

führt. 70–80% der Aldehydsäure haben wir in Form ihres 2,4-Di-nitrophenylhydrazons (Schmelzpunkt 204°) isolieren können. Die Oxydation des Glyoxals geht schneller als die des Methylglyoxals vor sich; sie erfolgt in dem erwähnten Umfange in der Nähe des Neutralpunktes ($p_H = 7,3$ bis 6,5) bei Gegenwart von 0,417 molarem Phosphat für eine 0,133proz. Lösung in 18 bis 20 Stunden. Bei saurer Reaktion tritt die Oxydation gleichfalls ein, aber langsamer. In rein wässrigen Lösungen der Glyoxalbisulfitverbindung (Anfangs- $p_H = 6,8$) war bis zu 8 Tagen keine Veränderung des Dicarboxylkörpers in Sauerstoff wahrzunehmen, genau wie es beim Methylglyoxal festgestellt war; die im phosphat-sulfitartigen Medium erzeugte Glyoxylsäure wird auch bei längerer Sauerstoffdurchleitung (8 Tage) nicht weiter oxydiert. Oxalsäure tritt unter diesen Umständen nicht auf. Dieses Verhalten sowie die erwähnten Ausbeuten lehren, daß die Carbonylsäure nicht auf dem Wege der Dismutation entsteht. Es handelt sich um einen einseitigen Angriff des Sauerstoffs auf eine der beiden scheinbar gleichwertigen Al-

dehydgruppen der Dicarboxylverbindung. (Diese liefert auf photochemischem Wege — unter der Quarzlampe — neben Produkten der weitgehenden Photolyse nach SPOEHR¹ etwas Oxalsäure. Bei Oxydation mit Bromwasser erhielten wir nebeneinander Glyoxylsäure und Oxalsäure.) Anaerob findet kein Übergang von Glyoxal in Glyoxylsäure statt, wohl aber tritt beim längeren Stehen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen langsam ein anderweitiger Verbrauch des Dialdehyds ein. In Abwesenheit von Sulfit wurde auch in phosphathaltiger Lösung keine Oxydation von Glyoxal beobachtet. Der Ketonaldehyd Methylglyoxal verhält sich insofern verschieden, als er bei Luftabschluß unverändert bleibt; Phenylglyoxal ist nach den Angaben der Literatur sogar gegen Oxydationsmittel wie neutrales Permanganat² resistent und reagiert in wässriger Lösung selbst nach Zugabe von Ferrosalz³ nicht mit Sauerstoff.

¹ H. A. SPOEHR, Biochem. Z. 57, 107 (1913).

² W. L. EVANS, Chem. Zbl. 1906 I, 1093.

³ H. WIELAND u. D. RICHTER, Liebigs Ann. 486, 240 (1931).

Über die Oxydation des Quecksilbers durch Luft.

VON ALFRED STOCK, FRANZ GERSTNER und HERBERT KÖHLE, Karlsruhe.

(Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule.)

Kürzlich machten wir an dieser Stelle¹ auf die merkwürdigerweise bis dahin übersehene Tatsache aufmerksam, daß bei Berührung von Quecksilber mit Wasser und Luft nicht unerhebliche Quecksilbermengen durch Oxydation in Lösung gehen. Wir berichten hier in aller Kürze über weitere, quantitative Versuche. Einzelheiten sollen an anderem Orte mitgeteilt werden.

Die kleinen Quecksilbermengen wurden nach dem von uns angegebenen Verfahren² bestimmt: elektrolitische Abscheidung auf Kupferdraht, Abdestillieren, mikrometrische Ausmessung des Quecksilberkügelchens.

Bei Ausschluß von Sauerstoff nimmt Wasser nur ganz wenig Quecksilber auf: bei mit allen Vorichtsmaßnahmen im Hochvakuum durchgeführten Versuchen nicht mehr als 0,03 γ /ccm bei Zimmertemperatur. Bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff löst sich im Laufe genügend langer Zeit viel mehr. Wir leiteten (alle Versuche wurden bei 30° vorgenommen) durch Wasser, das mit Quecksilber unterschichtet war, einen langsamen Sauerstoffstrom. Kurve I der Figur zeigt das Ergebnis. Nach 2 Monaten ist Sättigung erreicht; das Wasser enthält dann 39 γ Hg/ccm. Läßt man das Wasser über Quecksilber an der Luft ruhig stehen, so erfolgt die Lösung noch weit langsamer (Kurve II); nach 2 Monaten ist die Lösung erst halbgesättigt. In Kalilauge löst sich mehr Quecksilber, und die Sättigung tritt schneller ein; bei 5proz. Lauge (Kurve III) entspricht sie 55 γ Hg/ccm, bei 10proz. (Kurve IV) 135 γ Hg/ccm.

