

Über Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1895.)

Mehr als hundert Jahre sind verflossen seit wir aus den sich gegenseitig ergänzenden Versuchen von Priestley, Ingenhousz und Senebier, fortgesetzt von Saussure, erfahren haben, dass die grünen Pflanzen unter Mitwirkung des Lichtes Kohlensäure aus der Atmosphäre aufnehmen und Sauerstoff dafür abgeben. Auf dieser Grundlage ruht die Erkenntniss, die wir hauptsächlich Liebig und Dumas verdanken, die aber schon von Lavoisier geahnt wurde, dass der chemische Process in der Pflanze im Wesentlichen ein Reductions-, derjenige im Thiere ein Oxydationsprocess ist, — dass in der Pflanze, von Kohlensäure ausgehend, unter Absorption von Licht und Wärme die hoch zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen aufgebaut werden, die ihren Organismus bilden und die dem Thiere als Nahrung dienen, und dass diese Verbindungen durch den chemischen Process im Thier unter Production von Wärme und Kraft wieder abgebaut werden, — dass die Pflanze im Licht Sauerstoff, das Thier Kohlensäure in die Atmosphäre ergiesst.

In welcher Weise sich der synthetische Process in der Pflanze vollzieht, ist uns auch heute noch unbekannt, denn so grossartig die Fortschritte sind, die die künstliche Darstellung organischer Verbindungen (der complicirteren aus den einfacheren und selbst aus den Elementen) gemacht hat, so ist es doch in der Mehrzahl der Fälle nicht wahrscheinlich oder

geradezu ausgeschlossen, dass die Natur sich der Verfahrungsweisen bedient, die wir für synthetische Zwecke im Laboratorium zur Anwendung bringen. Dazu kommt, dass gerade der erste Schritt, der von der sehr stabilen und wenig angreifbaren Kohlensäure zu anderen Kohlenstoffverbindungen führt, besondere Schwierigkeiten zu bieten scheint, und dass auffallenderweise nur wenige Untersuchungen vorliegen, die geeignet sind, darüber Licht zu verbreiten.

Von den Ansichten, die bisher über den Mechanismus des chemischen Vorganges in der grünen Pflanze, durch welchen Kohlensäure in andere Kohlenstoffverbindungen unter Entbindung von Sauerstoff übergeführt wird, ausgesprochen wurden, sind namentlich zwei hervorzuheben. Nach der einen wird eine directe Reduction der Kohlensäure (etwa zu Ameisensäure oder Formaldehyd) durch nascirenden Wasserstoff angenommen, wobei als Quelle für den letzteren nicht leicht eine andere Reaction als die Elektrolyse der wässerigen Lösungen, von denen die Pflanze durchtränkt ist, herangezogen werden kann. Dadurch erklärt sich die Sauerstoffentwicklung, die zugleich mit der Reduction der Kohlensäure statt hat. Der Strom, der die Elektrolyse bewirkt, könnte, wie Ballo¹ meint, vielleicht durch Einwirkung des Lichtes ausgelöst werden.

Nach der anderen Ansicht, die, soviel ich weiss, zuerst von Erlenmeyer² geäußert worden ist, könnte man sich den Hergang in der grünen Pflanze als eine Zerlegung der Kohlensäure durch Anlagerung von Wasser unter dem Einfluss des Chlorophylls und des Lichtes vorstellen, wobei Ameisensäure und Wasserstoffhyperoxyd, das leicht Sauerstoff abgibt, als erste Producte der Reaction auftreten würden. Von einem ähnlichen Gedankengang, dass nämlich Kohlensäure unter dem Einflusse des Lichtes einerseits Reduction, anderseits zugleich auch Oxydation erfährt, wird A. Bach³ in seinen kürzlich veröffentlichten Versuchen geleitet, in denen er sich bemüht, den Beweis zu führen, dass Kohlensäure in Gegenwart von Uran-

¹ Berl. Ber. (1884), S. 10.

² Berl. Ber. (1877), S. 634.

³ Moniteur scientifique, Quesneville (IV), 7, S. 669 (1893).

acetatlösung durch Wirkung des Sonnenlichtes in Formaldehyd und eine hypothetische Perkohlensäure H_2CO_4 übergeführt wird. Leider ist der Beweis ein sehr indirecter und sind die Versuche ziemlich complicirter Art, so dass sie vielleicht nicht nur der einen Deutung, die ihnen der Autor gibt, fähig sind. Man kann daher die wichtige Frage, um die es sich hier handelt, durch diese übrigens interessanten Versuche noch nicht als entschieden betrachten.

Von welcher Art immer aber der in den grünen Pflanzen stattfindende chemische Process sein mag, sicher ist wohl, dass er von der Kohlensäure seinen Ausgang nimmt, und dass dieselbe in sauerstoffärmere Kohlenstoffverbindungen umgesetzt wird. Für eine Lösung des Problems muss es daher von grosser Wichtigkeit sein, die Umstände zu erforschen, unter denen ausserhalb des Organismus Reduction der Kohlensäure möglich wird, sowie ferner die Natur der Reductionsproducte festzustellen. Auffallenderweise bietet die chemische Literatur nicht nur keine eingehende Bearbeitung dieses Gegenstandes, sondern überhaupt nur spärliche, verstreute Angaben, die sich darauf beziehen.

Kolbe und Schmitt¹ beobachteten 1861, dass Kalium, unter einer Glocke der Einwirkung feuchter Kohlensäure ausgesetzt, ameisensaures Kalium bilde. Durch diese wichtige, aber vereinzelt stehende Beobachtung angeregt, stellte Maly² 1865 eine Reihe von Versuchen an, die ihn zu dem Ergebniss führten, dass Kohlensäure und Wasserstoff, die durch Einwirkung von Säure auf Marmor und Zink (oder Natriumamalgam) gleichzeitig zur Entwicklung gelangen, keine Ameisensäure geben, dass aber Ameisensäure gebildet wird, wenn Natriumamalgam auf eine Lösung von Ammoncarbonat, oder auch wenn heisse Kalilauge auf ein Gemenge von Zink und Zinkcarbonat einwirkt. Er gelangt zu dem Schlusse, dass die Bedingungen zur Synthese der Ameisensäure aus Kohlensäure dann gegeben sind, wenn nascirender Wasserstoff auf Kohlensäure, die sich im Moment der Übertragung befindet, und zwar bei Gegenwart einer kräftigen Base zur Wirkung kommt.

¹ Lieb. Ann., 119, S. 251.

² Lieb. Ann., 135, S. 118.

Dupré¹ findet (1867), dass wässerige Kohlensäurelösung und Zink keine Ameisensäure geben.

Royer² gibt an (1870), dass, wenn man in Bunsen's oder Grove's Kette die Salpetersäure in der Thonzelle durch reines Wasser ersetzt und Kohlensäure durchleitet, Ameisensäure gebildet wird.

Horsford³ hat Kohlensäure der Einwirkung von phosphorsaurem Natron und Ferrosulfat bei Gegenwart von Wasser im Lichte ausgesetzt und gibt an, dadurch etwas Kohlenoxyd erhalten zu haben.

Brodie⁴ hat einen elektrischen Strom um eine Röhre circuliren lassen, durch welche Kohlensäure gemischt mit Wasserstoff strömte und auf diese Weise Ameisensäure erhalten, während ein Gemenge von Kohlenoxyd mit Wasserstoff Methangas lieferte. Bald darauf gibt Brodie an,⁵ dass er aus Wasserstoff und Kohlensäure entweder Kohlenoxyd und Methangas, oder unter etwas veränderten Bedingungen auch etwas Formaldehyd erhalten habe. Doch stützt sich der Nachweis des Formaldehyds nur auf die eudiometrische Analyse des Gasgemenges und kann daher wohl nicht als sicher gelten.

Nach Leeds⁶ wirkt feuchter Phosphor reducirend auf Kohlensäure, so dass neben Phosphorwasserstoff Kohlenoxyd gebildet wird.

Da Kohlensäure der Pflanze nicht allein als in Wasser gelöstes Hydrat, sondern auch in Form gelöster Bicarbonate geboten wird, schien es Ballo⁷ von Interesse, zu ermitteln, ob auch in Wasser gelöste Bicarbonate bei Reduction Ameisensäure liefern können. Er fand, dass dies mit Hilfe von Natriumamalgam gelingt, während er anderseits beobachtete, dass platinirtes Magnesium Kohlensäure nicht zu Ameisensäure zu reduciren vermag.

¹ Jahresb. 1867, S. 387.

² Compt. rend., 70, S. 731.

³ Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1873, Bd. 67. S. 466.

⁴ Berl. Ber. 1873, S. 573.

⁵ Lieb. Ann., 174, S. 284.

⁶ Berl. Ber. 1879, S. 1834.

⁷ Berl. Ber. 1884, S. 6.

Es scheint mir, dass die vorstehend angeführten Untersuchungen noch lange nicht so erschöpfend sind als es die Wichtigkeit der Sache erfordert. Es bleibt übrig festzustellen von welchen Umständen es abhängt, ob überhaupt Reduction der Kohlensäure erfolgt, oder nicht (wofür Maly's Versuche nicht ausreichen) —

ob bei der Reduction das Licht irgend eine Rolle spielt, —

ob es gelingt, je nach Umständen auch andere Reductionsproducte als Ameisensäure zu erhalten, — ob bei der Bildung von Ameisensäure deren Menge (worüber bisher jede Angabe fehlt) wenigstens annähernd der verbrauchten Menge reducirenden Wasserstoffes entspricht oder unverhältnissmässig zurücksteht.

Ich habe zur Lösung dieser Fragen eine lange Reihe von Versuchen angestellt, über die ich im Folgenden berichte.

Einwirkung von Natrium-, Kalium- oder Baryumamalgam auf wässrige Kohlensäurelösung.

In Wasser, durch welches ein mässiger Strom gasförmiger Kohlensäure geleitet wurde, wurde Natriumamalgam (es wurde solches von $\frac{1}{2}\%$ bis zu 3% verwendet) in Portionen von 100 g, 50 g oder 20 g auf einmal eingetragen und eine neue Portion erst zugefügt, wenn die Wirkung der vorhergehenden annähernd erschöpft schien.

Im Ganzen wurden für einen Versuch im Laufe von 6 bis 12 Tagen etwa 6—12 g Natrium eingetragen. Dann wurde die Reaction, um sie ganz zu Ende zu führen, noch circa eine Woche, oft auch länger, sich selbst überlassen, während ein langsamer Kohlensäurestrom durchstrich, und endlich die Untersuchung der Lösung auf entstandene Reductionsproducte vorgenommen. Bei den meisten derartigen Versuchen war die Reductionsflasche noch mit einer kleinen, Wasser enthaltenden Waschflasche und diese weiterhin mit einem Liebig'schen Kugelapparat in Verbindung, der verdünntes Ammoniak enthielt. Der Zweck dieser Vorlagen war der, Formaldehyd, das bei der Reduction möglicherweise entstehen und durch die

entweichenden Gase (Luft, Kohlensäure, Wasserstoff) fortgeführt werden konnte, zurückzuhalten und seinen Nachweis zu ermöglichen.

