

zahlreichen, dieser Ansicht widersprechenden Beobachtungen¹⁾ absieht, so ist es meines Erachtens doch subjektiv bedingt, eine Verbindung, die in Lösungen unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs unbeständig ist, in die Gruppe der beständigen Verbindungen einzuordnen, wenn sie sich unter Stickstoff nicht verändert.

Es ist übrigens nicht überraschend, wenn eine mit Stickstoff gesättigte Lösung beim Durchleiten von Luft sich weniger rasch zersetzt als eine Lösung, in welcher der gelöste Sauerstoff nicht ausgetrieben worden ist. Der betreffende Versuch *Carpéni's* zur Begründung der Beständigkeit der Endiolgruppierung scheint mir daher nicht beweiskräftig zu sein.

4. Was nun die Rolle des Sauerstoffs betrifft, so hatten wir im Rahmen einer spektroskopischen Arbeit keinen Anlass, darauf einzutreten, um so mehr, als bereits vor zwei Jahren zwei Mitteilungen, von *Gosh* und *Rakshit* einerseits und *Preis* andererseits, über diesen Gegenstand erschienen sind. Beide Arbeiten wurden in unserer Mitteilung zitiert. Sie sind offenbar der Aufmerksamkeit *Carpéni's* entgangen. *Gosh* und *Rakshit* diskutieren die Möglichkeit der Inaktivierung von gelösten Sauerstoffmolekeln durch zusätzliche Valenzelektronen, z. B. vom Cyanion herrührend. Die Möglichkeit des Auftretens dieses Effektes bei der Stabilisierung der Ascorbinsäure mit Kaliumcyanid möchte ich nicht von der Hand weisen²⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

121. Über die Photolyse der Kohlensäure

von Emil Baur, K. Gloor und H. Künzler.

(15. VIII. 38.)

Dass veresterte carboxylhaltige Farbstoffe, welche fluoreszieren, unter gewissen Bedingungen (zweiphasiges System, Vorspann) im Licht Formaldehyd erzeugen, der nach aller Wahrscheinlichkeit der Reduktion der Carboxyle entstammt, haben wir in mehreren Mitteilungen in dieser Zeitschrift niedergelegt³⁾. In der letzten ist gezeigt worden, dass die Äthyl-veresterten Rhodamine 3B, 3G extra, 6G, den Effekt ebensogut geben wie Chlorophyll und die veresterten Eosine. Hieran anschliessend teilen wir weitere Befunde an Rhodaminen mit, welche den Grund, auf dem wir stehen, verbreitern sollen. Es folgen Versuche mit dem Ziel, von der Photolyse veresteter Carboxylgruppen zur Photolyse der freien Kohlensäure überzugehen.

1. Rhodamin 3B.

Wegen Versuchsordnung und Bestimmungsart vgl. die angeführten Abhandlungen (Kaltwasserthermostat, Schaukeltisch, Flach-

¹⁾ Siehe z. B. *T. Reichstein* und *V. Demole*, Festschrift für *E. C. Borell*, Basel (1936); *H. Brockmann* und *K. Maier*, Chemie der Vitamine und Hormone, Ergebnisse der Hygiene, Bakteriologie, Immunitätsforschung und experimentelle Therapie **20**, 155 (1937); *R. C. Vetter* und *W. Winter*, Z. Vitaminf. **7**, 173 (1938).

²⁾ Die Redaktion erklärt hiemit die Diskussion für geschlossen.

³⁾ *E. Baur*, Helv. **18**, 1157 (1935). — *E. Baur* und *H. Fricker*, Helv. **20**, 391 (1937). — *E. Baur* und *K. Gloor*, Helv. **20**, 970 (1937). — *H. Fricker*, über eine Photolyse von Chlorophyll und carboxylhaltigen Farbstoffen, Diss. E.T.H. Zürich 1937.

flaschen mit Hahn. 1000-Watt-Lampe in 35 cm. Belichtete Systeme luftfrei. Kolorimetrische Bestimmung des Formaldehyds. Doppelt destilliertes Wasser frei von Metallspuren).

Zusammensetzung des Systems:

4 cm³ alkoholische Lösung von Kolophonium (20 g/l. — Die Lösung bleibt nach Bereitung zur Klärung 14 Tage stehen, hierauf filtriert).

3 cm³ alkoholische Lösung von Rhodamin 3 B 2 g/l. Äthylester. (*Ciba*. Handelsprodukt.)

2 cm³ Eisen(III)-chlorid (FeCl₃ · 6 H₂O; 2 g/l).

41 cm³ Wasser (doppelt destilliert).

Bereitung: Rhodamin zum Kolophonium, dieses in Wasser, zuletzt der Vorspann.

An diesem System wird der zeitliche Verlauf der Formaldehydbildung festgestellt. Gefunden:

1 mg/l H₂CO nach 3 Stunden
2 mg/l H₂CO nach 12 Stunden
2,8 mg/l H₂CO nach 40—50 Stunden.

Man kommt also zu einer Stationaritätsgrenze (bei Photolyse gewöhnlich¹⁾). Zweckmässig für vergleichende Messungen scheint eine mittlere Expositionsdauer. In den folgenden Versuchen, in denen Vorspann und disperse Phase variiert werden, wird 14 Stunden belichtet.

a) Kolophonium-Sol. — Tabelle 1 enthält die Formaldehyd-Gehalte im oben angegebenen System bei Variation des Vorspanns (2 cm³ mit 2 g/l).

Tabelle 1.
Kolophoniumssole.

Vorspann	H ₂ CO mg/l	Vorspann	H ₂ CO mg/l
Eisen(III)-chlorid . . .	2,0	Kaliumjodid:	0,7
Methylenblau	1,7	Mangan(II)-sulfat . . .	0,7
Phenosafranin	1,2	Hydrochinon	0,6
Neutralrot	1,1	Safranin	0,6
Kobaltsulfat.	1,0	Malachitgrün	0,6
Metol	1,0	Quercetin	0,6
Indigodisulfonat	1,0	Janusgrün	} < 0,4
Lauth'sches Violett. . .	0,8	Pyrogallol	
Indigomonosulfonat . .	0,7	Barbitursäure	

Die Werte sind zu vergleichen mit denjenigen der Tabelle 1 bei *Baur-Fricke*r (System: Chlorophyll-Kolophonium-Sol)²⁾. Werte unter 0,5 mg/l betrachten wir als Null. Leerversuche (ohne Vorspann oder Vorspann allein) geben — luftfrei! — keinen Effekt (d. h. < 0,3 mg/l).