¹ Naturwiss. 19, 501 (1931).

² Stock u. Lux, Z. angew. Chem. 44, 200 (1931).

Unter diesen Bedingungen wird das Quecksilber zu HgO oxydiert. Wie wir feststellten, stimmt die 30°-Löslichkeit des Quecksilber-(II)-Oxydes in Wasser (43 γ HgO/ccm), in 5proz. (57 γ HgO/ccm) und in 10proz. (145 γ HgO/ccm) Kalilauge genau mit den oben gefundenen Sättigungskonzentrationen überein. In der Figur sind die Löslichkeiten des Oxydes, auf Hg/ccm umgerechnet, links vermerkt. Daß es sich bei den Oxydationsversuchen um HgO handelt, wurde auch durch Potentialmessungen bestätigt. Die Kette Hg/gesättigte wässrige HgO-Lösung/gesättigte Oxydations-Lösung/Hg gab keine Potentialdifferenz. Die größere Löslichkeit des Quecksilberoxydes in Lauge dürfte auf Salz- (Mercurat-) Bildung zurückzuführen sein.

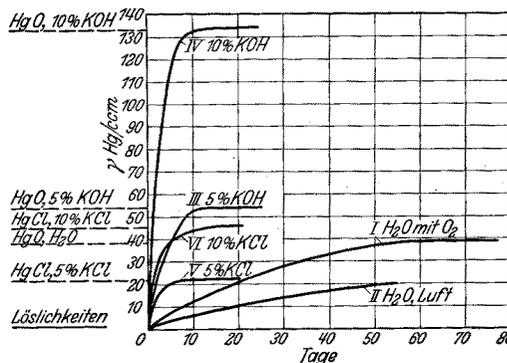


Fig. 1. Lösen von Quecksilber in Wasser und wässrigen Lösungen unter Luftzutritt bei 30°.

nen überein. In der Figur sind die Löslichkeiten des Oxydes, auf Hg/ccm umgerechnet, links vermerkt. Daß es sich bei den Oxydationsversuchen um HgO handelt, wurde auch durch Potentialmessungen bestätigt. Die Kette Hg/gesättigte wässrige HgO-Lösung/gesättigte Oxydations-Lösung/Hg gab keine Potentialdifferenz. Die größere Löslichkeit des Quecksilberoxydes in Lauge dürfte auf Salz- (Mercurat-) Bildung zurückzuführen sein.

Unter anderem untersuchten wir auch die Oxydation des Quecksilbers unter Lösungen von Kaliumchlorid (Kurven V und VI). Sie führt zur Bildung von Quecksilber-(I)-Chlorid, wie die Vergleichung der Endkonzentrationen mit den ebenfalls in der Figur eingetragenen Löslichkeiten von HgCl in den betreffenden Kaliumchloridlösungen beweist. Bleibt Quecksilber lange Zeit unter Alkalichloridlösung an der Luft stehen, so scheiden sich weiße Salzkrusten aus. Daß sich Kalomel in der Chloridlösung stärker löst als in Wasser¹, wird durch die Bildung von Quecksilber-(I)-Komplexsalzen verursacht sein.

Wie wir fanden, geben die Quecksilberoxydlösungen Quecksilberdampf ab, die alkalischen schneller und mehr als die rein wässrigen. Dies veranlaßte uns, auch die Verdampfung des festen Quecksilberoxydes zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß der vom Oxyd ausgehende Dampf das Metall schon bei Zimmertemperatur größtenteils in elementarer Form enthält, daß also der HgO-Dampf bereits bei gewöhnlicher Temperatur weitgehend in seine Elemente dissoziiert ist.

Durch die Oxydbildung aus Quecksilber, Luft und Wasser oder Lauge einerseits, durch die Quecksilberdampfabgabe aus der Oxydlösung andererseits erklärt sich das Hindurchgehen verhältnis-

mäßig beträchtlicher Quecksilbermengen durch Wasser und Lauge. Allerdings diffundieren, wie nach der Löslichkeit des Quecksilbers in Wasser zu erwarten war und wie besondere Versuche bestätigten, auch unabhängig von der Oxydation gewisse Mengen Quecksilberdampf aus dem Quecksilber durch die Wasserschicht in einen Gasraum hinein.

Die Oxydation des Quecksilbers bei Gegenwart von Luft und Wasser dürfte für manche physikalische, chemische und auch biologische Vorgänge von Bedeutung sein. Einige Beispiele:

Bei den Störungen, die bei der Herstellung bestimmter kleiner Quecksilberdampf-Konzentrationen mehrfach beobachtet wurden¹, kann die Oxydation von Quecksilber unter Beteiligung mitkondensierter Feuchtigkeit eine bisher unbekannt und unberücksichtigte Rolle spielen.