Das vorgeschlagene Waschwasser wurde nach Beendigung des Versuches mittelst ammoniakalischem Silbernitrat und Natronlauge, ferner mit Kupfersulfat, Weinsäure und Natronlauge geprüft. Der ammoniakalische Inhalt des Kugelapparates wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der geringe Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Bromwasser versetzt.

Es mag gleich hier erwähnt werden, dass die Prüfung der Vorlagen auf Formaldehyd in sämtlichen Versuchen (auch wenn andere reducirende Agentien als Natriumamalgam verwendet wurden) zu einem negativen Ergebniss führte. Zwar konnte manchmal eine schwach reducirende Wirkung des Waschwassers auf alkalische Silberlösung, in keinem einzigen Falle aber die für Formaldehyd so charakteristische Bromreaction der Ammoniakverbindung beobachtet werden.

Was die in der Reductionsflasche enthaltene Lösung anlangt, so durfte man im vorliegenden Falle mit Rücksicht auf Kolbe's und Ballo's Beobachtungen erwarten, nach beendeter Reaction Ameisensäure darin anzutreffen, was in der That auch schon durch meinen ersten Versuch bestätigt wurde. Ob aber viel oder nur sehr wenig von dieser Säure entsteht, war aus den bisher vorliegenden Versuchen, von denen keiner quantitativ durchgeführt wurde, nicht zu entnehmen, ebenso wenig ob vielleicht noch andere Reductionsproducte neben Ameisensäure auftreten. Ich habe zahlreiche qualitative Versuche, z. B. durch Destilliren des Rohproductes, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol u. s. w. ausgeführt, um solche andere Reductionsproducte wie etwa Formaldehyd, Zuckerarten, Methylalkohol, Oxalsäure etc. aufzufinden, aber immer vergeblich. Gleichwohl würde ich diese negativen Versuche, bei welchen es sich ja doch lediglich um ein Herumtasten handelt, nicht für entscheidend halten, wenn es mir nicht gelungen wäre, auf einem anderen, nämlich auf quantitativem Weg den Nachweis zu führen, dass Ameisensäure das einzige Reductionsproduct ist, das durch Einwirkung von Natriumamalgam

auf wässrige Kohlensäure entsteht. Durch Einschlagung dieses Weges, wobei auch das Verhältniss der experimentell erhaltenen Ameisensäure zu deren aus dem Quantum der reducirenden Substanz theoretisch berechneter Menge festgestellt wurde, erlangte ich zugleich den Vortheil, genau beurtheilen zu können, welche Umstände für die Reduction der Kohlensäure günstig oder ungünstig sind. Von vielen quantitativen Untersuchungen dieser Art, die ich im Laufe meiner Arbeit ausgeführt habe, will ich eine hier folgen lassen und näher beschreiben.

Am 30. October 1891 wurde, und zwar innerhalb einer Dunkelkammer Kohlensäure in 700 cm^3 Wasser eingeleitet und Natriumamalgam in Portionen zu 50 g am 30. October, 1., 2., 3., 5., 7., 10. November (im Ganzen also 350 g Natriumamalgam) eingetragen, während fortwährend Kohlensäure durchstrich. Am 10. December 1891, d. i. ein Monat nach der letzten Eintragung von Natriumamalgam, wurde der Flascheninhalt in einen Literkolben (der genau 1003 cm^3 fasste) filtrirt, Flasche und Quecksilber mit Wasser nachgewaschen und so bis zur Marke aufgefüllt. Dann wurde der Kolben verschlossen und umgeschüttelt.

Zur Bestimmung des Natriums wurden aus dem Literkolben zwei Pipetten à 10 cm^3 (genau $10\cdot055\text{ cm}^3$) in einen gewogenen Tiegel übertragen und durch Schwefelsäurezusatz in Natriumsulfat übergeführt. Erhalten $0\cdot5845\text{ g Na}_2\text{SO}_4$, entsprechend $0\cdot189345\text{ g}$ Natrium. Der ganze Literkolben enthält daher $9\cdot4437\text{ g}$ Natrium, die von den 350 g Amalgam an die Flüssigkeit abgegeben worden sind.

Ein Theil des gefundenen Natriums musste als Bicarbonat in der Lösung enthalten sein. Die Bestimmung desselben wurde durch Titration an drei aus dem Literkolben genommenen Pipetten à 50 cm^3 (genau $49\cdot96\text{ cm}^3$) vorgenommen und ergab im Mittel dreier gut stimmender Titrationsen $0\cdot2850224\text{ g}$ Natrium per Pipetteninhalt, woraus sich für den ganzen Literkolben $5\cdot7221\text{ g}$ Natrium berechnen, die als Carbonat oder Bicarbonat darin enthalten sind.

Die Bestimmung der Ameisensäure wurde nach zweierlei Methoden vorgenommen, die sich in sehr schätzbarer Weise gegenseitig controliren, nämlich durch Titration mittelst Kalium-

permanganat¹ und anderseits durch Abdestilliren der Ameisensäure mittelst Wasserdampf aus der angesäuerten Lösung und Wägung der Säure in Form von getrocknetem Baryumsalz. 20·11 cm^3 der aus dem Literkolben entnommenen Lösung erforderten im Mittel von drei gut stimmenden Titrationen 101·4 cm^3 Permanganatlösung (100 cm^3 dieser Permanganatlösung entsprechen 0·146545 g Ameisensäure, die dadurch zu Kohlensäure oxydirt werden), was 0·1486 g Ameisensäure entspricht. Für den gesammten Inhalt des Literkolbens berechnen sich daraus 7·41136 g Ameisensäure, welche gebunden an 3·7057 g Natrium als Salz in der Lösung enthalten waren.

Für die andere Art der Ameisensäurebestimmung wurden aus dem Literkolben vier Pipetten à 50 cm^3 (genau 49·96 cm^3) herausgenommen, in einen Kolben gethan und nach reichlichem Zusatz von Phosphorsäure mit Anwendung von Wasserdampf destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte, was nur durch sehr lang fortgesetzte Destillation zu erreichen ist. Das saure Destillat, das nicht weniger als 5 l betrug, wurde mit überschüssigem gefällttem Baryumcarbonat geschüttelt und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der Rückstand, mit heissem Wasser ausgezogen, lieferte nach Filtriren, Abdampfen des Filtrates und Trocknen des Rückstandes im Toluolbade 3·4852 g Baryumsalz. Dass dies durch Sättigung eines saueren Destillates erhaltene Salz wirklich ameisen-saures Baryum war, ergibt sich nicht nur aus den qualitativen Reactionen (mit Silber-nitrat weisser Niederschlag und beim Erwärmen Silberaus-scheidung — mit Sublimat weisser Niederschlag —, mit Ferri-chlorid Rothfärbung), sondern auch aus der Baryumbestimmung. 0·6148 g des obigen getrockneten Baryumsalzes gaben mit verdünnter Schwefelsäure erst im Wasserbade, dann in der Muffel abgeraucht, zuletzt geglüht 0·6308 g $BaSO_4$, enthalten daher 60·35% Ba. Die Theorie verlangt für ameisen-saures Baryum 60·39% Ba.

Die oben aus 199·84 cm^3 der aus dem Literkolben genommenen Salzlösung erhaltenen 3·4852 g ameisen-saures Baryum entsprechen 1·4113 g Ameisensäure, daher enthält der

¹ Lieben, Über Bestimmung von Ameisensäure, Monatsh. f. Chemie, 14, S. 746 (1893).

ganze Kolben 7·0833 g Ameisensäure. Da die vorstehend beschriebene Methode der Ameisensäurebestimmung auf grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen kann, insbesondere beim langdauernden Abdampfen einer grossen Flüssigkeitsmenge (selbst dann, wenn kohlensaures Baryum dabei ist) Gelegenheit zu Verlust von Ameisensäure durch Einwirkung der Schwefelsäure zuführenden Flammengase¹ gegeben ist, so wird man sich nicht wundern können, dass sie etwas weniger Ameisensäure als die sehr genaue Permanganatmethode ergeben hat und wird die Übereinstimmung für befriedigend halten.

Stellt man die erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich aus vorstehenden Bestimmungen:

Als Carbonat oder Bicarbonat vorhandenes Natrium = 5·7221 g
Nach der Chamäleonbestimmung als Formiat vor-

handenes Natrium = 3·7057 g

Summe = 9·4278 g

Direct gefundene Gesamtmenge des Natriums . . = 9·4437 g

Aus der scharfen Übereinstimmung folgt, dass sicher keine andere Säure als Ameisensäure neben Kohlensäure in der Lösung enthalten war.

Legt man die Ameisensäurebestimmung durch Destillation zu Grunde, so ist die Übereinstimmung zwischen der Summe des an Ameisensäure und Kohlensäure gebundenen Natriums mit dem direct gefundenen gesammten Natriumgehalt zwar etwas weniger genau, aber immer noch ziemlich befriedigend:

Als Carbonat oder Bicarbonat vorhandenes Natrium = 5·7221 g

Als Formiat vorhandenes Natrium = 3·5417 g

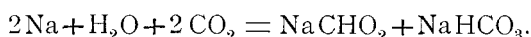
Summe = 9·2638 g

Ich halte die Übereinstimmung der Ergebnisse der Permanganat- und der Destillationsmethode für hinlänglich, um den wichtigen Schluss darauf zu gründen, dass nicht nur keine andere Säure, sondern überhaupt kein anderer Körper als Ameisensäure durch Reduction der Kohlensäure entstanden ist. Denn hätten sich z. B. Formaldehyd oder aldolartige Condensationsproducte desselben in irgend erheb-

¹ Lieben, Monatshefte für Chemie, 13, S. 286 (1892).

licher Menge gebildet, so könnte von einer Übereinstimmung der Permanganattitration mit der Ameisensäurebestimmung durch Destillation und Wägung als ameisensaures Baryum gar nicht die Rede sein.

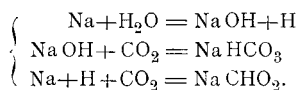
Die Ausbeute an Ameisensäure ist eine sehr gute und macht, insofern 2Na erforderlich sind, um 1 Molekül Ameisensäure hervorzubringen, 78·5 %, also nahe vier Fünftel der theoretisch möglichen Menge Ameisensäure aus. Die Reaction vollzieht sich offenbar nach der Gleichung: ¹



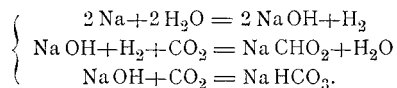
Ich halte es für möglich, dass man durch Anwendung schwächeren Amalgams, durch Eintragen kleinerer Portionen

¹ Die obige Gleichung drückt die Beziehung zwischen den in die Reaction eintretenden Körpern und den Endproducten richtig aus. Der Hergang bei der Reaction lässt sich aber in dreierlei Weise denken:

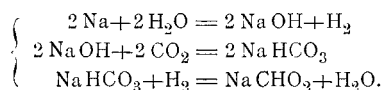
1. Es kann, während ein Theil des Natriums Ätznatron und dann Bicarbonat bildet, ein anderer Theil sich direct mit Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff zu ameisensaurem Natrium vereinigen:



2. Das Natrium kann sich vollständig in Ätznatron verwandeln, von dem dann die eine Hälfte Bicarbonat, die andere mit nascirendem Wasserstoff und Kohlensäure Formiat bildet:



3. Das Natrium kann sich vollständig in Ätznatron und dann Bicarbonat verwandeln, von dem die Hälfte durch den nascirenden Wasserstoff zu Formiat reducirt wird:



Welcher Hergang bei der Einwirkung von Natriumamalgam wirklich stattfindet, oder ob möglicherweise alle drei Reactionsweisen neben einander verlaufen, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen. Sicher festgestellt durch später anzuführende Versuche ist nur, dass Ätznatron mit überschüssiger Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff und andererseits, dass (wenn auch minder leicht) Natriumbicarbonat mit nascirendem Wasserstoff Formiat bildet. Ob auch Vorgang 1 statthaben kann, ist experimentell nicht festgestellt.

und Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur das Experiment der Theorie noch näher bringen kann, als es im vorstehenden Versuch geschehen ist.

