

### 31. Assimilation der Kohlensäure in vitro

von Emil Baur und Florian Niggli.

(28. XII. 42.)

In der Abhandlung „über die Photolyse der Kohlensäure“ von *E. Baur, K. Gloor* und *H. Künzler*<sup>1)</sup> wurde der folgende Versuch beschrieben: Ein zweiphasiges System, bestehend aus 75 cm<sup>3</sup> Geraniol mit Blattmehl und Chlorophyll + 200 cm<sup>3</sup> Wasser, wird unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre während 40 Stunden belichtet in einem Flachgefäß von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt, bei etwa 100 cm<sup>2</sup> Oberfläche, mit einer 1000-Watt-Lampe in 35 cm Entfernung, auffallende Lichtstärke etwa 17000 Lux. Es wird erhalten: 0,7 mg Formaldehyd (= 0,75 mg O<sub>2</sub>) und 0,805 mg O<sub>2</sub>. Der Quotient

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

erfüllt die Forderung der stöchiometrischen Gleichheit nach der Gleichung der Assimilation:



Es wird auch begründet, dass die Reaktionsprodukte nicht den Farbstoffen, sondern der Kohlensäure entstammen. Es war wohl das erstmal, dass Lichtspaltung der Kohlensäure in vitro beobachtet worden ist.

Unbefriedigend war die Kleinheit des Effektes. Man musste alles daran setzen, um dessen Ausmass zu steigern. Aussicht darauf eröffnete sich, als eine Untersuchung von *E. Baur* und *Namek*<sup>2)</sup> über die Bildung von Kohlensäure-Estern ergeben hatte, dass optimale Bedingungen für deren Bildung bei den Wachsalkoholen und beim Glycerin vorlagen. Nach den gemachten Erfahrungen und im Zusammenhang mit den daraus abzuleitenden theoretischen Folgerungen ist die Veresterung der Kohlensäure notwendige Vorstufe für den photolytischen Angriff des Lichtes. Daher schien es erfolversprechend, die Photolyse der Kohlensäure im wasserfreien System zu versuchen.

Wasserfreies Glycerin bildet mit Phytol oder Geraniol oder Cetylalkohol, in Oktan gelöst, zweiphasige Systeme, die, geeignet geschüttelt, genügend feinteilige Emulsionen ergeben. Metylenblau löst sich vorwiegend nur in der Glycerinphase, Chlorophyll nur in der Wachsalkohol-Phase.

Es hat sich nun gezeigt, dass diese Systeme, unter Kohlendioxyd-Atmosphäre belichtet, erheblich mehr Formaldehyd liefern, als in den

<sup>1)</sup> Helv. **21**, 1038 (1938).

<sup>2)</sup> Helv. **23**, 1101 (1940); auch *Medhat Namek*, Über die Bildung von Kohlensäure-Estern usw. Diss. E.T.H. Zürich 1940.

von *Fricker* und *Künzler*<sup>1)</sup> beschriebenen Systemen mit wässriger Phase gewonnen wurde. Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgt nach geschehener Belichtung durch Ausschütteln mit Wasser, Entfärbung der Wasserphase mit Tierkohle und Kolorimetrieren mit fuchsin-schwefliger Säure. Kontrolle durch Identifikation des Formaldehyds mit Dimedon. Nach einem Überschlag sollte der zugehörige Sauerstoff in der Gasphase ohne Schwierigkeit unmittelbar gasvolumetrisch bestimmbar sein. Diese Erwartung ging auch in Erfüllung. Wir beschreiben die gewählte Versuchsanordnung:

Ein graduiertes Glasrohr (Eudiometer), senkrecht aufgestellt, von einem Wassermantel mit fließendem kalten Wasser umgeben, erhält unten ein zu einer Spitze ausgezogenes Gaseinleitungsrohr, oben ein Gasableitungsrohr. Reaktionsrohr, Einleitungs- und Ableitungsrohr sind durch Zirkulationspumpe und eine als Windkessel dienende Zweihalsflasche zu einem Kreislauf vereint. Seitliche Ansätze gestatten nach Bedarf Füllung mit Kohlendioxyd und Entleerung nach aussen oder Abzapfung von Gasproben. Das Kohlendioxyd wird einem *Kipp* entnommen, über Schwefelsäure getrocknet und durch ein Heizrohr mit Kupferspiralen von Sauerstoffresten befreit, Reinheit 99,4%. Der Rest ist Stickstoff, vielleicht mit etwas Luft, die aus den Sperrwassern kommen mag.