¹⁾ *E. Baur*, *Helv.* **19**, 234 (1936). — *M. Aeschlimann*, Untersuchungen über die sensibilisierte Photolyse von Glykol- und Glyoxylsäure. Diss. E.T.H. Zürich 1936.

²⁾ A. a. O., S. 392.

Ergebnis: Vorspann nötig, aber unspezifisch. Bedingung ist Redox-Potential.

b) Kollodion-Film — siehe Tabelle 2.

Herstellung: 17 cm³ 4-proz. Kollodion mit 3 cm³ Rhodamin 3B (2 g/l) versetzt, dazu Äther auf 100 cm³. Ausgiessen auf Glasplatte. Nach Verdunstung bleibt dünner gefärbter Film, der von der Glasplatte abgezogen, zerschnitten und in der wässrigen Phase (50 cm³ Wasser + Redoxmittel) flottiert wird. Belichtung luftleer. Werte unter 0,5 mg/l = Null.

Tabelle 2.
Kollodionfilme.

Vorspann	H ₂ CO mg/l	Vorspann	H ₂ CO mg/l
Phenosafranin	1,5	Kobaltsulfat	0,7
Safranin	1,3	Eisen(III)-chlorid (im Wasser)	0,6
Malachitgrün	1,2	Mangan(II)-sulfat	0,6
Lauth'sches Violett.	1,2	Neutralrot	0,6
Eisen(III)-chlorid im Film.	1,1	Janusgrün	0,5
Quercetin	0,9	Indigomonosulfat	} <0,4
Kaliumjodid.	0,8	Hydrochinon	
Purpurin	0,8		

Interessant ist das Aufrücken mehrerer Farbstoffe; es steht im Zusammenhang mit der Anfärbung des Films durch diese Farbstoffe. Bedingung für die Lichtwirkung ist die Anwesenheit des Vorspanns am Ort des Sensibilators¹). Dies spiegelt sich auch in der Verstärkung wieder, die mit Eisen(III)-chlorid zu erzielen ist, wenn es dem Film bei seiner Herstellung gleich miteinander verleiht wird. Die Ausbeuten sind im Kollodion-Film kleiner als im Kolophonium-Sol. Offenbar ist die Grenzflächen-Entwicklung massgebend. Leerversuche (Weglassung des Vorspanns oder des Sensibilators) geben keinen Effekt. Bewiesen wird, dass die Natur der dispersen Phase grundsätzlich gleichgültig ist; aber sie muss vorhanden sein als Träger des Sensibilators.

2. Rhodamin-ester.

In welcher Weise ist die Formaldehyd-Bildung von der Natur der Estergruppe abhängig? Wenn der Effekt wesentlich davon unabhängig ist, so bedeutet dies, dass er abhängig ist von dem, was allen Estern gemeinsam ist, das ist die Carboxylgruppe.

Zur Untersuchung dieser Frage standen uns Präparate zur Verfügung, die wir dem Entgegenkommen von Hrn. Prof. *Fierz* verdanken. Dieselben waren zu anderen Zwecken in dessen Labora-

¹) Auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers schreiben wir „Sensibilator“ statt „Sensibilisator“, und analog in anderen vom gleichen Stamm abgeleiteten Wörtern. *Red.*

torium in geprüfter Reinheit hergestellt worden¹⁾. Zusammensetzung und Bereitung des Systems wie oben (Abschnitt 1). Statt Rhodamin 3B kommen die Rhodamine der folgenden Tabelle 3 zur Verwendung.

Tabelle 3.

Kolophoniumsöl. Vorspann FeCl₃. Belichtungszeit 8 Stunden. Luftfrei.

Rhodamine Präparate <i>Rufener</i>	H ₂ CO mg/l	Rhodamine Präparate <i>Rufener</i>	H ₂ CO mg/l
Rhodamin B (freie Säure)	0,0	Hexyl-Ester	1,2
Methyl-Ester	1,1	Heptyl-Ester	1,3
Äthyl-Ester	1,2	Oktyl-Ester	1,5
Propyl-Ester	1,3	Benzyl-Ester	1,4
Isobutyl-Ester	1,2	Geraniol-Ester	1,6
Amyl-Ester	1,2		

Der Geraniolester ist nach der Vorschrift in der Dissertation *Rufener*²⁾ von uns aus Geraniol und Rhodamin G (freie Säure. Präparat *Ciba*) hergestellt worden. Der ausgefällte Ester war nicht rein (nicht krystallisiert), d. h. er enthielt wohl noch einen unveresterten Anteil. Die entsprechenden Leerversuche (ohne FeCl₃) geben keinen Effekt.

Ergebnis: Veresterung notwendig. Art des Esters von geringem Einfluss. Deutlicher Vorzug der höheren Ester. Wirksamkeit des Geraniolesters vorzüglich bemerkenswert. Vorspann immer nötig.

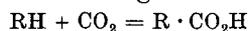
3. Theorie.

Bezeichnen wir den photodynamischen Farbstoff, der Formaldehyd liefert, mit R · CO₂ · Alkyl, so bleibt, wenn es richtig ist, dass die Carboxylgruppe herausgebrochen wird, nach geschehener Lichtwirkung der Farbstoff als RH und die Estergruppe als Alkohol übrig.

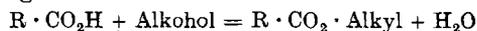
Welches sind die günstigsten Bedingungen zur Rückbildung des intakten Farbstoffs?

Massgebend ist die Lage der folgenden vier Gleichgewichte:

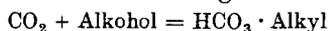
1) Carbonsäure-Bildung:



2) Veresterung der Carbonsäure:



3) Kohlensäure-Ester-Bildung:



4) Carbonsäure-Ester-Bildung:



¹⁾ J. P. *Rufener*, Contribution à l'étude des Rhodamines. Diss. No. 742. E.T.H. Zürich 1933. ²⁾ A. a. O., S. 43—47.