Wiederholte Versuche haben mir gezeigt, dass das Licht bei dieser Reaction keinerlei Rolle spielt.¹ So wurde beispielsweise, während der vorstehende Versuch in der Dunkelkammer angestellt war, bei einem in ganz ähnlicher Weise durchgeführten Versuch, der im Juli 1891 und zwar im Tageslicht, zeitweilig (soweit es eben möglich war) sogar in directem Sonnenlicht vorgenommen wurde, nicht nur auch kein anderes Reductionsproduct der Kohlensäure beobachtet als Ameisensäure, sondern es wurde von dieser Säure eine Ausbeute erhalten, die 67·1% der theoretisch möglichen betrug. Diese Ausbeute ist, wie man sieht, nicht auffallend stark von der im Dunkeln erhaltenen verschieden. Dass sie kleiner ist, liegt, abgesehen von anderen Verschiedenheiten, wie sie von einem Versuch zum anderen stattfinden, meines Erachtens hauptsächlich an der höheren Temperatur, die während des im Juli und theilweise im Sonnenlicht durchgeführten Versuches geherrscht hatte.

Kaliumamalgam verhält sich ganz wie Natriumamalgam. Dasselbe gilt auch von Baryumamalgam, nur dass in diesem Falle wegen der Abscheidung von kohlensaurem Baryum und wegen der grösseren Langsamkeit der Reaction es mehr Schwierigkeit bietet, den Versuch glatt bis zu Ende zuführen. Durch Anwendung einer grösseren Wassermenge und durch lange Dauer der Einwirkung würden sich diese Schwierigkeiten wahr-

¹ Ich habe auch einen Versuch angestellt um zu prüfen, ob in wässriger Kohlensäurelösung durch Einwirkung directen Sonnenlichtes (vielleicht neben anderen Producten) Ameisensäure entsteht. Kohlensäurelösung wurde im offenen Fenster directem Sonnenlicht ausgesetzt, während ein langsamer Kohlensäurestrom durchstrich. Nach 11 Tagen, wobei in Summe etwa 50 stündige Einwirkung der Sonne stattgefunden hatte, wurde das Wasser mit Calciumcarbonat geschüttelt, zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und das Filtrat wieder abgedampft; doch konnte keine Ameisensäure gefunden werden.

In Übereinstimmung damit hat O. Löw gefunden (Jahresb. 1868, S. 162), dass Kohlensäure in geschlossenen Glasröhren bei Gegenwart von Wasser durch Sonnenlicht nicht reducirt wird.

scheinlich bis zu einem gewissen Grad überwinden lassen und würde sich die Ausbeute an Ameisensäure im Vergleich zur theoretisch berechneten günstiger gestalten als es in meinem Versuch der Fall war, bei welchem (der Versuch wurde schon drei Tage nach der letzten Eintragung von Baryumamalgam beendet) noch baryumhaltiges Quecksilber zurückblieb und sich, auf das ganze Baryum berechnet, die Ausbeute an Ameisensäure auf 26% der theoretischen Menge stellte. Interessanter als diese ohnehin nur ungenau berechnete Ausbeute ist die Vergleichung der Ameisensäuremenge, wie sie sich aus der Bestimmung mittelst Permanganat ergibt, mit derjenigen, die durch Wägung des ameisen-sauren Baryums gefunden wurde. Letztere Bestimmung, zu der es in diesem Falle keiner Destillation bedurfte, wurde ausgeführt, indem ein bestimmter Theil des abgemessenen gesammten Filtrates zur Trockene gedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, die filtrirte Lösung zur Trockene gedampft und der krystallinische Rückstand nach Trocknen im Toluolbade gewogen wurde. Das so erhaltene Salz zeigte alle qualitativen Reactionen der Ameisensäure; auch lieferten (nach Umkrystallisiren um es von einer Spur anhaftenden BaCO_3 zu befreien) 0.7083 g davon nach Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure, Abrauchen in der Muffel und Glühen 0.7273 g BaSO_4 , enthalten daher 60.39% Ba. Ameisensaures Baryum verlangt 60.39% Ba.

Aus der Permanganattitration, die gleichfalls an einem aliquoten Theil der ursprünglichen Lösung ausgeführt wurde, berechnet sich für das Ganze ein Gehalt von 0.9086 g Ameisensäure, während sich dafür aus der Bestimmung als ameisen-saures Baryum 0.9041 g Ameisensäure ergeben. Die Übereinstimmung beider Zahlen gestattet den Schluss, dass durch Wirkung des Baryumamalgams auf Kohlensäure kein anderer organischer Körper (wenigsten kein solcher, der Permanganat zu reduciren fähig ist) entstanden ist als Ameisensäure, es sei denn, dass es sich um blosse Spuren solcher anderer Körper handelt. Auch konnte in den während der Reduction austretenden Gasen, die wie oben durch Wasser und verdünntes Ammoniak geleitet wurden, kein Formaldehyd gefunden werden.

Einwirkung von Natriumamalgam auf alkoholische Kohlensäurelösung.

In Alkohol à 98%₀ wurde Kohlensäure eingeleitet und während fortwährend Kohlensäure durchstrich Natriumamalgam eingetragen. Bald bildeten sich Salzkrusten auf dem Amalgam. Es konnte auch hier nur Ameisensäure als Reductionsproduct nachgewiesen werden, die durch ihre Destillirbarkeit und durch qualitative Reactionen (das aus ihr dargestellte Calciumsalz gab mit Schwefelsäure Kohlenoxyd, — mit Silbernitrat weissen Niederschlag, der beim Kochen zu Silber reducirt wird, — mit Quecksilberchlorid erwärmt weissen Niederschlag, — mit Ferrichlorid rothe Färbung) erkannt wurde. Die während der Reduction entweichenden Gase gaben an Wasser und verdünntes Ammoniak kein Formaldehyd ab.

Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Säuren.

Bei einigen dieser Versuche wurde Phosphorsäure, bei anderen Schwefelsäure und zwar in wechselnden Mengen verwendet; auch wurde manchmal Kalium- statt Natriumamalgam benützt. Kurz vor dem Eintragen der einzelnen Portion Amalgam wurde die darauf entfallende Menge Säure nach dem Verhältniss, das eben hergestellt werden sollte, der wässrigen Lösung, durch welche Kohlensäure geleitet wurde, zugesetzt. Es wird genügen aus den von mir ausgeführten Versuchen einige derart herauszugreifen, bei denen Säure in reichlicherer Menge zugeführt wurde und die darum mehr Interesse bieten.

Bei einem Versuch mit Phosphorsäure, zu welchem 250 g eines circa 3%₀igen Natriumamalgames, und zwar nach dem Verhältniss von 1 H_3PO_4 zu 1 Na, verwendet wurden, wurde 1.1 g ameisen-saures Calcium, also immerhin eine erhebliche Menge von Ameisensäure erhalten, wenn auch weniger als man bei Ausschluss von Säure zu erwarten gehabt hätte.

Ein Versuch mit Schwefelsäure und mit einprocentigem Natriumamalgam lieferte bei der Untersuchung der nach beendeter Reaction vom Quecksilber abfiltrirten sauren Lösung folgende Resultate:

Gesammtfiltrat inclusive Waschwasser = 1100 cm^3 . 20 cm^3 davon hinterliessen beim Abdampfen, Abrauchen der Schwefelsäure, Glühen mit Ammoncarbonat $0.6314\text{ g Na}_2\text{SO}_4$. Daraus berechnet man für die gesammten 1100 cm^3 einen Gehalt von 11.2639 g Natrium, welche $23.953\text{ g H}_2\text{SO}_4$ zu neutralem Sulfat zu binden vermögen.

Andere 20 cm^3 wurden mit Soda alkalisch gemacht und erforderten dann 11.9 cm^3 Kaliumpermanganatlösung bis zur Färbung, entsprechend 0.01743885 g Ameisensäure, woraus sich für die 1100 cm^3 ein Gehalt von 0.95914 g Ameisensäure berechnet. Eine Wiederholung der Titration mit Permanganat ergab das gleiche Resultat.

Zwei alkalimetrische Titrationen mit je 20 cm^3 ausgeführt erforderten 31.68 und 31.61 cm^3 Lauge, im Mittel 31.65 cm^3 , entsprechend 0.4375 g freier Schwefelsäure. Demnach enthalten die gesammten 1100 cm^3 , wenn man die darin enthaltene freie Säure als Schwefelsäure in Rechnung bringt, $24.063\text{ g H}_2\text{SO}_4$. Davon muss aber, um die richtige Menge Schwefelsäure zu finden eine der gefundenen Ameisensäure äquivalente Menge d. i. 1.022 g in Abzug gebracht werden, so dass $23.041\text{ g H}_2\text{SO}_4$ übrig bleiben, die neben $23.953\text{ g H}_2\text{SO}_4$, die zur Bildung von neutralem Sulfat erforderlich sind, und neben 0.959 g Ameisensäure, den gefundenen 11.2639 g Natrium gegenüberstehen. Die Ausbeute an Ameisensäure hat also hier 8.5% der theoretischen Menge betragen und soweit dieselbe auch hinter den früher (ohne Säurezusatz) erreichten Ausbeuten zurücksteht, bleibt es doch bemerkenswerth, dass sich Ameisensäure durch Reduction von Kohlensäure im Schosse einer von Anfang bis zu Ende des Versuches jederzeit stark sauren Flüssigkeit, die auf ein Atom Natrium ein Molekül Schwefelsäure enthielt, in nicht unerheblicher Menge bilden kann.

Andere Reductionsproducte als Ameisensäure (es wurde besonders auf fixe organische Körper, ferner auf Formaldehyd, auf Methylalkohol geprüft) konnten nicht aufgefunden werden.

Ein noch etwas grösseres Verhältniss von Schwefelsäure kam in dem folgenden mit circa $\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam durchgeführten Versuch zur Verwendung. Filtrat vom Quecksilber sammt Waschwasser = 1500 cm^3 . 30 cm^3 davon hinter-

liessen beim Abdampfen etc. $0\cdot9533\text{ g Na}_2\text{SO}_4$. Andere 30 cm^3 lieferten $0\cdot9536\text{ g Na}_2\text{SO}_4$. Nimmt man davon das Mittel, so berechnen sich für die gesammten anderthalb Liter Filtrat ein Gehalt von $15\cdot4628\text{ g Natrium}$, welche $32\cdot882\text{ g H}_2\text{SO}_4$ zu neutralem Sulfat zu binden vermögen.

