

Über die Kohlendioxyd-Absorption stickstoff- und schwefelfreier organischer Verbindungen¹⁾

VON ROLAND MAYER und MARTIN HOFFMANN²⁾

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Bei Verbindungen mit aktiven H-Atomen, wie Alkoholen und Enolen ist neben der physikalischen auch eine chemische Absorption von Kohlendioxyd festzustellen, während Kohlenwasserstoffe, Äther, Ester und Ketone Kohlendioxyd nur physikalisch binden. Im Hinblick auf die Photosynthese wird das chemisch gebundene Kohlendioxyd diskutiert.

Obwohl man über einige Teilschritte der Photosynthese schon genauere Vorstellungen hat, herrscht über den eigentlichen CO₂-Acceptor noch keine Einigung³⁾⁴⁾⁵⁾. Völlig unklar ist, wie die Pflanze das Kohlendioxyd vor der ersten chemischen Abwandlung den photosynthetischen Zentren zuführt, da es nur zu 0,03 Vol.-% in der Luft enthalten ist und somit durch einen Voracceptor selektiv absorbiert und angereichert werden muß. Welche Rolle dabei das in jeder Pflanzenzelle vorhandene Wasser spielt und ob es überhaupt als Voracceptor wirkt, ist heute nicht zu beantworten. Aus dem bisher bekanntgewordenen Aufbau der photosynthetischen Zentren in der Pflanzenzelle⁵⁾ und den neueren Vorstellungen über den Energieleitungsmechanismus⁵⁾ folgt eine Fixierung des Kohlendioxyds an einem Träger. Das Wasser kann nur Lösungsmittel für Kohlendioxyd, aber aus vielerlei Gründen nicht selbst dieser „Träger“ sein.

¹⁾ 5. Mitteil. über Modellversuche zur natürlichen Photosynthese; 4. Mitteil.: R. MAYER u. L. JÄSCHKE, Liebigs Ann. Chem. **635**, 145 (1960).

²⁾ Teilweise Diplomarbeit, Technische Hochschule Dresden 1960.

³⁾ M. CALVIN, Angew. Chem. **68**, 263 (1956).

⁴⁾ O. KANDLER, Naturwiss. **44**, 562 (1957); O. WARBURG u. D. BURK, Z. Naturforsch. **6b**, 12 (1951); O. WARBURG, Naturwiss. **42**, 449 (1955); O. WARBURG u. Mitarb., Angew. Chem. **69**, 627 (1957); H. GAFFRON u. J. ROSENBERG, Naturwiss. **42**, 354 (1955).

⁵⁾ Vgl. R. MAYER, Wiss. Zeitschr. der Technischen Hochschule Dresden **8**, 1097 (1958/59).

Man bemühte sich bisher vergeblich, aus Blattextrakten o. ä. den mutmaßlichen CO_2 -Acceptor zu isolieren, machte aber aus verschiedenen indirekten Überlegungen insbesondere Proteine⁶⁾ und Kohlehydrate³⁾⁷⁾ dafür verantwortlich.

Bis in die jüngste Zeit hinein wird auch beim Chlorophyll neben seiner Wirkung als Sensibilisator eine Bedeutung als CO_2 -Vor- oder Hauptacceptor bei der Photosynthese vermutet. Diese bisher experimentell in keiner Weise gestützte Überlegung ist theoretisch reizvoll, da hier Energieaufnahme und -verbrauch in einem Komplex gleicher Moleküle vereinigt wären. Alle dazu in vitro durchgeführten Modellversuche⁸⁾ haben aber wenig Beweiskraft, weil man vom isolierten Chlorophyll nicht auf das in der Pflanze an Eiweiß gebundene schließen kann.

Unabhängig von der tatsächlichen Natur des Acceptors bleibt aber zu beantworten, wie sich das Kohlendioxyd unter Zellbedingungen mit organischen Verbindungen umsetzen kann, wobei zunächst belanglos ist, ob dies in hydratisierter Form oder als CO_2 -Molekül geschieht⁹⁾.

