

# 565. Walther Löb: Zur Kenntniss der Assimilation der Kohlensäure

(Eingegangen am 1. October 1901.)

Die Veröffentlichung Euler's<sup>1)</sup> im letzten Hefte der »Berichte« veranlasst mich zur Mittheilung einiger Resultate aus einer im Gange befindlichen Untersuchung, die, bereits vor längerer Zeit begonnen, gleichfalls das Problem der Kohlensäureassimilation zum Gegenstand hat. Um die durch natürliche Prozesse mit grosser Leichtigkeit erfolgende Reduction der Kohlensäure chemisch aufzuklären, erschien es mir nothwendig, die Versuchsbedingungen möglichst den natürlichen Bedingungen anzupassen.

Die Reduction durch nascirenden Wasserstoff, sei derselbe chemisch oder elektrisch entwickelt, scheidet daher für dieses Problem aus. Durch die Versuche von Royer<sup>2)</sup>, v. Lieben<sup>3)</sup>, Coehn und Jahn<sup>4)</sup>, sowie durch eigene, über die ich später berichten werde, ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass das fassbare Reduktionsproduct Ameisensäure ist und Formaldehyd überhaupt nicht entsteht. Ebenso wenig lässt sich Ameisensäure elektrolytisch zu Formaldehyd reduciren, wovon ich mich durch specielle Versuche überzeugte. Die Reaktionsgleichungen Bach's<sup>5)</sup>, nach denen Elektrolyse und Photolyse der Kohlensäure den gleichen Verlauf nehmen:

$3 \text{H}_2\text{CO}_3 = 2 \text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ ,  
entbehren jeglicher experimentellen Begründung.

Den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen bilden folgende Ueberlegungen und Thatsachen. Der Vorgang der Kohlensäureassimilation ist zweifellos ein endothermischer. Unter den Energieformen, die bei gewöhnlicher Temperatur endothermische Reactionen begünstigen, steht mit an erster Stelle die dunkle elektrische Entladung, die besonders von Andrews und Tait<sup>6)</sup>, Losanitsch und Jovitschitsch<sup>7)</sup>, Berthelot<sup>8)</sup>, de Hemptinne<sup>9)</sup>, Maquenne<sup>10)</sup> und Anderen in ihrer Wirkung auf Kohlensäure und Kohlenoxyd studirt wurde. Auf die Natur der hierbei auftretenden Reactionen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3411 [1904]. <sup>2)</sup> Compt. rend. 70, 731 [1870].

<sup>3)</sup> Wiener Monatshefte 16, 211 [1895]; 18, 582 [1897].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 2836 [1904]. <sup>5)</sup> Compt. rend. 126, 479 [1898].

<sup>6)</sup> Pogg. Ann. 112, 249 [1861]. <sup>7)</sup> Diese Berichte 30, 135 [1897].

<sup>8)</sup> Essai de Mécanique Chimique 2, 366 [1879] u. a. vielen anderen Stellen.

<sup>9)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 22, 358 [1897]; 23, 483 [1897]; 25, 284 [1898]; Bull. de l'Acad. roy. de Belgique 34, 269 [1897] u. a. a. O.

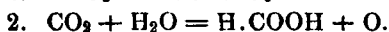
<sup>10)</sup> Compt. rend. 96, 63 [1883].

die den pflanzlichen Reactionen in mancher Beziehung ähnlich sind, hinweisend, stellte Berthelot<sup>1)</sup> die Anschauung auf, dass die in den verschiedenen Luftschichten, ebenso wie an den Oberflächen der Pflanzen, vorhandenen oder sich ausbildenden Potentialdifferenzen sich durch dunkle Entladung ausgleichen, der dadurch eine maassgebende Rolle bei den natürlichen Synthesen zukommt. Wenn man auch dieser kühnen Hypothese keinen besonderen Werth beilegt und speciell die Kohlensäureassimilation der Einwirkung der Lichtenergie zuschreibt, so bleibt doch nach Goldstein's<sup>2)</sup> und Warburg's<sup>3)</sup> Versuchen über Ozonisirung die stille Entladung eine geeignete Form, um die wirksamen Eigenschaften auch der strahlenden Energie zur Geltung zu bringen. Die Ozonisirung beruht, wie die beiden Forscher fanden, nicht auf einem elektrolytischen Vorgang, sondern wird durch die bei der stillen Entladung auftretenden Kathoden- und ultravioletten Strahlen veranlasst, die durch ihre activirenden Fähigkeiten bekannt sind. Auch die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen wird häufig, wenn auch nach G. C. Schmidt<sup>4)</sup> nicht immer, auf ultraviolettes Licht zurückzuführen sein, das beim Auftreffen der Strahlen auf den bestrahlten Körper entsteht.