50 cm^3 des Filtrates mit Soda alkalisch gemacht erforderten $15\cdot92\text{ cm}^3$ Permanganatlösung, woraus sich für die anderthalb Liter Filtrat ein Gehalt von $0\cdot7\text{ g Ameisensäure}$ berechnet. (Diese Zahl dürfte um ein Geringes zu hoch sein, da sich nachträglich herausstellte, dass die bei dieser Bestimmung zugesetzte Soda nicht ganz rein war und eine schwach reducirende Wirkung auf Permanganat ausübte.)

20 cm^3 des Filtrates erforderten zur Neutralisation $43\cdot61\text{ cm}^3$ Lauge entsprechend $0\cdot607\text{ g}$ freier Schwefelsäure. Daraus berechnet man, dass die gesammten 1500 cm^3 , wenn man die darin enthaltene freie Säure als Schwefelsäure in Rechnung zieht, $45\cdot525\text{ g H}_2\text{SO}_4$ enthalten. Zieht man davon die der gefundenen Ameisensäure äquivalente Menge Schwefelsäure, d. i. $0\cdot7456\text{ g}$ ab, so verbleiben $44\cdot78\text{ g H}_2\text{SO}_4$, die neben $32\cdot882\text{ g H}_2\text{SO}_4$, welche zur Bildung von neutralem Sulfat erforderlich sind, und neben $0\cdot7\text{ g}$ Ameisensäure den in den 1500 cm^3 Lösung enthaltenen $15\cdot4628\text{ g Natrium}$ gegenüberstehen.

Für die Bestimmung der Ameisensäure durch Destillation wurden 1300 cm^3 des Filtrates verwendet, die mit Wasserdampf so lang destillirt wurden, als das Destillat noch sauer überging. Das Destillat wurde mit Baryumcarbonat geschüttelt, zur Trockne gedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat zur Trockne gedampft und auf diese Weise ein Rückstand von $1\cdot3867\text{ g}$ im Toluolbad getrocknetem Baryumsalz gewonnen.

Dass dies Baryumsalz wirklich ameisen-saures Salz war, folgt, abgesehen von den damit ausgeführten qualitativen Reactionen, aus der Baryumbestimmung, indem $0\cdot5043\text{ g}$ davon $0\cdot516\text{ g BaSO}_4$ lieferten, daher $60\cdot18\%$ Ba enthielten. (Ameisen-saures Baryum enthält $60\cdot39\%$ Ba).

Daraus folgt, dass die gesammten 1500 cm^3 Filtrat $1\cdot6\text{ g}$ ameisen-saures Baryum geliefert hätten und somit $0\cdot6479\text{ g}$ Ameisensäure enthielten. Die auf vorstehende Weise durch-

geführten Ameisensäurebestimmungen geben stets etwas zu niedrige Werthe, doch nähert sich die gefundene Zahl 0·6479 immerhin der mittelst der Permanganatmethode (diesmal wahrscheinlich etwas zu hoch) gefundenen Zahl 0·7 hinlänglich, um den Schluss zu rechtfertigen, dass auch unter den Umständen, wie sie bei diesem Versuch geherrscht haben, kein anderer (der Wirkung auf Permanganat fähiger) Körper durch Reduction der Kohlensäure entstanden ist als Ameisensäure. Die Ausbeute betrug diesmal, wo das Verhältniss von 1 Na auf 1·18 H_2SO_4 bestanden hat, 4·5 % der theoretisch möglichen Menge Ameisensäure.

Aus sämmtlichen von mir ausgeführten (auch den hier nicht besprochenen) Versuchen über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser und Kohlensäure bei Gegenwart von Mineralsäuren ergibt sich, dass die Bildung von Ameisensäure auch noch bei stark saurer Reaction, und wenn die Säuremenge selbst das Doppelte von jener beträgt, die zur Bildung eines neutralen Salzes erforderlich wäre, noch immer statt hat, dass aber allerdings ihre Menge in dem Masse abnimmt, als die zugesetzte Säuremenge grösser wird. Die Ursache dieser Abnahme kann eine doppelte sein, einmal weil die Gegenwart der Säure für die Ameisensäurebildung direct ungünstig ist, zum anderen weil die Gasentwicklung beim Eintragen des Amalgams in die saure Lösung viel lebhafter und in viel kürzerer Zeit sich vollzieht als beim Eintragen in Wasser, daher viel mehr davon für die reducirende Wirkung verloren geht und als freies Wasserstoffgas entweicht.

Es war nun von Interesse, noch andere Quellen nascenten Wasserstoffs in ihrem Verhalten zu wässriger Kohlensäure zu untersuchen, und zwar durfte man sich umso mehr Erfolg davon versprechen, als nach vorstehenden Versuchen die Reduction der Kohlensäure nicht nur in alkalisch und neutral, sondern auch in sauer reagirenden Flüssigkeiten, ja selbst in solchen, die einen ziemlich beträchtlichen Überschuss von Säure enthalten, erfolgen kann.

Einwirkung von Zink (oder Aluminium) und Säuren auf wässrige Kohlensäurelösung.

Es wurde Kohlensäure durch Wasser geleitet, in dem sich Zink oder Aluminium befand und in welches die äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen allmählig eingetragen wurde. In anderen Versuchen liess man Kohlensäure durch ein verticales, mit Zinkdrehsphären gefülltes Rohr strömen, in welches verdünnte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure von oben langsam herabrieselte und das entweder in directem Sonnenschein oder zerstreutem Licht aufgestellt war. In einem ferneren Versuch wurde zum Behufe einer energischeren, mit geringerem Säureaufwand zu erzielenden Einwirkung statt gewöhnlichen Zinks Kupferzink (das sogenannte Kupferzinkpaar) in das kohlensaure Wasser gebracht, das mit viel weniger Schwefelsäure, als dem Zink entsprach, versetzt war und durch welches ein Strom von Kohlensäure und zugleich von Schwefelwasserstoff geleitet wurde.

Sämmtliche Versuche gaben ein negatives Resultat. Zwar wurden Spuren eines reducirend wirkenden Körpers, der wahrscheinlich Ameisensäure war (schwache Sublimatreaction), erhalten, doch konnten weder nennenswerthe Mengen dieser Säure noch irgend ein anderes Reductionsproduct aufgefunden werden. Auch die Prüfung auf Formaldehyd des vorgeschlagenen Wassers und Ammoniaks, durch welches die abziehenden Gase strichen, gab ein negatives Resultat.

Einwirkung von Magnesium oder platinirtem Magnesium auf wässrige Kohlensäurelösung.

Das Magnesium wirkt wohl ein, wie dies schon Ballo¹ beobachtet hat, doch ist die Einwirkung eine äusserst langsame. Als nach längerer Dauer des Versuches von dem noch ungelöst gebliebenen Theil des Magnesiums und dem allmählig entstandenen weissen Niederschlag von Carbonat abfiltrirt wurde, konnten aus dem Filtrat durch Destillation mit Wasserdampf nach Zusatz von Schwefelsäure und Überführung des sehr

¹ Berl. Ber. 1882, S. 3004 und 1884, S. 6.

schwach saueren Destillates in Baryumsalz nur Spuren von ameisensaurem Baryum (an den qualitativen Reactionen kenntlich) erhalten werden. Auch die an einem Theile des Filtrates nach Zusatz von Soda vorgenommene Titration mit Chamäleon zeigte, dass nur äusserst wenig einer reducirenden Substanz entstanden war.

Dasselbe negative Resultat wurde bei Anwendung von oberflächlich platinirtem Magnesium, das viel kräftiger als Magnesium einwirkt, erhalten. Es gelang zwar durch Wechseln des Wassers und durch lange Dauer des Versuches (23 Tage) das ganze Magnesium (7 g) in Lösung zu bringen, doch konnten, sei es mittelst Permanganat, sei es durch Destillation des angesäuerten Filtrates mit Wasserdampf nur zweifelhafte Spuren von Ameisensäure nachgewiesen werden. Zu demselben negativen Ergebniss ist, wie schon erwähnt, auch Ballo gelangt.

Einwirkung von Aluminiumamalgam auf wässrige Kohlen-säurelösung.

Aluminiumamalgam ist ein besonders schätzbares reducirendes Agens, weil es, was gerade für die vorliegende Untersuchung von Wichtigkeit war, auch auf neutrale Flüssigkeiten einwirkt und im Allgemeinen keine Veränderung des neutralen Zustandes hervorbringt.

Für die Anwendung zur Reduction ist es nicht nothwendig die mühsam zu beschaffende reine Aluminiumquecksilberverbindung darzustellen. Es genügt, einen blankgeputzten Aluminiumblechstreifen von der Grösse, wie man ihn gerade verwenden will, mit etwas Quecksilber und concentrirter Kalilauge ein Paar Minuten zu schütteln, dann rasch mit Wasser gut abzuspülen, eventuell noch schnell mit Fliesspapier abzutrocknen und in die zur Reduction bestimmte Flüssigkeit zu werfen. Obgleich unter diesen Umständen die Amalgamirung nur an der Oberfläche stattgefunden hat und keineswegs in die Tiefe gedrungen ist, findet doch die Einwirkung auf Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aluminiumhydroxyd in vorzüglicher Weise statt und schreitet, indem sich die Amalgamirung wohl von einer Schicht zur anderen überträgt, so lange fort, bis das ganze Aluminium aufgezehrt ist. Ich will

noch hinzufügen, dass im Handel auch solches Aluminiumblech vorkommt, das nach der wie oben vorgenommenen Amalgamirung auf Wasser nicht einwirkt. Wahrscheinlich spielen sehr geringe Verunreinigungen hier eine massgebende Rolle.

5 g Aluminiumblech im amalgamirten Zustande wurden portionenweise in 800 cm^3 Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt war und durch welches Kohlensäure geleitet wurde, eingetragen. Nach einigen Tagen waren die Blechstücke verschwunden und fand sich ein Thonerdeniederschlag ausgeschieden. Durch Schwefelsäurezusatz und Erwärmen wurde der Niederschlag gelöst und die Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Sowohl Destillat als Rückstand wurden untersucht, doch konnte nichts anderes als blosses Spuren von Ameisensäure darin aufgefunden werden. Auch in dem Wasser und Ammoniak der Vorlagen, durch welche die abziehenden Gase strichen, wurde kein Reductionsproduct gefunden.