Wir haben dazu bei stickstoff- und schwefelfreien organischen Verbindungen eine Reihe von Versuchen unternommen, über die im folgenden berichtet sei:

Schüttelt man eine vorher entgaste organische Flüssigkeit in einer CO_2 -Atmosphäre, so tritt eine rasche und mehr oder weniger starke Gasabsorption ein, die nach 10–15 Minuten zum Stillstand kommt. Alle uns bisher bekanntgewordenen Versuche beschäftigten sich mit einer Ausnahme¹⁰⁾ ausschließlich mit dieser physikalischen Absorption, wobei die Versuche abgebrochen wurden, nachdem Sättigung erreicht war.

Physikalische Absorption von CO_2

In der Tab. 1 ist die physikalische Löslichkeit von CO_2 bei einigen Verbindungsklassen eingetragen: Kohlenwasserstoffe zeigen mit etwa

⁶⁾ W. OSTWALD, *Kolloid-Z.* **33**, 356 (1923); H. A. SPOEHR u. J. M. MCGEE, *Science* [Carmel, Cal.] **59**, 513; L. A. NESGOWOROWA, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **85**, 1387 (1952); E. W. FAGER, *Arch. Biochem. Biophysics* **41**, 383 (1952).

⁷⁾ A. T. WILSON u. M. CALVIN, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5948 (1955); R. WHATLEY, B. ALLEN u. L. ROSENBERG, *Biochim. biophysica Acta* [Amsterdam] **20**, 462 (1956); M. KUSIN u. G. DOMAN, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **77**, 81 (1950).

⁸⁾ Vgl. z. B. R. WILLSTÄTTER u. A. STOLL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **48**, 1540 (1915); **50**, 1777 (1917); **58**, 1540 (1925); *Naturwiss.* **20**, 955 (1932); **21**, 252 (1933); R. KREMANN u. N. SCHNIDERSCHITSCH, *Mh. Chem.* **37**, 659 (1916); W. MANCHOT, *Z. anorg. allg. Chem.* **141**, 38 (1924).

⁹⁾ K. SHIBATA u. E. YAKUSHIJI, *Naturwiss.* **21**, 267 (1933); O. BURR, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. B **120**, 42 (1936); J. WEISS, *J. gen. Physiol.* **20**, 501 (1937).

¹⁰⁾ E. BAUR u. M. NAMEK, *Helv. chim. Acta* **23**, 1101 (1940).

1 Mol-prozent eine sehr geringe Löslichkeit für Kohlendioxyd und grenzen sich damit von den sauerstoffhaltigen Verbindungen ab.

Obwohl bisher die Einzelheiten des Lösungsvorganges unbekannt sind, darf doch als wahrscheinlich gelten, daß sich die CO_2 -Moleküle zwischen die des Kohlenwasserstoffs schieben und hier hauptsächlich durch VAN DER WAALSSsche Kräfte festgehalten werden. Nach den Messungen ist aber eine Absorption auf diese Weise bei den Kohlenwasserstoffen relativ gering.

Anders sieht es bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen aus: Parallel mit der Polarität der sauerstoffhaltigen Gruppen nimmt die Löslichkeit für das Kohlendioxyd¹¹⁾ zu und ist mit 1,3 bis 3 Mol-prozent größer als

Tabelle 1
Physikalische Absorption bei 20°

	cm ³ CO ₂ pro Mol (Werte in Klammern ohne Faktor)		cm ³ CO ₂ pro Mol (Werte in Klammern ohne Faktor)
Benzol	156	Essigsäure	464 (232)
Toluol	226	Propionsäure	616 (308)
n-Octan	223	n-Buttersäure	660 (330)
n-Dipropyläther	288	Essigsäure-methylester	500
n-Dibutyläther	326	Essigsäure-butylester	576
		Essigsäure-amylester	604
		Ameisensäure-amylester	502
Aceton	402	Capronsäure-äthylester	520
Methyläthylketon	334	Malonsäure-diäthylester	524
Acetyl-aceton	422	Adipinsäure-diäthylester	620
		Azetanhydrid	524
Methanol	238 (119)	Azetessigsäure-äthylester	504
Äthanol	316 (158)	α-Methyl-azetessigeste	522
Propanol	306 (153)	α,α-Dimethyl-azetessigeste	524
n-Butanol	334 (167)	Cyclopentanon-o-carbonsäure-methyl-ester	386
iso-Butanol	288 (146)	C-Methyl-cyclopentanon-o-carbonsäure-methyl-ester	388
iso-Amylalkohol	382 (191)	Cyclohexanon-o-carbonsäure-methylester	380
n-Octanol	368 (184)		
Citronello	296 (148)		
Linalool	320 (160)		
Geraniol	360 (180)		

¹¹⁾ Vgl. KUHNERT, *Physic. Rev.* [2] **19**, 512 (1922); W. TAYLOR u. H. HILDEBRAND, *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 682 (1923); A. HANTZSCH u. A. VOGT, *Z. physik. Chem.* **38**, 705 (1901).

bei den Kohlenwasserstoffen. Besonders hohe Absorptionswerte zeigen Ester¹¹⁾¹²⁾ und Säuren¹²⁾.