Das Carbonsäure-Gleichgewicht (1) pflegt — bei Phenol und Polyphenolen bekannt¹⁾ — in wässriger Lösung ganz links zu liegen. Wird die Carbonsäure „ausgeäthert“ (in eine Ol-Phase gebracht), so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Dasselbe gilt vom Kohlensäure-Ester-Gleichgewicht (3). Das Gleichgewicht verschiebt sich zu Gunsten des Esters: $\text{HCO}_3 \cdot \text{Alkyl}$, wenn derselbe in eine Ol-Phase gebracht wird. D. h., man muss höhere Alkohole nehmen, die in Wasser sehr wenig löslich sind (allenfalls fest).

Damit ist gleichzeitig gesagt, dass auch die Bildung des Esters $\text{R} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Alkyl}$ nach (2) oder (4) bevorzugt ist, wenn sie sich in nicht-wässriger Phase vollziehen kann.

Wenn man also darauf ausgeht, den photodynamischen Farbstoff wiederherzustellen, so muss man ihn in eine Ol-Phase bringen und die Wasserphase Kohlensäure-haltig machen.

Wegen der hydrolytischen Bedingungen, denen Kohlensäure-Ester unterliegen, wird man zweckmässig für neutrale Wasserphase sorgen; leicht herzustellen durch Pufferung mit Calciumcarbonat.

Man wird weiter daran denken, die Einstellung von (3) durch eine Esterase (Lipase, vielleicht auch Chlorophyllase)²⁾ zu befördern.

Endlich könnte es zweckmässig sein, eine Peroxydase zuzusetzen. Nach der Theorie sollen als anodisches und kathodisches Zwischenprodukt der Photolyse³⁾ $\text{H}_2\text{CO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ auftreten, die sich umsetzen zu $\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$, wozu eine Peroxydase förderlich sein müsste⁴⁾.

Der vorgetragene Gedankengang führte zunächst zur Erprobung von Ol-Phasen, sodann zur Untersuchung von Systemen mit Kohlensäure. Mit Fermenten hatten wir vorläufig kein Glück.

4. Rhodamin 3B (Äthylester) und Chlorophyll in Ol-Phasen.

Beim Ausschütteln von wässrigen Rhodaminlösungen mit höheren Alkoholen und Phenolen (Ol-Phasen) geht der Farbstoff praktisch vollkommen in die Ol-Phase. Nicht ist dies der Fall mit Guajakol (Smp. 28⁰) und mit Butyloxyd (Präparat von *Schering-Kahlbaum*). Als geeignet erwiesen sich Butanol, Amylalkohol, Cetylalkohol (Präparat von *Panax S. A.* Zürich) in Butanol, auch Phenol, obwohl weniger gut, und Geraniol (Präparat von *Panax S. A.* Zürich). Wir geben in Tabelle 4 eine vergleichende Übersicht unserer einschlägigen Messungen.

¹⁾ Daten bei *Hirsbrunner*, Helv. 17, 177 (1934); *Widmer*, Z. physikal. Ch. [A] 140, 161 (1929).

²⁾ Vgl. *Willstätter* und *Stoll*, A. 378, 18 (1910).

³⁾ Vgl. *E. Baur*, Helv. 20, 387 (1937).

⁴⁾ *E. Baur*, Formaldehyd aus Percarbonat, Helv. 21, 433 (1938).

Tabelle 4.
Rhodamin 3 B in Ol-Phasen.

Vorspann Ol-Phase	H ₂ CO mg/l				
	Butanol	Cetylalkohol in Butanol	Amyl- alkohol	Phenol	Geraniol
FeCl ₃	1,1	1,4	1,2	0,8	2,0—1,8
Hydrochinon	0,7	1,0	0,8	0,6	
Metol	0,8	1,1	1,0	0,6	
Phenosafranin	0,6	0,9	1,0	0,6	1,8
Mbl					2,0—1,8

Zusammensetzung des Systems:

- 3 cm³ Rhodamin 3 B (2 g/l),
- 50 cm³ Wasser (doppelt destilliert),
- 20 cm³ Ol-Phase,
- 2 cm³ Vorspann (2 g/l).

Im Geraniol-Versuch ist die Zusammensetzung etwas abweichend, nämlich:

- 2 cm³ Rhodamin 3 B (Präparat *Ciba* oder Präparat *Rufener*) in Geraniol (2 g/l).
- 1 cm³ Vorspann (1 g/l).
- 47 cm³ Wasser (doppelt destilliert).

Im Geraniol-Versuch muss man die kolorimetrische Bestimmung des Formaldehyds mit *Schiff*-Reagens kontrollieren durch die Dimedon-Probe. Geraniol enthält Spuren von α -Citral, von dem etwas in die Wasser-Phase übertreten kann. Im Verhalten der *Schiff*-Reaktion schwer kenntlich. Die angegebenen Werte sind kontrolliert durch parallel ausgeführte Dimedon-Fällungen, deren Reichlichkeit durch Standardisierung abgeschätzt werden kann.

Ol-Phase in Tropfen auf oder unter der Wasser-Phase. Liegende Belichtungsgefäße, leicht geschaukelt. Luftfrei. Belichtung 14 Stunden. Berührung der beiden Phasen naturgemäss weit weniger innig, als mit den Kolophonium-Solen oder Kollodion-Filmen. — Leerversuche ohne Vorspann stets kleiner als 0,4 mg/l. Leer-Effekt von den in der Tabelle angegebenen Werten jeweils abgezogen (nicht in der Spalte „Geraniol“ wegen Unsicherheit).

Bemerkenswert ist die Ausbeute-Vermehrung durch Cetylalkohol. Vielleicht durch Umesterung zu erklären.

Werden dieselben Versuche mit Chlorophyll durchgeführt, so erhält man Formaldehyd-Werte, die aus der Tabelle 5 zu ersehen sind.

Tabelle 5.
Chlorophyll in Ol-Phasen.

Vorspann Ol-Phase	H ₂ CO mg/l			
	Butanol	Cetylalkohol in Butanol	Amyl- alkohol	Phenol
FeCl ₃	1,1	0,9	1,1	1,0
Metol	0,8	0,8	0,9	0,6
Phenosafranin	0,9	0,8	0,9	0,7
Mbl	1,5	1,1	1,5	1,5

Gleiches System, gleiche Belichtung; an Stelle des Rhodamins tritt Chlorophyll Sandoz, 40-proz. Paste; 3 cm³ alkoholische Lösung (0,4 g/l). — Leerversuche ohne Vorspann Null, mit Ausnahme von Mbl (= Methylenblau), wo in der Tabelle der (kleine) Leereffekt abgezogen ist.