Die negativen Resultate der vorstehend angeführten Versuche mit Zink, Magnesium und Aluminium konnten auf den Gedanken bringen, dass entweder der durch Natriumamalgam und analoge Körper entwickelte Wasserstoff durch besonders kräftig reducirende Eigenschaften (wenigstens gegenüber der Kohlensäure) ausgezeichnet sei, oder dass die Anwesenheit neben Kohlensäure von kohlensaurem Natrium und selbst von anderen Alkalisalzen (die letzteren Bedingungen haben bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser und Kohlensäure bei Gegenwart von Säuren bestanden) für die Reduction der Kohlensäure und Bildung von Ameisensäure von massgebender Bedeutung sei. Es schien mir daher des Versuches werth, die Einwirkung einerseits von Aluminiumamalgam, anderseits von Zink und Säure, von Magnesium etc. auf wässerige Kohlensäurelösung bei Gegenwart verschiedener Alkalisalze einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Einwirkung von Aluminiumamalgam auf wässerige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Alkalisalzen.

Natriumcarbonat. In 700 cm^3 Wasser wurden circa 14 g Natriumcarbonat aufgelöst und nun durch 14 Tage Kohlensäure

durchgeleitet. Während dieser Zeit wurden 4·7 g Aluminiumblech im amalgamirten Zustande portionenweise eingetragen. Dann wurde abfiltrirt und durch Waschen des Thonerdeniederschlages das Filtrat auf 1 l gebracht.

30 cm^3 aus dem Liter Filtrat lieferten beim Abdampfen mit Schwefelsäure, Abrauchen und schliesslichem Glühen mit Ammoncarbonat 0·5154 g Na_2SO_4 , woraus sich für den ganzen Liter ein Gehalt von 5·5725 g Natrium berechnet.

30 cm^3 aus dem Liter erforderten zur Neutralisation 20·61 cm^3 titrirter Salzsäure, entsprechend 0·161693 g Natrium als Carbonat, daher der ganze Liter 5·3898 g Natrium in Form von Carbonat oder Bicarbonat enthält.

30 cm^3 erforderten bei der Titration mit Permanganat in Gegenwart von Soda bei einer Bestimmung 7·05, bei einer anderen 7·03 im Mittel also 7·04 cm^3 Permanganatlösung, woraus man für den ganzen Liter einen Gehalt von 0·34388 g Ameisensäure berechnet, die gebunden an 0·172 g Natrium als Salz in der Lösung enthalten waren.

Die Zusammenstellung ergibt:

Als Carbonat oder Bicarbonat vorhandenes Natrium	= 5·3898 g
Als Formiat vorhandenes Natrium	= 0·172 g
	Summe = 5·5618 g
Direct gefundene Gesamtmenge des Natriums . . .	= 5·5725 g.

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Es wurde ausserdem noch eine Ameisensäurebestimmung durch Destillation vorgenommen, indem 850 cm^3 aus dem Liter Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und mit Dampf destillirt wurden. Das saure Destillat in Baryumsalz übergeführt, gab 0·6035 g im Toluolbad getrocknetes Salz. Dass dieses wirklich ameisensaures Baryum war, ergibt sich aus der Baryumbestimmung, denn es lieferte 0·6175 g $BaSO_4$, enthält also 60·18% Ba (Theorie 60·39% Ba).

Aus der in 850 cm^3 gefundenen Ameisensäure 0·24439 g, entsprechend 0·6035 g Baryumsalz, berechnet man für den ganzen Liter Filtrat 0·2875 g Ameisensäure, was nicht unerheblich hinter der genaueren Permanganatbestimmung zurück-

bleibt. Wahrscheinlich ist in diesem Falle die Dampfdistillation nicht lange genug fortgesetzt worden.

Der Versuch hat das nicht uninteressante Resultat ergeben, dass in Folge des Zusatzes von Natriumcarbonat Ameisensäure, wenn auch nicht in grosser Ausbeute, doch immerhin in erheblicher Menge, entstanden ist.

Natriumphosphat. In 700 cm^3 Wasser wurden circa 47 g krystallisirtes Dinatriumphosphat gelöst, Kohlensäure während 14 Tagen durchgeleitet und im Laufe dieser Zeit $4\cdot7\text{ g}$ Aluminiumblech in amalgamirtem Zustande portionenweise eingetragen. Dann wurde vom Niederschlag abfiltrirt und durch Waschen desselben das Filtrat auf 1 l gebracht. Bemerkenswerth ist, dass es nur schwer und nur durch wiederholtes Filtriren gelang ein klares Filtrat zu erhalten, ferner dass das Filtrat schwach alkalisch reagirte und endlich, dass der Thonerdeniederschlag auch nach sorgfältigem Auswaschen des phosphorsäuren Natriums noch reichlich Phosphorsäure, offenbar als Aluminiumphosphat, enthielt.

30 cm^3 aus dem Liter Filtrat, mit Natriumcarbonat versetzt, consumirten $18\cdot5\text{ cm}^3$ Permanganatlösung, woraus sich für den ganzen Liter ein Gehalt von $0\cdot9037\text{ g}$ Ameisensäure berechnet.

Dass die reducirende Substanz auch wieder nichts anderes als Ameisensäure war, ergab sich aus ihrer Überführung in ameisensaures Baryum. 850 cm^3 aus dem Liter Filtrat wurden mit dem Thonerdeniederschlag (der vielleicht auch etwas Ameisensäure enthalten konnte) vereint, mit Schwefelsäure versetzt und mittelst Wasserdampf destillirt. Das saure Destillat wurde durch Schütteln mit überschüssigem kohlensauren Baryum neutralisirt, damit zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung abfiltrirt und zur Trockne gedampft. Das rückständige Salz im Toluolbade getrocknet, wog $1\cdot85\text{ g}$. Das so erhaltene ameisensaure Baryum ist der Natur der Sache nach mit etwas kohlensaurem Baryum und etwas Baryumsulfat (durch Wirkung der Gasflamme) verunreinigt, aber, wie zahlreiche Versuche zeigten, in so geringem Masse, dass es quantitativ, d. h. für die Berechnung der Ameisensäure nicht in Betracht kommt. Will man das ameisensaure Baryum ganz rein erhalten, so ist es am besten,

das Salz zu lösen, mit einem Tröpfchen Schwefelsäure zu versetzen (um das Baryumcarbonat in das unlöslichere Sulfat überzuführen), eventuell mit etwas reiner Thierkohle zu dige-
riren, was aber bei den hier besprochenen Versuchen meist nicht nöthig ist, dann abzufiltriren und die Lösung zur Trockne zu dampfen (am besten im Vacuum). Im vorliegenden Falle wurde diese Reinigung, bei der nur 8 cg verloren gingen, durchgeführt und dann das Salz nach Trocknen im Toluolbade analysirt.

0.5091 g Salz hinterliessen bei Behandlung mit Schwefelsäure 0.5225 g BaSO_4 , daher das Salz 60.37% Ba enthält (Theorie 60.39%).

0.2672 g Salz, mit Natriumcarbonat versetzt, erforderten bei der volumetrischen Ameisensäurebestimmung 73.95 cm³ Permanganatlösung, entsprechend 0.10837 g Ameisensäure (Theorie 0.1082 g Ameisensäure).

Das Salz ist also reines ameisensaures Baryum. Aus den oben erhaltenen 1.85 g Baryumformiat berechnet man für die Gesamtausbeute 2.1765 g Salz, d. h. 0.8814 g Ameisensäure, was mit dem Ergebniss der auf Ameisensäure berechneten Permanganattitration befriedigend übereinstimmt.

Auch in diesem Versuch ist also Ameisensäure durch Reduction von Kohlensäure gebildet worden, und zwar in grösserer Menge als bei dem vorhergehenden Versuch, in dem Natriumcarbonat statt Phosphat zur Verwendung gekommen war.

Kaliumsulfat. In 700 cm³ Wasser wurden 23 g Kaliumsulfat gelöst, Kohlensäure während 17 Tagen durchgeleitet und während dieser Zeit 5 g Aluminium als amalgamirtes Blech portionenweise eingetragen. Die Untersuchung wurde in ganz ähnlicher Weise wie die vorhergehenden durchgeführt.

30 cm³ aus dem Liter Filtrat, mit Soda versetzt und mit Chamäleon titirt, erforderten einmal 8.3, ein andermal 8.1 cm³ Permanganatlösung. Daraus folgt für den ganzen Liter ein Gehalt von 0.4 g Ameisensäure.

850 cm³ aus dem Liter Filtrat, angesäuert und mit Dampf destillirt, gaben ein saures Destillat, das 0.8211 g im Toluolbade getrocknetes Baryumsalz lieferte. Dieses Salz war ameisen-

saures Baryum, denn $0\cdot3077\text{ g}$ davon lieferten $0\cdot3152\text{ g BaSO}_4$, enthielten also $60\cdot25\%$ Ba (Theorie $60\cdot39\%$ Ba). Die $0\cdot8211\text{ g}$ ameisen-saures Baryum entsprechen $0\cdot3325\text{ g}$ Ameisensäure, woraus man für den ganzen Liter einen Gehalt von $0\cdot3912\text{ g}$ Ameisensäure berechnet, der dem mit der Permanganatmethode ermittelten Gehalt nahe kommt.

Nachdem auch in diesem Falle Ameisensäurebildung nachgewiesen worden war, schien es mir von einigem Interesse, auszumitteln, ob die Menge des zugesetzten Salzes auf die Menge der entstehenden Ameisensäure Einfluss übt. Zu diesem Zwecke wurden einige Zeit später noch die folgenden zwei Versuche mit Kaliumsulfat angestellt, bei deren einem 40 g , bei dem anderen 8 g Kaliumsulfat verwendet wurden, während sonst die Versuchsbedingungen dieselben blieben, wie im vorstehenden Versuch.

60 cm^3 aus dem Liter Filtrat (von dem Versuch mit 40 g Kaliumsulfat), mit Soda versetzt, erforderten $44\cdot62\text{ cm}^3$ Permanganatlösung, woraus man für den ganzen Liter einen Gehalt von $1\cdot0898\text{ g}$ Ameisensäure berechnet.

850 cm^3 desselben Filtrates, mit Schwefelsäure versetzt und mit Dampf destillirt, lieferten nach Überführung des Destillates in Baryumsalz $2\cdot0758\text{ g}$ im Toluolbade getrocknetes, ameisen-saures Baryum, woraus man für den ganzen Liter einen Gehalt von $0\cdot989\text{ g}$ Ameisensäure berechnet.

Bei der Gelegenheit wurde beobachtet, dass das Filtrat von dem Thonerdeniederschlag eine alkalische Reaction besass, sowie ferner dass der Niederschlag, nachdem er so lange gewaschen war, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure-reaction mehr zeigte, nach dem Auflösen in Salzsäure mit Baryumchlorid starken Niederschlag gab. Es war also Schwefelsäure in unlöslicher Form (basisch schwefelsaure Thonerde) in den Niederschlag übergegangen.

Bei dem Versuch mit 8 g Kaliumsulfat consumirten 100 cm^3 aus dem Liter Gesamtfiltrat, nach Versetzen mit Soda, $29\cdot5\text{ cm}^3$ Permanganatlösung, daher das gesammte Filtrat $0\cdot4323\text{ g}$ Ameisensäure enthält.

850 cm^3 desselben Filtrates, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Dampf destillirt, lieferten $0\cdot854\text{ g}$ im Toluolbad

getrocknetes Baryumsalz, welches, mit Schwefelsäure behandelt, 0.8736 g BaSO_4 gab, also 60.17% Ba enthielt (ameisensaures Baryum verlangt 60.39% Ba). Aus der so nach der Destillationsmethode gefundenen Menge ameisensaures Baryum berechnet sich für den ganzen Liter ein Gehalt von 0.4069 g Ameisensäure.