Bei den Alkoholen¹⁰⁾ war zunächst eine CO₂-Aufnahme zu bemerken, die scheinbar etwa in der Größenordnung der Kohlenwasserstoffe lag. (In Tab. 1 die in Klammern stehenden Werte.) Dies war um so verwunderlicher, als bei anderen sauerstoffhaltigen Verbindungsklassen — mit Ausnahme der Säuren — eine wesentlich höhere Absorption festzustellen war. Die von n-Octanol gelöste CO₂-Menge lag sogar noch unter der seines Kohlenwasserstoffes n-Octan.

Nun beziehen wir aber die absorbierte Gasmenge jeweils auf ein Mol des Lösungsmittels. Da die Alkohole bei Zimmertemperatur nicht monomer, sondern assoziiert vorliegen, muß daher das Molgewicht dieser Assoziate eingesetzt werden. Da dieses nicht bekannt ist, haben wir willkürlich die absorbierten Gasmengen unter der Annahme eines dimeren Vorliegens der Alkohole berechnet. Wie man sieht, entsprechen dann die erhaltenen Werte denen der anderen Verbindungsklassen schon recht gut, obwohl damit natürlich die Löslichkeitsverhältnisse bei den Alkoholen nicht exakt wiedergegeben sind, sondern teilweise noch etwas höher liegen werden.

Die Säuren sind vorrangig dimer assoziiert. Um zu realen Aussagen zu gelangen, müssen daher die gemessenen absorbierten CO₂-Mengen verdoppelt werden. Ohne diesen Faktor 2 würde die Absorption in der Größenordnung der Kohlenwasserstoffe liegen.

Die Absorptionswerte bei den Äthern sind tiefer als bei den entsprechenden Alkoholen, während Ketone mehr absorbieren. Doch zeigt sich eine gewisse Unstimmigkeit insofern, als Methyläthylketon weniger CO₂ aufnimmt als Aceton, obwohl ersteres ein C-Atom mehr enthält. Da anzunehmen ist, daß auch Ketone und Aldehyde wegen ihres polaren Charakters eine gewisse Assoziation zeigen, sind die tatsächlichen Absorptionswerte sicher etwas höher, doch ist über die Größenordnung dieser Assoziation u. W. bisher nichts bekannt.

Nach diesen experimentellen Befunden hat der pflanzliche Organismus demnach die Möglichkeit, das Kohlendioxyd der Luft mittels der verschiedensten in allen Pflanzen enthaltenen Stoffklassen — wie Alkoholen, Estern, Säuren und Ketonen — physikalisch zu lösen. Wasser ist demnach nicht das einzige der Pflanze zur Verfügung stehende Mittel, das übrigens wegen der Assoziation nur etwa 13 cm³ pro Mol aufzunehmen vermag.

Wäßrige Emulsionen der oben genannten Verbindungsklassen bzw. kolloidale Lösungen, die schon weitgehend den natürlichen Verhält-

¹²⁾ Vgl. JUST, Z. physik. Chem. **37**, 342 (1901).

nissen angepaßt sind, werden daher bei Modellversuchen als CO_2 -Voracceptor dienen können und eine Anreicherung des Kohlendioxyds in der Versuchslösung bewirken. Wir werden an anderer Stelle bei der Beschreibung unserer in vitro durchgeführten Modellversuche zeigen, daß auf diese Weise tatsächlich eine Konzentrierung des Kohlendioxyds in der Nähe der eigentlichen photosynthetischen Zentren zu erreichen ist.

Obwohl damit bereits die erste Forderung an ein sich den natürlichen Verhältnissen anpassendes Photosynthesemodell in bezug auf den CO_2 -Voracceptor erfüllt und ein variabler CO_2 -Fänger geschaffen ist, bleibt noch zu klären, ob auf diese Weise bereits eine chemische Bindung des Kohlendioxyds erfolgen kann. Wir haben dazu entsprechende Versuche unternommen.