Das Eudiometer wird gefüllt mit

25 cm<sup>3</sup> Geraniol + 45 mg Chlorophyll  
50 cm<sup>3</sup> Glycerin + 31 mg Methylenblau

Um das Eudiometer in seinem Wassermantel werden fünf Soffiten-Lampen mit Reflektoren von je 100 Watt im Kreis herum angeordnet. Entfernung der Glühdrähte vom Reaktionsrohr 5,5 cm. Belichtete Oberfläche des Reaktionsrohres 68 cm<sup>2</sup>. Nach 24 Stunden Belichtung werden je 100 cm<sup>3</sup> Gas zur Analyse entnommen. Nach Behandlung in der KOH-Pipette wird Sauerstoff in der Dithionit-Pipette absorbiert. Gefunden: 0,75 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> absorbiert (Fehlergrenze der Ablesung maximal 0,1 cm<sup>3</sup>). Identifikation des Sauerstoffs in einer zweiten Probe durch Nebelbildung in der Phosphorpipette. Für einen möglichen Luftrest von maximal 0,6 cm<sup>3</sup> auf 100 cm<sup>3</sup> Gas, der höchstens 0,12 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> enthalten haben könnte, wird zu unseren Ungunsten herunterkorrigiert auf netto 0,63 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> in 100 cm<sup>3</sup> der insgesamt ungefähr 700 cm<sup>3</sup> betragenden Gasphase. Sonach sind im ganzen gebildet worden  $0,63 \times 1,4 \times 7 = 6,15$  mg O<sub>2</sub>. — Die kolorimetrische Bestimmung des Formaldehyds in den flüssigen Phasen, wie beschrieben, lieferte 6 mg CH<sub>2</sub>O = 6,4 mg O<sub>2</sub>. Dieselbe Menge fand sich vor in einem zweiten gleichen Versuch nach 48 Stunden Belichtung. Sowohl das schön blutrote fluoreszierende Chlorophyll, als die blaue Farbe

<sup>1)</sup> *Fricker*, Photolyse von Chlorophyll usw. Diss. E.T.H. Zürich 1937; *H. Künzler*, Photolyse der Kohlensäure. Diss. E.T.H. Zürich 1939.

des Methylenblaus waren nach der langen intensiven Belichtung völlig unverändert. Somit Abwesenheit von jeder zerstörenden Nebenwirkung.

Der Stationärzustand war nach 24 Stunden völlig erreicht. Wir können abschätzen (vergleiche die Zeit-Kurve, abgebildet in der Diss. *Künzler* auf S. 14), dass bei linearem Fortschritt der Kohlendioxyd-Zersetzung der angegebene Formaldehyd-Gehalt in der Hälfte der Zeit, die zur Erreichung des Stationärzustandes nötig ist, also in etwa 12 Stunden, erreicht würde. Hiernach ist die verbrauchte Lichtmenge zu bestimmen.

Die tatsächlich in dem geschilderten Versuch gemessenen Mengen von Sauerstoff und Formaldehyd sind etwa zehnmal so gross wie diejenigen in dem Versuch von *K. Gloor*, von dem wir ausgegangen sind.

Wir halten den bewirkten Fortschritt für sehr ansehnlich.

Um anschaulich zu machen, was er bedeutet, vergleichen wir die Ausbeute in unserem Versuch mit der Ausbeute bei der Assimilation in der Natur.

Nach einer viel zitierten Angabe von *Pfeffer*<sup>1)</sup> erzeugt ein Oleanderblatt im vollen Sonnenlicht 0,193 mg Stärke = 0,206 mg O<sub>2</sub> in 1 Stunde auf 1 cm<sup>2</sup>. Nach den obigen Angaben erzielen wir 0,535 mg O<sub>2</sub> in 1 Stunde auf 68 cm<sup>2</sup> oder 0,0079 mg O<sub>2</sub> in 1 Stunde auf 1 cm<sup>2</sup>. Nun belichten wir mit 10 000 Lux (500 Watt = 500 Lux in 100 cm Entfernung geben im zylindrischen Lichtfeld bei 5 cm Abstand 10 000 Lux). Sonnenlichtstärke ist zwar anzusetzen mit 500 000 Lux<sup>2)</sup>. Dem Chlorophyllkorn dürften aber nicht mehr als 100 000 Lux wirklich zu Gute kommen. Der Assimilationszuwachs geht in diesem Gebiet sehr hoher Lichtstärken höchstens mit der Quadratwurzel aus der Lichtstärke. In Sonnenlichtstärke hätten wir etwa zu erwarten:

$$0,0079 \times 3,3 = 0,026 \text{ mg O}_2 \text{ in 1 Stunde auf 1 cm}^2.$$

Demnach möchte sich die Wirksamkeit unseres Reaktionsrohres zu derjenigen des Oleanderblattes verhalten wie

$$\frac{0,026}{0,206} = 0,126$$

Das heisst, das Oleanderblatt übertrifft unsere Versuchsanordnung etwa achtmal. Wir dürfen also sagen, dass unsere Versuchsanordnung schon vergleichbar ist mit der Grenz-Leistung des Chlorophyllapparates einer höheren Pflanze.