Auch in diesem Falle konnte in dem gewaschenen Thonerdeniederschlag ein Gehalt von Schwefelsäure constatirt werden.

Der Versuch mit 8 g schwefelsaurem Kalium hat ungefähr ebenso viel Ameisensäure ergeben, als der früher mit 23 g durchgeführte, aber kaum halb so viel als derjenige, bei dem 40 g Sulfat verwendet wurden. Es ist darnach immerhin wahrscheinlich, dass die grössere Salzmenge der reichlicheren Bildung von Ameisensäure günstig ist.

Kaliumtartrat. In 700 cm^3 Wasser wurden circa 30 g neutrales weinsaures Kalium aufgelöst, Kohlensäure während 17 Tagen durch die Lösung geleitet und portionenweise 5 g Aluminium als amalgamirtes Blech allmählig eingetragen. Schliesslich wurde vom Thonerdeniederschlag abfiltrirt, dieser gewaschen und das Filtrat auf 1 l gebracht. Dasselbe besass alkalische Reaction von entstandenem Kaliumcarbonat und enthielt Aluminium offenbar als weinsaures Salz in Lösung.

900 cm^3 aus dem Liter Filtrat wurden mit dem in Schwefelsäure gelösten Thonerdeniederschlag vereint und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei dafür gesorgt wurde, dass die Lösung im Destillirkolben stets verdünnt blieb. Das saure Destillat, in Baryumsalz übergeführt, gab 2.225 g im Toluolbade getrocknetes Salz, von welchem 0.4419 g , mit Schwefelsäure behandelt, 0.4533 g BaSO_4 lieferten, also 60.34% Ba enthielten (ameisensaures Baryum 60.39% Ba). Man berechnet daraus für die Gesamtausbeute an Ameisensäure 1.0011 g . (Der kleine Rechnungsfehler, der daraus erwächst, dass möglicherweise etwas Ameisensäure aus dem Thonerdeniederschlag zur Säure des Filtrates hinzugekommen ist, dürfte kaum in Betracht kommen.)

Sämmtliche vorstehende Versuche, bei denen Aluminium-amalgam auf wässrige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Alkalisalzen zur Wirkung gekommen ist, haben in Bezug auf Reduction der Kohlensäure zu Ameisensäure ein positives Ergebniss gehabt. Bemerkenswerth ist, dass Natriumcarbonat die relativ schlechteste Ausbeute ergeben hat.

Einwirkung von Zink, Magnesium oder Aluminium und Säuren auf wässrige Kohlensäurelösung bei Gegenwart von Alkalisalzen.

Sämmtliche Versuche dieser Art ergaben ein negatives Resultat. Es fand keine merkliche Reduction der Kohlensäure statt und wurden nur, ähnlich wie in früheren negativen Versuchen, über die schon berichtet worden ist, Spuren von Ameisensäure erhalten. Daran wurde nichts geändert, wenn statt granulirten Zinks oder Zinkdrehspähnen verkupfertes Zink (das sogenannte Kupferzinkpaar) oder platinirtes Zink, die viel energischer auf verdünnte Säuren einwirken, verwendet wurde.

Die Säure wurde allmählig eintropfen lassen oder portionenweise zugesetzt, und zwar im Allgemeinen nicht mehr als der Menge des verwendeten Metalles äquivalent war. Meist wurde Schwefelsäure verwendet, in einzelnen Versuchen Essigsäure oder Buttersäure. Als Salze, die zugesetzt wurden, fanden entweder Kaliumsulfat oder Natriumphosphat, in einem Versuch Kaliumbutyrat Verwendung.

Die Ausführung der Versuche und die Untersuchung der Lösungen nach der Reaction geschah in derselben Weise, wie es früher beschrieben wurde, oder mit den durch den gegebenen Fall gebotenen Modificationen, daher von deren näherer Beschreibung wohl abgesehen werden darf. Folgende Versuche wurden ausgeführt:

700 cm^3 Wasser + 23 g Kaliumsulfat + 15 g Zink, dazu im Laufe von 10 Tagen 22·7 g Schwefelsäure in 10 Portionen eingetragen, dann noch so lange stehen gelassen, als die Wasserstoffentwicklung anhielt. Während der ganzen Versuchsdauer wurde Kohlensäure durchgeleitet.

700 cm^3 Wasser + 45 g Dinatriumphosphat + 15 g Zink, dazu im Laufe von acht Tagen 23 g Schwefelsäure portionen-

weise zugefügt und während dieser Zeit und während weiterer acht Tage Kohlensäure durchgeleitet. Dann noch vier weitere Wochen stehen gelassen, ehe zur Untersuchung geschritten wurde.

1000 cm^3 Wasser + 24 g Kaliumsulfat + 37 g Kupferzink (enthaltend circa 22 g Zink), dazu 15 g Eisessig gefügt und während 17 Tagen zugleich Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet.

In 600 cm^3 Wasser wurden 24 g Kaliumsulfat gelöst und in kleinen Portionen platinirtes Zink (im Ganzen 9 g), ferner abwechselnd Schwefelsäure und Kali eingetragen; während der ganzen Versuchsdauer von 13 Tagen strömte Kohlensäure durch die Flüssigkeit.

Auf 15 g platinirtes Zink wurden 500 cm^3 Wasser mit darin aufgelösten 24 g Kaliumbutyrat gegossen und allmählig 20 g Buttersäure eintropfen gelassen. Nach 10 Tagen wurde die überstehende Lösung vom Zink abgegossen und abermals Wasser, buttersaures Kalium und Buttersäure in denselben Mengen und Verhältnissen dazugebracht. Während der ganzen 20tägigen Versuchsdauer wurde Kohlensäure durchgeleitet.

In 700 cm^3 Wasser wurden 45 g Dinatriumphosphat gelöst, 5 g Aluminium sammt der äquivalenten Menge Schwefelsäure eingetragen und zur Erleichterung des Angriffes noch etwas Quecksilber zugesetzt. Während der ganzen fünftägigen Versuchsdauer wurde Kohlensäure durchgeleitet.

In 700 cm^3 Wasser wurden 24 g Kaliumsulfat gelöst und 6 g Magnesium in Portionen zu $\frac{1}{2}$ g unter jedesmaligem Zusatz der äquivalenten Menge Schwefelsäure eingetragen. Kohlensäure während der ganzen Versuchsdauer durchgeleitet.

Die folgenden Versuche wurden in Gegenwart von Alkalisalzen, aber ohne Zusatz von Säuren ausgeführt.

Einwirkung von Magnesium oder platinirtem Magnesium auf wässrige Kohlensäurelösung in Gegenwart von Alkalisalzen.

In 700 cm^3 Wasser wurden 45 g krystallisirtes Dinatriumphosphat gelöst, Kohlensäure durchgeleitet und portionenweise 6 g Magnesium eingetragen. Die Einwirkung erfolgt unter Bildung eines weissen Niederschlages nur sehr langsam, so

dass der Versuch unterbrochen wurde, bevor alles Magnesium consumirt war. In dem Filtrate konnten nur zweifelhafte Spuren von Ameisensäure aufgefunden werden.

In einem zweiten, ganz ähnlichen Versuch wurde platinirtes Magnesium verwendet. Um diesmal den Versuch zu Ende führen zu können, wurde nach Aufhören der Einwirkung von dem entstandenen weissen, krystallinischen Niederschlag abfiltrirt, zum Kochen erhitzt, wodurch noch ein flockiger Niederschlag abgeschieden wurde, abermals filtrirt und das Filtrat zur Fortsetzung des Versuches durch Sättigen mit Kohlensäure und Eintragen einer neuen Partie platinirtes Magnesium benützt. Diese Operationen (Aufkochen und Abfiltriren) wurden mehrmals wiederholt und dadurch erreicht, dass im Laufe von 18 Tagen 6 g Magnesium zur Einwirkung kamen.

Die erhaltenen Niederschläge scheinen aus Magnesiumnatriumphosphat zu bestehen und durch Waschen mit Wasser Zersetzung zu erleiden. In dem Filtrat konnten wieder nur Spuren von Ameisensäure aufgefunden werden.

Einwirkung von platinirtem Zink auf wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd oder Ammoniak, während Kohlensäure durchgeleitet wurde.

Auch das Ergebniss dieser Versuche, bei denen die Anfangs lebhafte Wasserstoffentwicklung allmählig aufhörte und sich ein Carbonatniederschlag bildete, war negativ.

Im Anschlusse an diese Versuche prüfte ich auch Maly's Angabe, dass heisse Kalilauge mit Zink und Zinkcarbonat Ameisensäure liefert.

15 g Zinkstaub und 5 g Zinkcarbonat wurden mit 200 g Wasser, in dem 20 g Kaliumhydroxyd gelöst waren, übergossen und durch 48 Stunden gelinde erwärmt, wobei nur sehr geringe Gasentwicklung beobachtet wurde. Als dann überschüssige Schwefelsäure zugesetzt wurde, trat starke Wasserstoffentwicklung ein; im Destillat konnte keine Ameisensäure nachgewiesen werden. Ich fand also Maly's Angabe nicht bestätigt. Übrigens sind die Bedingungen, unter denen er arbeitete, aus der Ab-

handlung nicht zu ersehen, und gibt er anderseits selbst an, nur sehr wenig Ameisensäure erhalten zu haben.

Es ist bemerkenswerth, dass sämmtliche sehr zahlreiche Versuche, in denen Zink zur Wasserstoffentwicklung benützt worden ist, ausnahmslos ein negatives Resultat ergeben haben. Man könnte dadurch auf den Gedanken gebracht werden, dass möglicherweise die in Lösung gehenden Zinksalze ein Hinderniss für die Reduction der Kohlensäure abgeben, und es schien mir daher im Interesse einer richtigen Interpretation der beschriebenen Versuche wünschenswerth, einen darauf bezüglichen Versuch anzustellen.

700 cm^3 Wasser, in denen 45 g krystallisirtes Zinksulfat gelöst waren, wurden mit Kohlensäure gesättigt und, während Kohlensäure durch 12 Tage durchgeleitet wurde, 2000 g Natriumamalgam in Portionen zu 100 g und zugleich 16 g Schwefelsäure, in entsprechende Portionen getheilt, eingetragen. Dann wurde von Quecksilber abfiltrirt, gewaschen und das Filtrat auf 2 l gebracht.

50 cm^3 des Filtrates lieferten bei der Natriumbestimmung nach Abscheidung des Zinks mittelst Schwefelammonium und Chlorammonium 1.0322 g Na_2SO_4 , woraus man für die ganzen 2 l Filtrat einen Gehalt von 13.392 g Natrium berechnet.

100 cm^3 des Filtrates, mit Soda versetzt, consumirten 55.85 cm^3 Permanganatlösung; daher enthalten die 2 l Filtrat 1.6369 g Ameisensäure.