Ergebnis: Verschiedene Ol-Phasen sind tauglich und verhalten sich ähnlich. Rhodaminester und Chlorophyll stehen einander sehr nahe. Vorspann immer nötig, aber individuell verschieden.

5. Rhodamin G in Ol-Phasen.

Wie wird sich die an sich unwirksame freie Säure, Rhodamin G (Präparat *Ciba*), verhalten, wenn sie in Ol-Phasen zur Wirkung gelangt? Hier ist Gelegenheit zur Veresterung während des Versuches. Wenn und sofern diese, entsprechend Gleichung (2), eintritt, sollte auch mit diesem Farbträger ein Effekt zu erhalten sein. Die Prüfung hat ergeben, dass man in der Tat damit arbeiten kann, aber nur, wenn die wässrige Phase angesäuert wird. Es liegt natürlich nahe, diesen Befund dahin auszulegen, dass Säure die Veresterung katalysiert. Tabelle 6 enthält die Messungen.

Das System ist:

- 3 cm³ Rhodamin G, alkoholische Lösung (2 g/l),
- 50 cm³ 0,1-n. HCl,
- 20 cm³ Ol-Phase.
- 2 cm³ Vorspann, wie sonst.

Im Geraniol-Versuch ist die Zusammensetzung etwas abweichend, nämlich:

- 2 cm³ Rhodamin G in Geraniol (2 g/l),
- 1 cm³ FeCl₃ · 6 H₂O in Wasser (2 g/l),
- 47 cm³ 0,1-n. oder 0,01-n. HCl. Bestimmung wie im Abschnitt 4.
- Belichtung luftfrei, 14 Stunden.

Tabelle 6.

Rhodamin G in Ol-Phasen. Verdünnte Salzsäure.

Vorspann Ol-Phase	H ₂ CO mg/l			
	Butanol	Amyl-alkohol	Cetylalkohol in Butanol	Geraniol
FeCl ₃	0,7	0,8	0,9	2,0—1,8—2,0
Metol	0,4	0,7	0,6	
Phenosafranin . .	0,5	0,6	0,7	
Mbl	0,3	0,5	0,6	

Auffallend ist die schwache Wirkung des Methylenblau. Scheint die Säure nicht zu ertragen. Beachtlich ist die Zunahme der Ausbeute mit der Kettenlänge der Alkohole. Geraniol gibt die grösste Ausbeute. D. h., für den Restitutionsvorgang (2) — Abschnitt 3, Theorie — sind die höheren Alkohole, wie Geraniol, Cetylalkohol und wohl auch Phytol, bevorzugt.

6. Kohlensäure-Einwirkung.

Wir haben nun die Versuche mit den Ol-Systemen, Abschnitt 4 und 5, wiederholt unter Kohlendioxyd-Atmosphäre. Das System erhält eine Messerspitze gepulvertes Calciumcarbonat, wird hierauf mit Kohlendioxyd, das über glühenden Kupferspiralen gereinigt ist, gesättigt und unter reiner Kohlendioxyd-Atmosphäre verschlossen und exponiert.

Unter mannigfachen Abänderungen (Zusatz von Emulgierungsmitteln, Fermenten, Kaliumbicarbonat, Ansäuern mit Essigsäure; Ol-Phasen: Geraniol, Butanol, Cetylalkohol) wollte es nicht gelingen, einen sicheren Zuwachs an Formaldehyd über den luftleeren Parallel-Versuch hinaus zu bekommen. Endlich jedoch fanden wir zwei Systeme mit positivem Verhalten: a) Blattmehl-Geraniol; b) Acetatseide-Cetylalkohol-Chlorophyll.

a) System Blattmehl-Geraniol.

Käufliche, vom Drogisten bezogene *Herba urticae*, getrocknet, werden in der Kugelmühle gemahlen und gesiebt. Das so erhaltene Blattmehl dient zu den folgenden Versuchen.

2 g Blattmehl, in 50 cm³ Wasser aufgeschwemmt, wird mit 10 cm³ Geraniol durchgeschüttelt. Sogleich wird das Geraniol vom Blattmehl aufgesogen und somit in der Wasser-Phase emulgiert. Wir haben gewöhnlich das Geraniol vorgängig mit Chlorophyll angefärbt (auf 10 cm³ Geraniol 2 cm³ alkoholische Lösung von Chlorophyll rein — *Sandoz* —; Gehalt 2 g/l), doch hat sich herausgestellt, dass die Effekte durch diese Anfärbung des Blattmehls nicht deutlich vermehrt werden; d. h. der Gehalt des Blattmehls an Chlorophyll ist für sich ausgiebig genug.

Diese Emulsion gibt luftleer belichtet — mit oder ohne Methylenblau als Vorspann — eine zur Erkennung von Dimedon-Krystallen (Bestimmung: Im Reagensglas werden zu 10 cm³ der nach der Belichtung filtrierten, mit Tierkohle entfärbten Wasserphase 5 cm³ gesättigte Dimedonlösung zugesetzt und 24 Stunden im kühlen Raum stehen gelassen) eben hinlängliche Formaldehyd-Konzentration. Der Schwellenwert der Sättigung an den nadlichen (nicht gekreuzten) Krystallen des Kondensationsproduktes liegt bei niedriger Raumtemperatur um 0,5 mg/l. Wir können hier ohne Vorspann auskommen, weil das Blattmehl den Vorspann in Gestalt von Eisen Spuren und wohl noch anderen Redoxmitteln (etwa Polyphenole) schon mitbringt.

Wenn nun aber unter Kohlendioxyd (mit CaCO₃ gepuffert) exponiert wird, so schnellt der Gehalt an Formaldehyd — stets mit der Dimedonprobe bestimmt und quantitativ abgeschätzt — um das 5- bis 10-fache herauf. Bleibt aber Geraniol weg, so ist die Kohlensäure-Gabe unwirksam. Vgl. Tabelle 7.

Tabelle 7.

Normalsystem: 2 g Blattmehl,
 10 cm³ Geraniol,
 14 Stunden 2 cm³ Chlorophyll rein in Alkohol (2 g/l),
 Belichtung 2 cm³ Mbl (1 g/l),
 1 g CaCO₃,
 50 cm³ Wasser,
 CO₂-Sättigung.