Ausser diesen Momenten ist ferner die Gegenwart des jedenfalls katalytisch an der Reaction theilnehmenden Chlorophylls in den Pflanzen von ausschlaggebender Bedeutung, sodass bei Versuchen über das Verhalten der Kohlensäure unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen die Wirkung von Katalysatoren zu berücksichtigen ist.

Die ersten Ergebnisse der unter solchen Gesichtspunkten begonnenen Arbeit über Reactionen durch dunkle Entladungen und insbesondere über die der Kohlensäure habe ich bereits vor einiger Zeit an anderer Stelle<sup>5)</sup> veröffentlicht. Es war bei der vornehmlich von de Hemptinne festgestellten Bedeutung der Versuchsbedingungen, wie der Dimensionen des »Elektrisors« und der elektrischen Verhältnisse, zunächst nothwendig, die bisherigen Angaben, die sich zum Theil widersprechen, experimentell zu prüfen.

Berthelot hatte gefunden, dass Kohlensäure sich in Kohlenoxyd und Sauerstoff spalte, Losanitsch und Jovitschitsch wiesen nach, dass feuchte Kohlensäure Ameisensäure und Sauerstoff liefere, welcher letzterer Bildung von Wasserstoffperoxyd veranlasse:



<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 772 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 4042 [1903].    <sup>3)</sup> Ann. d. Physik [4] 13, 464 [1903].

<sup>4)</sup> Ann. d. Physik [4] 7, 421; 9, 703 [1902].

<sup>5)</sup> Sitzungsber. der Niederrhein. Gesellsch. f. Natur- u. Heil-Kunde. Bonn (11. Mai 1903).

Bei Wiederholung der Berthelot'schen Versuche mit trockner Kohlensäure konnte das Ergebniss bestätigt werden; nur ist hinzuzufügen, dass der Sauerstoff theilweise in Ozon verwandelt wird, der die Rückbildung eines Theiles der Kohlensäure veranlasst:

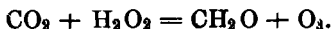
1.  $2 \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + \text{O}_2$ .
2.  $3 \text{O}_2 = 2 \text{O}_3$ .
3.  $\text{CO} + \text{O}_3 = \text{CO}_2 + \text{O}_2$ .

Der Nachweis des Ozons geschah nach dem Vorschlag von Andrews und Tait<sup>1)</sup> durch Jod.

Feuchte Kohlensäure liefert ausser Ameisensäure und Wasserstoffperoxyd stets Kohlenoxyd, dessen Auftreten Losanitsch und Jovitschitsch nicht erwähnen. Das Kohlenoxyd ist, wie besondere Versuche ergaben, der Ausgangspunkt der Ameisensäurebildung. Das Wasserstoffperoxyd verdankt seine Entstehung der Einwirkung des secundär gebildeten Ozons auf das Wasser. Es vollziehen sich folgende Reactionen:

1.  $2 \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + \text{O}$ .
2.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}.\text{COOH}$ .
3.  $3 \text{O}_2 = 2 \text{O}_3$ .
4.  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2$ .