1750 g des Filtrates, mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt, gaben ein saueres Destillat, das, in Baryumsalz übergeführt, 3.0136 g im Toluolbade getrocknetes ameisen-saures Baryum lieferte. Daraus berechnet man für die 2 l Filtrat einen Gehalt von 1.3947 g Ameisensäure.

Der Versuch hat also ergeben, dass die Reduction von Kohlensäure zu Ameisensäure auch in Gegenwart von gelöstem Zinksalz (wenigstens von basischem Sulfat) stattfinden kann.

Überblickt man die ganze Reihe von Versuchen, über die in Vorstehendem Bericht erstattet worden ist, so lassen sich

mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die folgenden Schlüsse daraus ziehen:

1. In Wasser gelöste Kohlensäure wird durch nascirenden Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht reducirt.

2. Bicarbonate von Alkali- oder alkalischen Erdmetallen (nicht von Magnesium), besonders wenn sie in Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer Bildung gegeben sind, werden durch nascirenden Wasserstoff leicht, und zwar immer zu ameisen-saurem Salz reducirt.

3. Jedesmal, wenn in den beschriebenen Versuchen überhaupt Ameisensäure sich gebildet hat, ist ihre Bildung nach 2) erfolgt.

4. Das Licht spielt bei den hier behandelten Reductionen keinerlei Rolle.

5. Das einzige Reductionsproduct ist Ameisensäure.

Discussion dieser Sätze. Satz 1 ergibt sich aus der Betrachtung sämmtlicher mit negativem Erfolg ausgeführter Versuche. Wohl ist bei der Mehrzahl derselben die Reaction der Lösung mehr oder minder stark sauer gewesen, und könnte man geneigt sein, nicht sowohl in den Versuchsbedingungen, welche die Bildung von Bicarbonat ausschliessen, als vielmehr in dem Vorhandensein freier Säure die Ursache des negativen Ergebnisses zu suchen. Aber mit einer solchen Deutung im Widerspruch stehen die Beobachtungen, dass wässrige Kohlensäure durch Magnesium und insbesondere, dass sie durch Aluminiumamalgam nicht reducirt wird.

Der Versuch mit Aluminiumamalgam bietet für eine Reduction der wässrigen Kohlensäure, wenn sie überhaupt möglich ist, die einfachsten und günstigsten Bedingungen; hier ist keine Säure zugegen, noch sonst ein Körper, der die Reaction beeinträchtigen könnte, und anderseits ist das Aluminiumamalgam ein sehr kräftig wirkendes, reducirendes Agens, das zugleich den Vorthail bietet, keine stürmische Wasserstoffentwicklung hervorzurufen.

Die sub 2) und 3) ausgesprochenen Sätze stehen in Einklang mit den Beobachtungen über die Einwirkung von Natrium-, Kalium- oder Baryumamalgam auf wässrige Kohlensäure. Nicht nur wurde eine Reduction von Kohlensäure zu Ameisensäure, respective von nascirendem Bicarbonat zu Formiat festgestellt, sondern die Ausbeute nähert sich der theoretischen Menge. Weniger evident mag es erscheinen, dass die beobachtete Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Wasser, Kohlensäure und Alkalisalze (ohne Alkalisalze findet keine Reduction statt) auf die gleiche Ursache, nämlich die Bildung von nascirendem Bicarbonat zurückzuführen ist. Wenn man aber erwägt, dass bei dieser Reaction nachgewiesenermassen die entstehende Thonerde sich eines Theiles der im Alkalisalz enthaltenen Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure) bemächtigt, dass also nothwendigerweise Alkali frei wird, welches dann mit überschüssiger Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff zusammentrifft, so sieht man, dass hier in der That die sub 2) erfordernten Bedingungen für Ameisensäurebildung hergestellt sind. Allerdings unterliegt nur ein kleiner Theil des Alkalisalzes der besprochenen Umsetzung, aber dementsprechend findet auch die Ameisensäurebildung nur in beschränktem Masse statt und bleibt quantitativ weit hinter derjenigen zurück, die durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser und Kohlensäure statt hat.

Ich werde in einem noch anzuführenden Versuche, der in der Absicht, die hier gegebene Deutung zu prüfen, unternommen wurde, darthun, dass man die Ausbeute an Ameisensäure sehr beträchtlich erhöhen kann, wenn man dafür sorgt, dass aus dem in Lösung befindlichen Alkalisalz eine grössere Menge Alkali während des Versuches in Freiheit gesetzt wird.

Auffallend und der gegebenen Erklärung widersprechend mag es erscheinen, dass bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf eine wässrige Lösung von kohlensaurem Natrium, durch die Kohlensäure geleitet wurde, also bei einem Versuch, der scheinbar die allergünstigsten Bedingungen zur Ameisensäurebildung darbot, nicht nur nicht mehr, sondern sogar weniger Ameisensäure entstand, als bei den mit Anwendung

anderer Alkalisalze ausgeführten Versuchen. Die Erklärung mag vielleicht darin liegen, dass fertiges Bicarbonat schwerer angegriffen wird als das aus Ätznatron, Wasserstoff und Kohlensäure oder anderseits aus Natrium, Wasserstoff und Kohlensäure in Entstehung begriffene.

Ein schwerer wiegender Einwurf gegen die Annahme, dass Ameisensäure nur dann sich bilden kann, wenn nascirender Wasserstoff wirkt, während zugleich die Bedingungen zur Bildung von Bicarbonat gegeben sind, kann aus den Versuchen hergeleitet werden, in denen sich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser und Kohlensäure bei Gegenwart eines Überschusses von Phosphorsäure oder Schwefelsäure Ameisensäure gebildet hat. Dass bei einem während der ganzen Versuchsdauer festgehaltenen Verhältniss von 1 Na auf 1 H_2SO_4 sich jemals im Schosse der Flüssigkeit Bicarbonat oder Ätznatron und zum Schluss ameisensaures Natrium bilden konnte, erscheint kaum annehmbar. Vielleicht ist die folgende Betrachtung geeignet, Beobachtung und theoretische Erklärung in Übereinstimmung zu bringen. Das Natriumamalgam nimmt ein bei weitem kleineres Volumen ein als die Schwefelsäurelösung. In der beliebig dünn zu denkenden Flüssigkeitsschicht, die sich in unmittelbarer Berührung mit dem Natriumamalgam befindet, wird vielleicht die Zahl der Schwefelsäuremoleküle nicht gross genug sein, um das aus dem Quecksilber austretende Natrium vollständig in Sulfat zu verwandeln; es wird daher Natrium übrig bleiben, das entweder direct oder nach Umsetzung zu Ätznatron sich mit Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff zu ameisensaurem Natrium vereinigen kann. Freilich wird durch Strömungen in der Flüssigkeit wie durch Diffusion das entstandene ameisensaure Salz sich bald in der ganzen Flüssigkeit vertheilen und in saures Natriumsulfat und freie Ameisensäure umsetzen, aber für die neue, mit dem Amalgam in unmittelbare Berührung tretende Flüssigkeitsschicht wird dasselbe gelten wie oben, so dass in dieser Schicht keine saure Reaction herrscht und die Möglichkeit zur Bildung von ameisensaurem Natrium gegeben ist. Natürlich wird die Ausbeute an Ameisensäure um so geringer ausfallen, je mehr Schwefelsäure in der Lösung zugegen ist, was ja mit der

Erfahrung übereinstimmt. Dagegen ist leicht einzusehen, dass, wenn verdünnte Schwefelsäure auf Zink, sei es auch in Gegenwart eines neutralen Alkalisalzes, einwirkt, weder an der Berührungsstelle mit Zink, noch an anderer Stelle die Bedingungen zur Bildung von ätzendem Alkali oder von Alkalibicarbonat, daher auch nicht zur Bildung von Ameisensaurem Salz gegeben sind. Wenn daher, wie hier als Resultat sämtlicher Versuche angenommen wird, Kohlensäure selbst nicht reducirbar ist, so muss, wie es in der That das Experiment gezeigt hat, das Ergebniss aller mit Zink (Magnesium, Aluminium) und Säure angestellten Versuche, gleichviel ob Alkalisalz zugegen ist oder nicht, ein negatives sein.

Dagegen könnte man vielleicht in dem negativen Erfolg des Versuches, bei welchem platinirtes Zink auf Ätzkalilösung einwirkte, während Kohlensäure durchgeleitet wurde, einen Widerspruch mit den hier entwickelten Vorstellungen finden, da scheinbar die Bedingungen zur Ameisensäurebildung durch das Zusammentreffen von nascirendem Wasserstoff mit Kali und Kohlensäure realisirt sind. In Wirklichkeit dürfte es sich so verhalten, dass die Wasserstoffentwicklung nur so lange anhält, als freies Ätzkali zugegen ist; ebenso lange aber kann keine Bicarbonatbildung stattfinden, und wenn diese beginnt, hört die Wasserstoffentwicklung auf.

Es bliebe noch die Frage übrig, ob neutrales Carbonat durch nascirenden Wasserstoff zu Formiat reducirt werden kann. Versuche, über die ich noch berichten werde, haben diese Frage negativ entschieden.

Dass Magnesium, obgleich es mit kohlensaurem Wasser Wasserstoff (übrigens nur langsam) entwickelt, trotzdem zur Bildung von Ameisensaurem Magnesium nicht Anlass gibt, dürfte wohl mit dem schwächer elektro-positiven Charakter dieses Metalles im Vergleich zu Baryum oder den Alkalimetallen zusammenhängen.¹

Die Sätze 4) und 5) ergeben sich unmittelbar aus den mitgetheilten Versuchen. Was den meines Erachtens sehr wichtigen

¹ Möglicherweise spielt auch die Zersetzung, welcher Magnesiumsalze durch Wasser unterliegen, und die der Bildung eines Ions HCO_3 hinderlich sein mag, dabei eine Rolle.

Satz 5) anlangt, so wurde nicht nur sehr häufig und immer mit negativem Erfolg auf diejenigen Reductionsproducte, deren Bildung am ehesten zu erwarten war, geprüft, wie z. B. auf Oxalsäure, auf Formaldehyd und dessen zuckerartige Condensationsproducte, oder auf Methylalkohol, sondern es wurde auch der auf einen weit grösseren Kreis organischer Substanzen sich erstreckende Beweis erbracht, dass keine andere der Einwirkung auf Permanganat fähige Substanz ausser Ameisensäure entstanden ist. Die Bestimmung der Ameisensäure durch Destillation und Wägung der destillirten Säure in Form von Baryumsalz gab zwar etwas kleinere Werthe als die Bestimmung mittelst Permanganat in der ursprünglichen, der Reduction unterworfenen Flüssigkeit, aber die Differenz ist so gering, dass sie auf Rechnung der bei der Destillationsmethode unvermeidlichen Versuchsfehler (die in der Richtung liegen zu wenig finden zu lassen) gesetzt werden muss. Unter allen Umständen ist für das Vorhandensein solcher von Ameisensäure verschiedener, auf Permanganat reducirend wirkender Körper eine äusserst enge Grenze gezogen, so dass es sich wenn überhaupt höchstens um das Auftreten von Spuren solcher Körper handeln könnte.