Abweichung vom Normalsystem	H ₂ CO mg/l nach der Dimedon-Probe geschätzt
Keine	2,0—3,0—3,0
7 Stunden Besonnung	3,0
ohne CO ₂ (luftleer)	0,5—0,5 (Schwelle)
ohne Chlorophyll-Zusatz	2,0—2,0
fünfmal mehr Blattmehl	2,0
dreimal mehr Geraniol	4,5
zehnmal mehr Mbl	3,0—2,0
ohne Geraniol	0,5 (Spur)
ohne Mbl	5,0
ohne Blattmehl	1,0

Der letzte Versuch zeigt, dass ohne Emulgierung kein deutlicher Ausschlag über den Vakuum-Versuch hinaus zu erzielen ist. Der vorletzte zeigt, dass Methylenblau hier nur schadet (durch Schirmwirkung). Die Variation von Blattmehl-Menge, Chlorophyll-Gehalt, Lichtstärke zeigt, dass ein anderer Faktor das Maximum vorschreibt. Da mehr Geraniol und mehr Dispersion vorteilhaft sind, werden wir auf die Geschwindigkeit der Kohlensäure-Ester-Bildung als bestimmendem Minimum-Faktor hingewiesen.

Deutlich ist, dass Kohlensäure und Geraniol zusammenwirken müssen, um die Formaldehyd-Ausbeute über die in Vakuum-Versuchen zu erzielenden Gehalte hinauszuhoben.

b) System Acetatseide-Chlorophyll-Cetylalkohol.

Um zu beweisen, dass der Formaldehyd, der im Abschnitt 6a sich gezeigt hat, der Kohlensäure entstammt, muss man beweisen, dass der Farbstoff erhalten geblieben ist, oder dass die Ausbeute grösser ist als die, welche der Farbstoff überhaupt liefern kann. Die im Abschnitt 6a gebrauchten Blattmehl-Geraniol-Systeme sind dafür ungeeignet. Wir brauchen eine GROSSOBERFLÄCHEN-Phase, die man abfiltrieren kann, wie die Kollodion-Filme. Hier verfielen wir auf die Acetatseide. Dieselbe wird wie folgt behandelt.

Acetatseide, roh, nicht gezwirnt (erhalten von der Färberei *Weidmann A. G.*, Thalwil), kann mit Chlorophyll angefärbt werden, indem man dieses in Oktan auflöst, die Seidenstränge darin eintränkt und den Schwamm von Seidenfäden und Flotte mit der Hand so lange

durchwinkt, bis das Oktan verdunstet ist. Man erhält gleichmäßig schön grün angefärbte Seidenfasern.

Wir bereiten uns folgende Färbungen:

A. Grünseide. — In 20 cm³ Oktan werden 0,4 g Chlorophyllpaste *Sandoz* (40-proz.) gelöst. Darin 20 g Acetatseide gewalkt. Oktan verdunstet.

B. Cetgrünseide. — In 20 cm³ Oktan werden 0,4 g Chlorophyllpaste (wie oben) und 4 g Cetylalkohol gelöst. Darin 20 g Acetatseide gewalkt. Oktan verdunstet.

Belichtung: 0,5 g A oder B flottiert in 50 cm³ Wasser + 2 cm³ Mbl (2 g/l). Luftfrei 14 Stunden. Thermostat 12°.

Gefunden Formaldehyd in A: 1,0 mg/l
in B: 0,5 mg/l.

Es ist dies der gewöhnliche *Fricke*-Effekt, Cetylalkohol scheint hier eher hinderlich.

Wird der Versuch wiederholt unter Kohlendioxyd (mit CaCO₃ - gepuffert), so ändert sich zunächst nicht viel. Nach 16 Stunden gemessen

in A: 1,0 mg/l
in B: 1,0 mg/l

(Mittelwerte aus drei nahe übereinstimmenden Bestimmungen. Leereffekt — ohne Chlorophyll — Null oder gering, dann abgezogen.)

Das Bild ändert sich aber, wenn nun fortgefahren wird, wie folgt:

Die Flotte wird abgesaugt; die Grünseide (A) und die Cetgrünseide (B) werden wieder verwendet unter Erneuerung der Flotte. Dies Verfahren wird 8mal wiederholt. Tabelle 8 enthält das Ergebnis.

Tabelle 8.

Grünseide (A) und Cetgrünseide (B) mit Mbl unter CO₂ mit CaCO₃.
Wiederholte Belichtung von je 16 Stunden.

Nummer der Belichtung	A		B			
	H ₂ CO mg/l	Dimedon- probe	H ₂ CO mg/l			Dimedon- probe
1.	1,3	+	1,00	0,97	0,80	+
2.	1,3	+	1,56	1,36	1,16	+
3.	0,8	+(schwach)	1,78	1,60	1,95	+
4.	0,65	○	1,30	1,50	1,53	+
5.	0,75	Spur	1,00	1,35	1,15	+
6.	0,5	○	1,12	1,30	1,15	+
7.	0,2	○	1,20	1,35	1,30	+
8.	0,2	○	1,20			+
Summe mg H ₂ CO absolut	0,285		0,508	0,471	0,452	

Die tabellierte Gehalte sind keine Grenzwerte. Der Grenzwert stellt sich mit Cetgrünseide nach 60 Stunden Belichtung ein und liegt bei 2,9 mg/l H₂CO. Mit dem Formelgewicht des Chlorophylls 892

berechnet sich die Formaldehydmenge, die aus der Verarbeitung der zwei Carboxylgruppen der Molekel entstehen können, zu 0,267 mg H_2CO .

Es ist aber das meiste Chlorophyll nach der achten Belichtung unverändert erhalten. Dies kann man an der grünen Farbe — blaugrün wegen Mbl-Anfärbung — der Grünseide und der Cetgrünseide unmittelbar sehen. Eine kolorimetrische Gehaltsbestimmung ergab:

0,1 g der frischen und der gebrauchten Cetgrünseide (B) werden mit 30 cm³ Alkohol ausgezogen. Die beiden Lösungen werden im Dreistufen-Kolorimeter von *Leitz* in blauem und grünblauem Licht (wo Mbl nicht stört) verglichen. Die gebrauchte Lösung enthält danach 15 bis 20% Chlorophyll weniger.