Das Wasserstoffperoxyd ist nun ein Körper, der zweifellos bei den natürlichen Synthesen eine bedeutsame Rolle spielt. Besonders seine rednircenden Eigenschaften können für die Kohlensäurereduction von Bedeutung sein. Phipson<sup>2)</sup> behauptet, die Gegenwart des Wasserstoffperoxyds erzeuge in den Pflanzen mit Kohlensäure Formaldehyd und Ozon:



Ferner fanden Losanitsch und Jovitschitsch, dass Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der stillen Entladung zu Formaldehyd und seinen Polymeren zusammentreten; schon früher hatte Berthelot<sup>3)</sup> bei dieser Reaction ausser ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine feste Substanz, der er die Zusammensetzung  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3)_n$  giebt, erhalten.

Für die Zersetzung der feuchten Kohlensäure unter Bildung von Formaldehyd ist eine Spaltung des Wassers zur Erzeugung von Wasserstoff erforderlich. Wenn nun auch reiner Wasserdampf nach Versuchen von Berthelot<sup>4)</sup> unter dem Einfluss der elektrischen Entladung sich nicht zersetzt, so darf man doch keineswegs schliessen, dass auch in Gegenwart anderer Substanzen das Wasser nicht dissociirt wird. Wir wissen, ebenfalls durch Berthelot, dass Stickstoff und

<sup>1)</sup> l. c.      <sup>2)</sup> Chem. News. 50, 37, 288 [1884].

<sup>3)</sup> Essai d. Mécanique Chimique 2, 382 [1879].      <sup>4)</sup> Ibid. 377.

Wasser bei Anwendung hoher Spannungen Ammoniumnitrit liefern. Es erscheint daher durchaus möglich, dass unter den geeigneten Bedingungen, etwa mit Hülfe eines Katalysators, auch Kohlensäure ausser den bereits festgestellten Reactionen durch die Theilnahme des Wassers Formaldehyd giebt, der ja aus Kohlenoxyd und Wasserstoff leicht entsteht. Dieses Ziel ist bisher noch nicht erreicht.

Bei der Wichtigkeit des Assimilationsproblems ist eine Inangriffnahme von verschiedenen Seiten nur wünschenswerth. Der Zweck dieser Mittheilung ist nur, die Richtung anzugeben, in der ich die Bearbeitung seit längerem begonnen habe und weiter fortsetzte.

Bonn, 27. September 1904.

#### 566. R. Escales: Ueber Tetraamido-carbazole.

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Nachdem zuerst Graebe<sup>1)</sup> durch Eintragen von Carbazol in concentrirte Salpetersäure Tetranitrocarbazol erhalten hatte, zeigten Ciamician und Silber<sup>2)</sup>, dass hierbei vier Isomere, eine  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Verbindung, entstehen. Nachstehend möchte ich einige Versuche mittheilen, die angestellt wurden, um die Reductionsproducte der vier Tetranitrocarbazole darzustellen; die in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. K. Wolgast ausgeführte Arbeit konnte äusserer Verhältnisse halber leider nicht fortgesetzt werden.

Nitrirung. Carbazol wurde in kleinen Portionen in die 30-fache Menge rother, rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 eingetragen, unter häufigem Umschütteln und Kühlung mit Wasser; beim jedesmaligen Eintragen entsteht eine explosionsartige Reaction, wobei reichlich nitrose Dämpfe ausgestossen werden; zur Vollendung der Nitrirung wird noch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit klärt sich dabei und nimmt eine rothbraune Färbung an; nach dem Erkalten giesst man in dünnem Strahl in durch Eisstückchen gekühltes Wasser, wobei sich das Rohproduct abscheidet, das nach dem Absaugen bei 100° getrocknet wird; die durchschnittliche Ausbeute betrug 83 pCt. der Theorie.

Trennung der Isomeren mittels Eisessig. Das Rohproduct wurde mit der 8-fachen Menge Eisessig im Extractionsapparat behandelt; die im Anfang dunkle Extractionsflüssigkeit wird nach 7–8-stündigem Erhitzen hell; man unterbricht dann, saugt den Rückstand in der Hülse ab und wäscht mit Aether nach; so erhält man die in Eisessig unlösliche  $\alpha$ -Verbindung, nach dem Trocknen als schön gelbes Pulver, das bei 274° unter Zersetzung schmilzt. Aus der dunkelbraun gefärbten Extractionsflüssigkeit scheidet sich bei mehr-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 202, 26.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 12, 277.