Bei chemischen Reaktionen, die in Gegenwart von Quecksilber vor sich gehen, das für Manometer, Ventile, Gasabschlüsse usw. so viel benutzt wird, besteht die Möglichkeit katalytischer Beeinflussung durch gelöstes Quecksilber, das ja als ein oft besonders wirksamer Katalysator bekannt ist.

Jetzt ist verständlich, warum beim Einatmen von Luft, die auch nur Spuren Quecksilber enthält, das giftige Element größtenteils in den Lungen zurückgehalten wird und warum es seine metallische Form dort sofort verliert. In den Lungen sind die günstigsten Bedingungen für schnelle und vollständige Oxydation gegeben: Luft, Feuchtigkeit, erhöhte Temperatur, große Oberfläche.

¹ Vgl. z. B. STOCK u. ZIMMERMANN, Mh. Chem. 55, 1 (1930) und MÜLLER u. PRINGSHEIM, Z. Physik 65, 739 (1930).

¹ Dies beobachteten schon RICHARDS und ARCHIBALD [Z. physik. Chem. 40, 385 (1902)]. Sie nahmen die Entstehung einer HgII-Komplexverbindung an. Die Löslichkeit einer solchen müßte aber viel größer sein; 1 ccm 10proz. NaCl-Lösung löst etwa 0,6 g HgCl₂. — Die Löslichkeit des HgCl in H₂O beträgt nach SHERILL [Z. physik. Chem. 43, 735 (1903)] bei 25° etwa 0,5 g/ccm.

Über den chemischen Verlauf der Photosynthese¹.

Von ARTHUR STOLL, Basel.

R. WILLSTÄTTER und A. STOLL haben gezeigt (Assimilationsbuch S. 226ff.), daß Chlorophyll in wässrigen Medien unter gewissen Bedingungen Kohlensäure reversibel zu binden vermag. Die Fixierung der Kohlensäure erfolgt im Chlorophyll am Magnesium, das demnach die Rolle einer Base

¹ In dieser auf engen Raum beschränkten Abhandlung soll vorwiegend die chemische Seite der Assimilation der Kohlensäure beleuchtet werden, wie sie heute auf Grund der älteren Literatur über die Photosynthese (s. z. B. R. WILLSTÄTTER u. A. STOLL, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918, abgekürzt „Assimilationsbuch“; W. STILES, Photosynthesis. London 1925; H. SPOEHR, Photosynthesis. New York 1926; K. NOACK, Artikel Photosynthese im Handwörterbuch der Naturwissenschaften 7, 965, Jena 1932), über die Konstitution des Chlorophylls (s. z. B. R. WILLSTÄTTER u. A. STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913, abgekürzt „Chlorophyllbuch“ und die Arbeiten H. FISCHERS und seiner Schüler, Liebigs Ann. von 1928 an, und von J. B. CONANT, J. amer. chem. Soc. von 1929 an), und nach neuen eigenen experimentellen Ergebnissen über den Bau der beiden Chlorophyllkomponenten a und b und ihre

spielt, die die Kohlensäure oder eine Kohlensäureverbindung im Blatt mit Chlorophyll verknüpft. Das natürliche Chlorophyll weist gerade die richtige Beständigkeit bzw. Reaktionsfähigkeit gegenüber Kohlensäure auf, die es unter teilweiser Lockerung der gegenüber Säuren sehr empfindlichen Bindung des Magnesiums aufnimmt. Schon Zinkchlorophyll ist gegenüber stärkeren Säuren, wie Essigsäure, ziemlich beständig, und gekupferes Chlorophyll kann mit konzentrierter Salzsäure nicht mehr zerstört werden, während andererseits die komplexen Alkalisalze des Chlorophylls schon bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig sind (Chlorophyllbuch S. 301ff.). *Das magnesiumhaltige natürliche Chlorophyll besitzt also gegenüber wasserstoffärmeren und wasserstoffreicheren Formen* [A. STOLL u. E. WIEDEMANN, Naturwiss. 20, 628, 706, 791 und 889 (1932) — Helvet. chim. Acta 15, 1128 u. 1280 (1932)] erscheint. Die bekanntgewordenen chemischen Tatsachen und wahrscheinlich gemachte chemische Teilreaktionen können der unerläßlichen physikalisch-chemischen Bearbeitung des Assimilationsvorganges als Grundlage, zum mindesten als Anhaltspunkte dienen.