Es ergibt sich sonach: 1) Die Ausbeute ist unter allen Umständen ein Vielfaches dessen, was aus Chlorophyll stammen kann. 2) Die Cetgrünseide arbeitet konstant weiter, während bei Fehlen des Cetylalkohols rasch Rückgang, schliesslich Erschöpfung eintritt. 3) Die Cetgrünseide bedarf eines gewissen Anlaufs. Es sieht so aus, als ob ein Kohlensäure-cetylester ($HCO_3 \cdot \text{Alkyl}$) sich bilden müsste, der erst bei der zweiten Belichtung auf seinen Stationärwert kommt. Der leichte Rückgang in den späteren Belichtungen hat offensichtlich physikalische Gründe: Verfilzung und Abreibung des Fasermaterials. 4) Auch die Grünseide liefert mehr Formaldehyd, als dem Chlorophyll-Verbrauch entspricht. Es ist zu vermuten, dass die Begleitstoffe der 40-proz. Chlorophyllpaste aus Wachsalkoholen (vielleicht auch Phytol, das eventuell gerade bei der Photolyse des Chlorophylls im Versuch selbst frei wird) bestehen, die einen, wenn auch nicht ausgiebigen, und sich irgendwie erschöpfenden Ersatz des im Cetgrünseiden-Versuches hinzugegebenen Cetylalkohols bieten. 5) Cetylalkohol und der Vorspann sind zwei gleich notwendige Bedingungen der Reduktion des Kohlendioxyd. 6) Alles zusammen genommen glauben wir, den — ersten! — Nachweis photolytischer Reduktion der Kohlensäure in vitro hiemit erbracht zu haben.

7. Versuch, die Freisetzung von Sauerstoff zu bestimmen.

Die absoluten Mengen Formaldehyd, die in unseren Versuchen entstehen, sind so klein, dass die stöchiometrisch zugehörige Menge Sauerstoff sehr schwer zu messen ist. Ob diese kleine Menge überhaupt in Freiheit gesetzt wird oder nicht vielmehr in Oxydationen (des Farbstoffs, des Trägers, der Begleitstoffe) verbraucht wird, konnte anfänglich wohl für zweifelhaft angesehen werden. Die Frische lange belichteter Cetgrünseide musste indessen die Überzeugung stärken, dass der zur photolytischen Zerlegung der Kohlensäure hinzugehörige Sauerstoff doch in Freiheit gesetzt wird. Dann sollte man versuchen, ihn nachzuweisen.

Wir haben zu diesem Behufe auf das System Blattmehl-Geraniol zurückgegriffen; eigentlich aus technischen Gründen (unter anderen:

man kann des Mbl entraten). Nach verschiedenen missratenen Angriffen scheint es uns gelungen zu sein, in einem glücklich zu Ende gekommenen Versuch die gesuchte Sauerstoff-Entwicklung wirklich zu fassen. Der Versuch ist als ein vorläufiger zu betrachten. Bei der Wichtigkeit der Sache reproduzieren wir das Versuchsprotokoll ausführlich:

Versuchsprotokoll (*K. Gloor*).

Anordnung: Bombenkohlendioxyd, über rotglühende Kupferspiralen, dann durch Säure und Bicarbonat geleitet, tritt in liegendes Flachgefäss von 500 cm³ (Parfümerieflasche) ein, die im Kaltwasser-Thermostaten (11,5°) untergetaucht ist. Schaukelbewegung. Das austretende Gas wird im Azotometer über Natronlauge gesammelt.

Beschickung: 10 g Blattmehl, 75 cm³ Geraniol, 10 cm³ alkoholische Lösung von Chlorophyll rein (*Sandoz*), Gehalt 2 g/l, 5 g CaCO₃, 200 cm³ Wasser. CO₂-Sättigung. 1000-Watt-Lampe in 35 cm Entfernung.

Bestimmung: Am Ende der Belichtungsperiode wird die filtrierte, über Tierkohle entfärbte Flotte mit Dimedon gefällt und der nach 24 Stunden erhaltene Niederschlag von Dimedon-Formaldehyd (Mol.-Gew. 292) abfiltriert, getrocknet und gewogen. Sauerstoff wird nach *L. W. Winkler*¹⁾ bestimmt. Das im Azotometer gesammelte Gas — es besteht aus Stickstoff und etwas Sauerstoff — wird in eine Pipette überführt, in der es mit Mangan(II)-chlorid, Kaliumhydroxyd und Kaliumjodid durchgeschüttelt wird. Nach Ansäuern wird das freigewordene Jod mit 0,01-n. Thiosulfat titriert. Die Methode ist äusserst exakt. Wir müssen aber einen Null-Effekt im Betrag von 2,2 cm³ 0,01-n. Thiosulfat in Abzug bringen.

Messungen: siehe Tabelle 9.

Tabelle 9.
Sauerstoffgehalt im Durchspülungsgas.

Belichtung	Stunden	aus Azotometer zur Analyse gebrachtes Gas cm ³	reduziert auf Normalzustand cm ³ V	V verbraucht 0,01-n. Thio. cm ³	abzüglich Nulleffekt von 2,2 cm ³ 0,01-n. Thio.	v cm ³ O ₂ Normalzustand enthalten in V cm ³ Analysen-Gas	Vol. Proz. O ₂ in 100 cm ³ Analysen-Gas	Periode
Dunkel	17	50	44,70	11,4	9,2	0,515	1,2	Vor- spülung
Dunkel	5½	29	26,93	8,6	6,4	0,358	1,3	
Dunkel	4½	35	31,29	8,5	6,3	0,353	1,1	
Dunkel	19½	67	59,90	9,0	6,8	0,381	0,6	
Licht	2¾	13,0	11,62	5,0	2,8	0,157	1,4	Wirkung
Licht	6	2,5	2,24	3,6	1,4	0,078	3,5	
Licht	14	25,0	22,35	7,1	4,9	0,274	1,2	
Dunkel	6¼	18	16,09	9,4	7,2	0,403	2,5	Nach- Spülung
Dunkel	14	50	44,70	6,9	4,7	0,263	0,6	

¹⁾ Siehe *W. D. Treadwell*, Tabellen zur quantitativen Analyse. Wien, *Deuticke*, 1938. 227.