Chemische Absorption von CO_2 bei Alkoholen

An Hand sorgfältig durchgeführter Messungen ließ sich zeigen, daß die vorstehend beschriebene physikalische Absorption von Kohlendioxyd bei Kohlenwasserstoffen, Estern, Äthern und nicht enolisierbaren Ketonen nach spätestens 15 Minuten beendet und die Maximal-Sättigung erreicht war.

Bereits im Jahre 1940 hatten aber E. BAUR und M. NAMEK¹⁰⁾ bei ihren Photosynthese-Versuchen gefunden, daß bei Alkoholen nach der physikalischen CO_2 -Aufnahme darüber hinaus eine langsam verlaufende und erst nach Tagen einem Maximalwert zustrebende Mehraufnahme von Kohlendioxyd erfolgt. Sie erklärten diesen Effekt als chemische Umsetzung des Kohlendioxyds mit der Hydroxyl-Gruppe der Alkohole. Einen besonders hohen Anteil dieser chemischen Absorption stellten sie bei mehrfachen und höheren Alkoholen fest. Wir konnten diese Beobachtung bestätigen, fanden allerdings geringere Absorptionswerte.

Als Beispiele seien die bisher nicht untersuchten Alkohole n-Octanol, Citronellol und Linalool angeführt, bei denen nach der physikalischen Absorption eine langsame Mehraufnahme erfolgte, die beim n-Octanol nach 20 Stunden mit einem Verbrauch von $22 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ pro Mol und beim Citronellol bzw. Linalool nach 39 Std. bei 14 bzw. $25 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ pro Mol zum Stillstand kam. In der Tab. 2 sind die jeweiligen Daten angeführt, die übrigens bei allen untersuchten Alkoholen in der Größenordnung von 0,1 Molprozent liegen. Nach BAUR und NAMEK¹⁰⁾ sollte es sich bei dieser langsamen Mehraufnahme um eine Halb-Ester-Bildung des Kohlendioxyds mit den Alkoholen nach $\text{R-OH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{R-O-COOH}$ oder um die Bildung der Kohlensäurediester handeln.

Wir haben in Reihenversuchen mit relativ großem experimentellen Aufwand versucht, die Existenz der Kohlensäure-halbesther nachzu-

Tabelle 2
Chemische Absorption

	cm ³ CO ₂ pro Mol	Ende der chemischen Absorption nach Stdn.	Enolgehalt %
Citronellol	14	39	—
n-Octanol	22	20	—
Linalool	25	39	—
Cyclopentanon-o-carbonsäure- methylester	12	4	4
C-Methyl-cyclopentanon-o-car- bonsäure-methylester	—	—	—
Cyclohexanon-o-carbonsäure- methylester	35	17	76
Azetessigsäure-äthylester	13	18	7
α-Methyl-azetessigester	8	2	4
α,α-Dimethyl-azetessigester	—	—	—
Azetyl-aceton	20	18	76
Malonsäure-diäthyl-ester	27	28	—

weisen, doch konnten wir zunächst keine direkten Beweise, auf der anderen Seite aber auch keine Gegenbeweise für das Vorliegen der Halbestere erbringen. Kohlensäure-diester ließen sich aber eindeutig ausschließen. So ergab die spektroskopische Untersuchung der reinen Alkohole und der mit Kohlendioxyd behandelten beispielsweise im Infrarot nur eine zusätzliche CO₂-Bande bei 2349 cm⁻¹, die physikalisch gelöstes CO₂ wiedergab. Die Unterschiede im sonstigen Kurvenverlauf waren so geringfügig, daß wir darauf keinen Beweis aufbauen wollen, zumal erfahrene Spektroskopiker geteilter Meinung sind. Das spricht aber nicht gegen das Vorliegen eines Halbesters, wohl aber gegen einen Kohlensäure-diester, den wir auch in minimaler Konzentration hätten finden müssen. Die Halbestere können sich wegen ihrer Unbeständigkeit schon dadurch dem Nachweis entzogen haben, daß sie bei vermindertem CO₂-Partialdruck oder während des Spektroskopierens zerfallen.

