheren Kondensationsprodukten auftreten, die gewiß sehr reaktionsfähig sind, so wird man die Annahme nicht ganz von der Hand weisen können, daß der Wasserstoff im Moment der Abspaltung teilweise zur Reduktion verwendet wird, und es wird Aufgabe weiterer Versuche sein, das Wesen dieses Vorganges klarzulegen und zu ermitteln, ob sich nicht Reduktionsprodukte, z. B. höhere Alkohole, aus dem Destillationsrückstand isolieren lassen.

Fassen wir die bisher gewonnenen Resultate zusammen, so läßt sich folgendes sagen:

1. Bei der Einwirkung ultravioletten Lichtes auf reine, wässrige Formaldehydlösungen wird in erster Linie Glykolaldehyd gebildet. Neben demselben wurde auch das Vorhandensein höherer Kondensationsprodukte nachgewiesen.

Gleichzeitig entsteht Ameisensäure, deren Menge mit der Dauer der Bestrahlung zunimmt.

2. Der zu dieser Säurebildung erforderliche Sauerstoff rührt nicht von dem als Lösungsmittel verwendeten Wasser her, denn dieses wird bei den angegebenen Versuchsbedingungen durch ultraviolette Strahlen nicht zersetzt. Es findet auch keine Oxydation durch das aus der umgebenden Luft gebildete Ozon statt, denn auch bei vollkommenem Luftabschluß entsteht Ameisensäure in gleicher Menge.

Nach den bis jetzt vorliegenden Ergebnissen unserer Untersuchung ließe sich die Bildung von Ameisensäure allenfalls in der Weise erklären, daß man annimmt, es vollziehe sich ein der Cannizzaro'schen Reaktion ähnlicher Prozeß, wobei der im Verlauf der Spaltung frei werdende Methylalkohol wohl infolge von Rückbildung zu Formaldehyd verschwindet.

3. Parallel mit der Kondensation findet auch in geringem Grad eine Zersetzung statt, als deren Produkte CO_2 , CO , H_2 und CH_4 auftreten.

Wir fühlen uns verpflichtet, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, welcher uns die Hilfsmittel seines Institutes zur Durchführung der vorliegenden Versuche in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, unseren besten Dank zu sagen.