In der Vorperiode werden die Gefäße ausgespült. Man kommt nicht unter 0,6 Vol.-Proz. O₂. Während der Belichtung steigt der Gehalt auf im Mittel 2,0 Vol.-Proz. In der Nachperiode kommt noch Sauerstoff heraus, der nachträglich ausgespült wird, und den wir zu dem während der Belichtung abgeführten Sauerstoff hinzuzählen müssen. Endlich sinkt der Sauerstoff-Gehalt auf die 0,6 Vol.-Proz. O₂ am Schluss der Vorperiode. Die Summe der fettgedruckten *v* ergeben

$$v_{\text{Licht}} = 0,912 \text{ cm}^3$$

Davon abzuziehen die gleichzeitige quastationäre Gasabgabe im Betrage von

$$v_{\text{Dunkel}} = 0,381 \times \frac{52,3}{59,9} = 0,340 \text{ cm}^3.$$

Die Zahl 52,3 ist die Summe der fettgedruckten *V*.

Zählende lichtentwickelte cm³ Sauerstoff somit:

$$v_{\text{Licht}} - v_{\text{Dunkel}} = 0,572 \text{ cm}^3 = 0,805 \text{ mg Sauerstoff.}$$

Diese sind zu vergleichen mit dem gewogenen Formal-Dimedon, nämlich:

$$4,5 \text{ mg} = 0,5 \text{ mg Formaldehyd.}$$

Für die Fällungsschwelle muss man hinzuzählen 0,2 mg H₂CO. Also insgesamt gebildet:

0,7 mg Formaldehyd; stöchiometrisch gleich 0,75 mg Sauerstoff.

Danach:

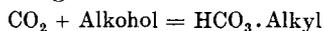
$$\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{CO}} = \frac{0,805}{0,750} = 1,08.$$

Die Berechnung stimmt genauer, als die Verwicklung der beiderlei Bestimmungsverfahren wohl gewährleistet. Mindestens aber dürfen wir behaupten, dass aus der vorletzten Spalte der Tabelle 9 Sauerstoff-Entbindung im Licht qualitativ zweifellos zu ersehen ist.

Doch sei der Befund als nur vorläufiger gebucht.

8. Photolyse der Kohlensäure mit Cibacet- und Celliton-Farbstoffen.

Das Verhalten des Chlorophylls, Abschnitt 6, musste den Eindruck erwecken, dass von den vier Vorgängen, Abschnitt 3, der dritte, die Kohlensäure-Ester-Bildung:



vielleicht für sich allein hinreichen würde, um die photolytische Zerlegung der Kohlensäure zu ermöglichen. Die drei anderen Vorgänge kämen dann für die Photolyse nur fakultativ in Betracht.

Es entsteht also die Frage, ob man nicht mit photodynamischen, vorzugsweise fluoreszierenden Farbstoffen, die keine Carboxylgruppen enthalten, weder frei, noch verestert, unter den sonst geltenden Bedingungen photolytische Reduktion der Kohlensäure beobach-

ten könnte. Dies würde bedeuten, dass das Monopol des Chlorophylls nicht nur durch die Pyronine, sondern noch viel weitergehend gebrochen ist.

Unter den modernen Farbstoffen, die zum Färben von Acetatseide in die Technik eingeführt wurden, finden sich viele, die schön fluoreszieren und für den gedachten Zweck einladend schienen. Soviel uns bekannt, haben diese Farbstoffe, die wohl der Anthrachinonreihe angehören, keine Carboxylgruppen.

Wir haben mit den folgenden Farben gearbeitet:

Cellitonbrillantgelb FF
Cellitonorange R

(Gestellte Farbpulver der *I. G.-Farbenindustrie*, erhalten von der Färberei Weidmann A.G., Thalwil.)

Cibacetgelb 5 G
Cibacetonorange 3 R

(Reine Farbstoffe, erhalten von der *Ciba*, Basel.)

Mit den Cellitonfarben haben wir nach der Färbe-Vorschrift (Mustertafel der *I. G.-Farbenindustrie A. G.*) Acetatseide gefärbt, hierauf einen Anteil mit Cetylalkohol, gelöst in Oktan, überzogen, wie in Abschnitt 6b beschrieben. Die Cibacetfarben haben wir in Oktan aufgeschwemmt und mit oder ohne Cetylalkohol, wie in Abschnitt 6b, auf Acetatseide aufgezo-gen. Mit diesen Ausfärbungen wurden die in Tabelle 10 eingetragenen Prüfungen ausgeführt.

Tabelle 10.

System: 0,5 g gefärbte Acetatseide,
50 cm³ Wasser, doppelt destilliert,
2 cm³ Mbl in Wasser (2 g/l),
1 Messerspitze CaCO₃-Pulver,
CO₂ aus der Bombe.

Belichtung wie sonst. Die Zahlen bedeuten mg/l H₂CO

Cellitonbrillantgelb FF		Cellitonorange R		Cibacetgelb 5 G		Cibacetonorange 3 R	
mit Cetylalkohol	ohne Cetylalkohol	mit Cetylalkohol	ohne Cetylalkohol	mit Cetylalkohol	ohne Cetylalkohol	mit CO ₂	ohne CO ₂
1,0	○	1,1	○	0,8	○	0,9	○
0,9		1,3		0,7		0,8	
1,2							

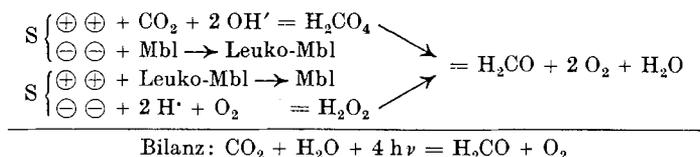
Dimedonprobe in allen positiven Versuchen positiv; Formaldehyd somit identifiziert. — Die gestellte Frage erhält eine bejahende Antwort.

9. Schluss.

Zur Kohlensäure-Photolyse ist weder Chlorophyll, noch überhaupt ein Farbstoff mit veresterter Carboxylgruppe nötig. Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen sind: Zweiphasigkeit,

photodynamischer Farbstoff in nichtwässriger Phase, wasserunlöslicher Kohlensäure-Ester mit höherem Alkohol in der nichtwässrigen Phase, Vorspann verteilt in einer oder in beiden Phasen.