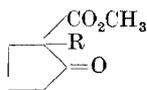
Alle Beobachtungen deuten aber darauf hin, daß es sich bei der Mehrabsorption nicht um eine verzögerte physikalische oder um eine langsame Anlagerung des CO₂ an ein Sauerstoffatom handeln kann, sondern tatsächlich eine Reaktion an der Hydroxylgruppe der Alkohole stattfindet. So ist bei anderen sauerstoffhaltigen Verbindungsklassen — wie Äthern, Ketonen, Estern — auch nicht die Spur einer chemischen Absorption zu bemerken. Auch entsprechende Kohlenwasserstoffe gleicher oder verschiedener Kettenlänge zeigen ausschließlich eine physikalische Absorp-

tion und keine Verzögerung. Wir werden in einer späteren Mitteilung auf anderem Wege den Beweis erbringen, daß eine Halbester-Bildung für die Verzögerung verantwortlich ist. Ein unserer Meinung nach schon sicherer Beweis dafür geht aber aus den im folgenden Kapitel beschriebenen Umsetzungen mit Enolen hervor.

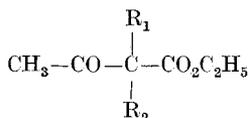
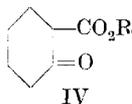
Chemische Absorption von CO_2 bei Enolen

Alkohole sind durch ein aktives H-Atom an der Hydroxyl-Gruppe charakterisiert. Wenn tatsächlich bei der chemischen Absorption das Kohlendioxyd unter Esterbildung reagiert, so sollten auch Emole eine chemische Absorption zeigen. Diese Überlegung ließ sich experimentell bestätigen, zumal wir in Reihenversuchen verschiedene enolisierbare Verbindungsklassen untersucht haben und stets zu übereinstimmenden Ergebnissen gekommen sind. Die über die physikalische Absorption chemisch aufgenommenen CO_2 -Mengen lagen, wie aus Tab. 2 hervorgeht, bei 8–35 cm^3 pro Mol entsprechend 0,07–0,17 Molprozent.

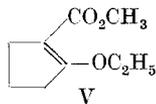
Während die chemische „Sättigung“ beim Cyclopentanon-o-carbonsäure-methylester (I) und beim Methyl-azetessigsäure-methylester (II) schon nach 4 bzw. 2 Stdn. erreicht war, beanspruchte die chemische Absorption beim Azetessigester (III), Cyclohexanon-o-carbonsäureester (IV) und bei Azetyl-azeton etwa 18 Stdn. (Tab. 2).



I: R = H
VI: R = CH_3 oder C_2H_5



II: $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$
III: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$
VII: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$



Veräthert man das Enolhydroxyl (Typ V), so erfolgt keinerlei Verzögerung der CO_2 -Aufnahme, die bei V in 12 Min. beendet ist und demnach eine rein physikalische Absorption darstellt.

Auch eine C-Substitution von I, wobei VI resultiert, läßt die chemische Absorption völlig zum Verschwinden kommen, so daß sich VI — da nicht mehr enolisierbar — wie ein Ester bzw. Keton verhält und nur physikalisch absorbiert. Auch der VI entsprechende Dimethyl-azetessig-ester (VII) nimmt CO_2 nur physikalisch auf.

Die chemisch absorbierten CO_2 -Mengen sind demnach abhängig vom Enolgehalt, liegen bei den cyclischen β -Ketoestern aber höher als bei den Kettenverbindungen gleichen Enolgehaltes. Da die chemisch aufgenommene CO_2 -Menge um so größer ist, je mehr Enol vorliegt, zeichnen sich Möglichkeiten ab, von der CO_2 -Aufnahme auf den Enolgehalt zu schließen. Nicht enolisierte Carbonyle sind nur zu physikalischer CO_2 -Absorption befähigt.

Die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes ist aber kein Ausdruck für die Acidität dieser Verbindungen. Während in unseren Beispielen der stark saure Cyclopentanonester (I) nur etwa 4% Enol enthält, ist der Cyclohexanonester (IV) mit einem Enolgehalt von über 70% eine schwach saure Verbindung. Der dem letzteren an Säurestärke etwa gleiche Azetessigester (III) enthält dagegen nur 7% Enol. Das bedeutet aber, daß die verzögerte CO_2 -Aufnahme (chemische Absorption) an das Vorhandensein der Enolform und nicht etwa an die Acidität gebunden ist. Es muß demnach das CO_2 mit der Hydroxylgruppe des Enols reagieren, wobei nur eine Halbester-Bildung denkbar ist.