Die vorstehende Discussion der fünf Sätze, die ich als das Resultat vorliegender Experimentaluntersuchung ansehe, hat noch einige Versuche zur Aufklärung aller in Betracht kommenden Umstände und zur eventuellen Bestätigung der aufgestellten Behauptungen wünschenswerth gemacht und will ich daher dieselben hier anschliessen.

Zur Bestätigung für die Behauptung, dass bei den Versuchen mit Aluminiumamalgam in Gegenwart von Alkalisalzen die Ameisensäurebildung an das Freiwerden von Alkali geknüpft ist und daher in dem Masse reichlicher erfolgt als mehr Alkali aus seinem Salz abgeschieden wird, dient der folgende Versuch:

In 1 l Wasser wurden 23 g Kaliumsulfat aufgelöst und, während Kohlensäure sieben Tage lang durchströmte, 5 g Aluminium in amalgamirtem Zustand portionenweise eingetragen. Zugleich tropfte während der ganzen Versuchsdauer Baryt-

wasser, dessen Gesamtquantum den 23 g Kaliumsulfat äquivalent war, durch einen Tropftrichter in die Flüssigkeit. Der reichliche Niederschlag, der sich während der Reaction bildete und von dem schliesslich abfiltrirt wurde, bestand aus Thonerde, schwefelsaurem und kohlensaurem Baryum. Das Filtrat sammt Waschwasser wurde auf einen Liter eingedampft.

100 cm^3 aus dem Liter Filtrat mit Soda versetzt erforderten bei der volumetrischen Ameisensäurebestimmung 350.1 cm^3 Permanganatlösung, woraus sich für das ganze Filtrat ein Gehalt von 5.1305 g Ameisensäure ergibt.

800 cm^3 des Filtrates mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt lieferten nach Überführung des sauren Destillates in Baryumsalz 9.9493 g im Toluolbade getrocknetes Salz, wovon 0.521 g nach Abdampfen mit Schwefelsäure etc. 0.5334 g $BaSO_4$ hinterliessen. Das Salz enthält daher 60.22 % Ba und ist also ameisen-saures Baryum (Theorie 60.39 % Ba). Aus der erhaltenen Menge Baryumsalz berechnet man für den ganzen Liter einen Gehalt von 5.0363 g Ameisensäure, was dem mittelst Permanganat ermittelten Gehalt sehr nahe kommt.

Vergleicht man die hier erhaltene Ausbeute an Ameisensäure mit der bei einem früheren Versuch ohne Zusatz von Baryt, aber unter sonst ganz gleichen Umständen erhaltenen (0.4 g Ameisensäure), so sieht man, dass sie mehr als das Zwölfwache beträgt, was weit über zufällige Differenzen von einem Versuch zum anderen hinausgeht und offenbar auf Rechnung des zugefügten Baryts, respective des aus dem Kaliumsulfat dadurch frei gewordenen Kalis, das sich mit Kohlensäure und nascirendem Wasserstoff zu Formiat vereinigt, zu setzen ist.

Zur Prüfung, ob neutrales Natriumcarbonat durch nascirenden Wasserstoff reducirbar ist, wurden 11.33 g frisch geschmolzenes Natriumcarbonat in 800 cm^3 ausgekochten Wassers gelöst und an acht aufeinander folgenden Tagen je 50 g eines circa 2½ % igen Natriumamalgams, im Ganzen also 400 g davon eingetragen. 12 Tage nach der letzten Eintragung wurde vom Quecksilber abfiltrirt und das Filtrat nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure der Destillation mit Wasser-

dampf unterworfen. Das Destillat war nicht sauer, es war also keine Ameisensäure entstanden.

Ein zweiter ähnlicher Versuch, in welchem 6 g Natrium in Form einprocentigen Amalgams successive in 12 Portionen in eine Lösung von 15 g calcinirter Soda eingetragen wurden, ergab nur Spuren von Ameisensäure.

Nicht uninteressant ist es, diese Versuche mit dem folgenden zu vergleichen, der sich nur dadurch unterscheidet, dass in die Sodalösung ausser dem Natriumamalgam noch zugleich Schwefelsäure eingetragen wurde, und zwar in solchem Verhältniss, dass dadurch nicht nur das eingetragene Natrium, sondern schliesslich auch die Hälfte der vorhandenen Soda in Sulfat übergeführt wurde. Es musste daher Bicarbonat in der Lösung sich bilden.

15 g geglühtes Natriumcarbonat wurden in 700 cm^3 Wasser gelöst und in die Lösung 6 $\frac{1}{2}$ g Natrium in Form von einprocentigem Amalgam, und zwar successive in 13 Portionen à $\frac{1}{2}$ g Natrium eingetragen. Zugleich mit jeder Eintragung liess ich ein gemessenes Quantum verdünnter Schwefelsäure, das 1.6 g H_2SO_4 enthielt, eintropfen, so dass im Ganzen 20.8 g H_2SO_4 verwendet wurden. Nach 12tägiger Dauer des Versuches (was für eine vollständige Reaction des Natriumamalgams allerdings nicht ausreicht) wurde abfiltrirt und das Filtrat auf 1 l gebracht. 100 cm^3 davon, mit Soda versetzt, erforderten im Mittel zweier Versuche 23 cm^3 Permanganatlösung, woraus man für den ganzen Liter Filtrat einen Gehalt von 0.337 g Ameisensäure berechnet. Dies Resultat wurde noch an einem anderen Theile des Filtrates durch Destillation mit Schwefelsäure und Überführung des Destillates in ameisen-saures Baryum, das gewogen und dessen qualitative Reactionen beobachtet wurden, controlirt.

Hier also, offenbar weil Gelegenheit zur Bicarbonatbildung gegeben war, ist Ameisensäure in erheblicher Menge entstanden. Dass die Ausbeute nicht noch grösser war, ist wohl so zu erklären, dass beim Eintropfen der Schwefelsäure, ferner durch die andauernde Wasserstoffentwicklung Kohlensäure entwichen ist, die in Ermangelung zugeleiteter Kohlensäure nicht ersetzt wurde und für die Formiatbildung verloren ging.

Es wurde auch noch versucht, neutrales Natriumcarbonat durch Aluminiumamalgam zu reduciren, indem 18 g Soda in 700 *cm*³ Wasser gelöst und allmählig 5 g Aluminium in Form von Amalgam eingetragen wurden. Die Einwirkung war eine äusserst langsame, so dass circa zwei Monate zur Umwandlung des Aluminiums in Thonerde erforderlich waren. Obwohl die langsame Entwicklung des Wasserstoffes für die Reduction nur günstig sein konnte, wurde dennoch keine Reduction beobachtet und konnte keine Ameisensäure nachgewiesen werden.

Zum Schlusse möchte ich noch auf eine im Vorstehenden mehrfach erwähnte auffallende Beobachtung zurückkommen. In den meisten Versuchen nämlich, deren Ergebniss in Bezug auf Reduction der Kohlensäure zu Ameisensäure als negativ bezeichnet worden ist, wurden, wofern eine sorgfältige Untersuchung vorgenommen wurde, Spuren von Ameisensäure aufgefunden. Der Nachweis, der nur qualitativ geführt werden konnte, stützte sich meist darauf, dass beim Destilliren der angesäuerten Reductionsflüssigkeit ein ganz schwach saures Destillat erhalten wurde, das mit Baryumcarbonat sehr wenig eines löslichen Salzes lieferte, an dem reducirende Wirkung auf Kaliumpermanganat, auf alkalische Silberlösung auf Mercurichlorid constatirt wurde. Ich lasse es dahin gestellt, ob der Schluss auf Ameisensäure unter solchen Umständen ein ganz zuverlässiger ist. Wie vorsichtig man mit solchen Schlüssen sein muss, mag z. B. daraus entnommen werden, dass Natriumamalgam, in vorher ausgekochtes Wasser eingetragen, demselben eine freilich nur sehr geringe reducirende Wirkung auf Kaliumpermanganat mittheilt (sei es von einer Spur im Wasser zurückgehaltener Kohlensäure, die in Ameisensäure übergeführt wird, sei es von Unreinheiten des Natriumamalgams), — dass eine ähnliche sehr schwach reducirende Wirkung dem mit Schwefelsäure versetzten Wasser durch Auflösen von Zink (Unreinheiten des Zinks) mitgetheilt wird, — dass beim anhaltenden Destilliren von Wasser aus einem mit Kork versehenen Kolben organische Substanz von dem Kork an den Destillationsrückstand abgegeben wird, in solchem Masse, dass das rückständige Wasser eine nicht unerhebliche reducirende Wirkung auf

Permanganat annimmt. Das Alles sind Fehlerquellen, die, wenn es sich um das Aufsuchen von Spuren reducirender Substanzen handelt, einen Beobachter täuschen können und die ich deshalb hier angeführt habe.

Lässt man aber den oben auf die angeführten Reactionen gestützten Nachweis der Ameisensäure gelten, was immerhin wahrscheinlich ist, so könnte man zur Erklärung in einzelnen Fällen wohl an eine kleine Verunreinigung mit Alkalibicarbonat (das z. B. selbst aus den Glasgefäßen in die kohlensaure Flüssigkeit gelangen kann) denken, aus dem sich Formiat gebildet haben kann; es ist aber auch möglich, dass der in so vielen verschiedenartigen Versuchen beobachteten Bildung sehr kleiner Mengen von Ameisensäure eine von Verunreinigungen unabhängige Ursache allgemeinerer Art zu Grunde liegt. Während man nämlich annehmen darf, dass Alkalibicarbonat in Ionen gespalten in der Lösung existirt und dass es das Ion — O.CO.OH ist, welches durch nascirenden Wasserstoff in das Ion — O.CO.H der Ameisensäure übergeführt wird, ist für in Wasser gelöste Kohlensäure eine Spaltung in Ionen nicht, oder doch nur in sehr viel geringerem Ausmass anzunehmen. Da kohlensaueres Wasser ein sehr schlechter Leiter ist, so dürfte die Kohlensäure ganz vorwiegend als Anhydrid und nicht, wie man häufig annimmt,¹ als H_2CO_3 darin enthalten sein. Die vergleichsweise wenigen Moleküle H_2CO_3 , die in Ionen H und HCO_3 gespalten in der Lösung sich finden, könnten dann zur Bildung sehr kleiner Mengen von Ameisensäure den Anlass geben.

Meinem Privatassistenten Herrn Dr. J. Kreidl, der mich bei der Ausführung der meisten hier beschriebenen Versuche in eifrigster Weise unterstützt hat, spreche ich meinen wärmsten Dank für seine Bemühungen aus.

¹ Ballo (Berl. Ber. 1882, S. 3004) und Kappel (Jahresb. d. Ch., 1887, S. 443) sehen in der Thatsache, dass Magnesium nicht von Wasser, wohl aber von kohlensäurehaltigem Wasser unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird, einen sicheren Beweis für die Existenz von H_2CO_3 in der Lösung. Mir scheint dieser Beweis nicht stringent. Wasser, in dem Chlor gelöst ist, wirkt oxydirend auf viele Stoffe, auf die es sonst nicht einwirkt; daraus folgt aber nicht, dass Chlor und Wasser zu einer chemischen Verbindung zusammengetreten sind.