Die Rolle des Vorspanns geht aus dem früher gegebenen Reaktionsbilde¹⁾ hervor, das wir, um Nachschlagen zu ersparen, hier reproduzieren:



S ist der photodynamische (sensibilisierende) Farbstoff, CO₂ steht für HCO₃·Alkyl, welches die sonst photolytisch unangreifbare Kohlensäure in diejenige Form bringt, in der sie sensibilisierter Photo-lyse zugänglich ist, Mbl steht als Beispiel für irgendein geeignetes Redoxmittel, dessen Aufgabe es ist, den sonst zweiquantigen Prozess in einen vierquantigen zu transponieren. Überkohlen-säure oder ihr halbverestertes Äquivalent ist anodisches, Hydroperoxyd, durch kathodische Depolarisation von Sauerstoff entstanden, ist kathodisches Zwischenprodukt, beide vernichten sich gegenseitig unter Bildung der Endprodukte, wie kürzlich auf rein chemischem Wege gezeigt²⁾. Die zwei Ladungen, die an der Sensibilator-Molekel ange-zeichnet sind, haben nur stöchiometrische Bedeutung. Das Symbol will nicht ausdrücken, dass die phototrope Molekel gleichzeitig zwei Quanten absorbiert habe. Die Sensibilatormolekel absorbiert ein Quantum nach dem andern und entledigt sich einer Ladung nach der andern durch die angeschriebenen Ionenübertragungs-prozesse³⁾, die elektrochemischen Gesetzen untergeordnet sind.

¹⁾ Helv. 20, 389 (1937).

²⁾ Helv. 21, 433 (1938).

³⁾ Wie der Literatur (z. B. H. Gaffron und K. Wohl, Naturwiss. 24, 87 (1936), sowie Diskussionsbemerkungen (z. B. Baur-Bodenstein, Bunsentagung Düsseldorf, Z. El. Ch. 42, 532 (1936)) zu entnehmen ist, besteht die Meinung, zum Ablauf eines vierquantigen Prozesses bedürfe es des zeitlich-räumlichen Zusammentreffens, hic et nunc, von vier Quanten. Dies ist durchaus nicht nötig. Stellen wir uns eine punktförmige Anode vor, durch die in 10⁻⁸ Sekunden eine Elementarladung fließt, so wird alle 10⁻⁸ Sekunden je ein Hydroxylion entladen; nach viermaliger Wiederholung setzen die vier Hydroxyle sich zu O₂ + 2 H₂O um. Niemand nimmt an dieser minimalen Wartezeit Anstoss; niemand zweifelt, dass es so geht. Mit der Photolyse, die nichts anderes als Elektrolyse ist, verhält es sich völlig gleich.

Ebensowenig braucht man zu fürchten, dass die Depolarisatoren etwa nicht zur Stelle sein möchten. Man mache nur folgenden Überschlag: Bei Sonnenlichtstärke kommen, wenn das sichtbare Licht völlig absorbiert wird, auf 1 cm² in 1 sec. beiläufig 10¹⁸ Quanten zur Absorption. Sollen dieselben in 1 cm³ absorbiert werden und soll die Lebensdauer der phototropen Molekeln 10⁻⁸ sec. betragen, so sind in 1 cm³ stationär 10¹⁰ phototrope Molekeln vorhanden. Dies ist eine Konzentration von 10⁻¹⁰ Mol/l. (in unseren Geraniollösungen war z. B. die Chlorophyll-Konzentration 3 × 10⁻⁴ Mol/l.

Dass das hier Vorgetragene bei der Assimilation der grünen Pflanzen im Chlorophyllkorn sich in identischer Weise zutrage, ist eine Folgerung, die vielleicht nicht logisch zwingend ist im strengen Wortsinn, aber es ist eine natürlich sich darbietende Folgerung, an der die Pflanzenphysiologie nicht wird vorbeigehen können.

Unsere nächste Aufgabe muss es sein, die sehr geringen Umsätze heraufzusetzen und schliesslich die Photolyse der Kohlensäure in vitro zu einer fortlaufenden zu machen.

Zürich, Physikal.-chemisches Laboratorium der E. T. H.,
August 1938.

122. Über die Bestimmung der Molekulardispersion mit dem *Abbe*-Refraktometer

von H. Waldmann.

(15. VIII. 38.)

Zur Ermittlung der Refraktion von organischen Flüssigkeiten oder tiefschmelzenden Verbindungen wird heute im organisch-chemischen Laboratorium fast ausschliesslich das handliche Refraktometer nach *Abbe* verwendet; einerseits, weil sich damit die Messungen in denkbar kürzester Zeit und ohne Anwendung von weiteren Hilfsmitteln, wie etwa monochromatischen Lichtquellen, durchführen lassen, andererseits, weil die benötigte Substanzmenge recht klein ist. Meist begnügt man sich mit der Bestimmung des Brechungs-exponenten für die Natriumlinie n_D , ohne damit aber die an sich vielseitige Verwendbarkeit des Instrumentes vollständig auszunützen. Die Benützer machen im allgemeinen viel zu wenig von der Möglichkeit Gebrauch, die für die Achromatisierung der Grenzlinie der Totalreflexion erforderliche Kompensatorumdrehung für die Bestimmung der mittleren Dispersion [$n_F - n_C$] auszuwerten. Damit wird eine Messung, die dem Chemiker über die Konstitution der untersuchten Verbindungen unter Umständen wichtige Aufschlüsse zu geben vermag, vernachlässigt, wahrscheinlich darum, weil sich an die Ablesung eine kleine Rechnung anschliesst, die aber mit Hilfe der

Bei dieser äussersten Lichtstärke, extremer Absorption und kürzester Lebensdauer der Phototropen kämen 3×10^6 Dunkelmolekeln auf eine phototrope Molekel.) Nun ist z. B. Mbl in unseren Versuchen in der beiläufigen Konzentration von 1×10^{-4} Mol/l im Wasser vorhanden, in der Geraniol-Phase etwa von gleicher Grössenordnung. Dann findet also jede $h\nu$ -tragende Chlorophyll-Molekel 10^6 Mbl-Molekeln um sich. Mit irgend-anderen in analytischer Konzentration vorhandenen Reaktionspartnern ist das Verhältnis ähnlich. Es besteht also unter normalen Umständen keine Gefahr, dass die Ladung der Phototropen nicht augenblicklich einen Partner zur Hand hätte.