Während die bisher untersuchten Ester keine chemische Absorption zeigen und CO_2 nur physikalisch innerhalb 15 Min. binden, nehmen Malonsäure-diester als einzige Ester auch CO_2 chemisch auf. Ob auch hier über ein Enol oder direkt durch Anlagerung an das C-Atom, ließ sich nicht entscheiden.

Es ist damit sichergestellt, daß nicht nur Alkohole, sondern auch Enole bei Zimmertemperatur Kohlendioxyd chemisch binden und daß bei den stickstofffreien Verbindungen nur diese für eine chemische Reaktion in Frage kommen können. Das ist beispielsweise deswegen von besonderer Bedeutung, weil das Chlorophyll nicht nur einen Phytolrest in Esterbindung enthält, sondern darüber hinaus auch einen β -Keto-Ester in dem ankondensierten Cyclopentanone-carbonsäure-methylester-Ring, dessen Carbonyl enolisiert. Somit ergibt sich eine neuartige Überlegung insofern, als die Pflanze im Chlorophyll eine Substanz verfügbar hat, die nicht nur physikalisch CO_2 zu lösen oder zu übernehmen vermag, sondern darüber hinaus auch als Enol das Kohlendioxyd chemisch binden kann. Eine ähnliche Überlegung gilt für einige Kohlehydrate.

Die Einstellung des Halbester-Gleichgewichtes erfordert aber lange Zeiten. Sollte die Pflanze Alkohole (auch Zucker) oder Enole als CO_2 -Fänger und Acceptor ausnutzen, so müßte ein Katalysator vorhanden sein, der die Einstellung dieses Gleichgewichtes stark beschleunigt. Wir werden in einer weiteren Mitteilung speziell auf das Chlorophyll und auf Kohlehydrate zurückkommen.

Beschreibung der Versuche

Vorbereitung der Proben

Etwa 100 cm³ der sorgfältig gereinigten flüssigen Testsubstanzen wurden vor der eigentlichen Untersuchung in einem langen, schmalen Gefäß im Vakuum bei etwa 50° entgast. Nach dem Abkühlen entspannte man und saugte sofort von unten etwa 50 cm³ in ein an die Absorptionsapparatur aufgesetztes und luftdicht zu verschließendes Kugelgefäß.

Die Absorptionseinrichtung

Sie bestand aus einer waagrecht liegenden Schüttelente, auf die senkrecht ein Kugelgefäß aufgesetzt war, das zunächst die entgaste Flüssigkeit aufnahm und dessen obere Öffnung gasdicht mit der Schüttelente seitlich durch ein Glasrohr verbunden war. Die Schüttelente befand sich in einem Wasserthermostaten, der bei einer Abweichung von + 0,2° und - 0,1° bei allen Versuchen auf genau 20° gehalten wurde. Die Ente war mit einer CO₂-Gasbürette gasdicht verbunden, die mit einem ebenfalls an den Thermostaten angeschlossenen Wassermantel umgeben war. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber.

Der Versuchsgang

Das luftfreie Kohlendioxyd gewann man aus Kalziumkarbonat und Salzsäure in einem bei der Verbrennungsanalyse üblichen Entwickler und speicherte es in einem Gasometer. Vor der Verwendung wurde es über Schwefelsäure getrocknet. Schon vor dem Zusammensetzen der Schüttelapparatur gab man in die Ente einen Tropfen der zu untersuchenden Substanz und schüttelte einige Stunden über Kohlendioxyd. Erst dann wurde der Bürettenstand wie üblich abgelesen. Durch Öffnen der Hähne am Kugelgefäß brachte man die Substanz in die Schüttelente und führte das Niveaugefäß so nach, daß in der Ente immer ein Überdruck von etwa 5 cm Hg-Säule herrschte.

Die absorbierten ccm CO₂ rechnete man dann auf 1 Mol um. Die jeweils erhaltenen Werte gehen aus Tab. 1 und 2 hervor. Eine graphische Auswertung der Ergebnisse findet sich in l. c.²).

*Tharandt, Institut für Pflanzenchemie der Technischen Hochschule
Dresden und*

*Dresden, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
Dresden.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1960.