Die Quantenausbeute im Versuch wird wegen der günstigeren spektralen Energieverteilung im Sonnenlicht wahrscheinlich sogar grössenordnungsmässig der natürlichen gleich herauskommen.

<sup>1)</sup> Vgl. *Ostwald*, Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., Leipzig 1899, Seite 496.

<sup>2)</sup> Aktinometrisch nach *E. Hatt*, Photolyse des Uranylformates, Z. physikal. Ch. **92**, 538 (1918). *Willstätter* und *Stoll* (Untersuchungen über die Assimilation. Berlin, *Springer* 1918) geben für lebende Blätter bei rund 50 000 Lux im Durchschnitt (Tabelle 7 und Tabelle 16 a. a. O.) 0,17 mg O<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>. Stde; *Blackmann-Mathaei* (nach Tabelle 8 bei *Willstätter* und *Stoll*) durchschnittlich 0,29 mg O<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>. Stde im Sonnenlicht.

In grober Annäherung lässt sich die Berechnung der Quantenausbeute für das Laubblatt so führen:

Angenommen Solarkonstante: 2 cal/min. Davon entfällt auf sichtbares Licht 30 %, davon photochemisch zur Assimilation schätzungsweise verwertet 1/3, also werden verwertet 12 cal/Stunde,  $\text{cm}^2 = 48 \text{ Joule/Stunde, cm}^2$ . Diese erzeugen in der Pflanze

$$\frac{0,2}{32} \times 10^{-3} = 6,25 \times 10^{-6} \text{ Mole O}_2$$

Für 1 Mol  $\text{O}_2$  werden im Grenzfall der Quantenempfindlichkeit 1 benötigt:  $4 \times 6 \times 10^{23}$  Quanten. Für eine mittlere Quantengrösse grünen Lichtes von 2,5 Volt ist das Quantum  $h\nu = 4 \times 10^{-12} \text{ Erg} = 4 \times 10^{-19} \text{ Joule}^1$ ). Sonach geben  $4 \times 6 \times 4 \times 10^{-19} \times 10^{23} = 96 \times 10^4 \text{ Joule}$  maximal 1 Mol  $\text{O}_2$ , oder  $96 \times 10^4 \times 6,25 \times 10^{-6} \text{ Joule} = 6 \text{ Joule}$  geben maximal  $6,25 \times 10^{-6} \text{ Mole O}_2$ . Im Sonnenlicht am Oleanderblatt wurde berechnet ein assimilatorischer Verbrauch von 48 Joule. Demnach Quantenempfindlichkeit in der Natur bei Sonnenlichtstärke netto

$$\frac{6}{48} = 0,12$$

Eine ähnliche Quantenempfindlichkeit dürfte auch in unseren Versuchsumständen vorliegen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass man durch vollkommenerer Belichtungssysteme und möglichst genau anzupassende Lichtwahl (z. B. Neonlicht) weit höhere Energieausnutzung wird erzielen können.

Physikal.-chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule,  
Zürich, Dezember 1942.

### 32. Zur Kenntnis der Triterpene.

(74. Mitteilung<sup>2</sup>).

#### Dehydrierung der Chinovasäure zu Chrysen-Kohlenwasserstoffen

von L. Ruzicka, Ad. Grob und G. Anner.

(29. XII. 42.)

Wieland und Dietrich<sup>3</sup>) erhielten bei der Dehydrierung der Chinovasäure, sowie der Brenzchinovasäure mit Selen neben dem Gemisch des 1,8-Dimethyl- und des 1,2,8-Trimethyl-picens<sup>4</sup>) noch einen bei 202—203° schmelzenden Kohlenwasserstoff der Bruttoformel  $\text{C}_n\text{H}_n$  (Gef. C 92,2, H 7,7; Ber. C 92,26, H 7,74) dessen Mole-

<sup>1</sup>) Siehe die Umrechnungstabelle in Eggert's Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Aufl., Leipzig 1941, S. 113.

<sup>2</sup>) 73. Mitt. Helv. 26, 129 (1943).

<sup>3</sup>) A. 522, 200 (1936).

<sup>4</sup>) Vgl. dazu Helv. 25, 1561 (1942).