

Versuche über die Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophyllösungen

Von

Robert Kremann und Norbert Schniderschitsch

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität Graz

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1916)

1. Einleitung.

Die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Blättern der Pflanzen stellt bekanntlich eine photochemische Reaktion dar und spielt das Blattgrün, Chlorophyll, die Rolle eines photochemischen Katalysators,¹ indem es das Gleichgewicht der Kohlensäurespaltung verschiebt. Wie Plotnikow betont, ist eine Lösung der Frage über den Mechanismus dieser Reaktion bis heute nicht gefunden worden.

Während Bayer die Meinung äußerte, daß sich primär Formaldehyd bildet, der sich weiterhin in Stärke verwandelt, ist Baur der Ansicht, daß sich primär Oxalsäure bildet. Andere hingegen sind der Meinung, daß Kohlensäure mit Chlorophyll in Verbindung trete.

Wenn wir annehmen, daß das Blattgrün als photochemischer Katalysator für die Assimilation von Kohlensäure dient, so hat die Annahme einer primären Additionsverbindung von Kohlensäure mit Blattgrün(Chlorophyll) etwas Bestechendes,

¹ Plotnikow, Photochemie, Knapp Verlag, Halle a. S. 1910, p. 74 und 123.

denn es ist ja bekannt, daß den meisten chemischen Reaktionen Bildung von Additionsprodukten der reagierenden Stoffe vorausgeht.

Wir haben es uns daher zur Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob und bis zu welchem Betrage Chlorophyll und Kohlensäure Additionsgewichte eingehen. Naturgemäß waren hier sowohl die Verhältnisse im Licht als im Dunkeln zu studieren, da die Gleichgewichtslage in beiden Fällen verschieden sein kann. Wenn ein solches Additionsgleichgewicht im Licht oder im Dunkeln mit erheblichem Betrag bestünde, so müßte die Löslichkeit der Kohlensäure im Licht, beziehungsweise im Dunkeln in einer geeigneten Lösung von Blattgrün eine erheblich größere sein als im reinen Lösungsmittel.

Es läuft also die von uns ins Auge gefaßte Aufgabe darauf hinaus, die Löslichkeit der Kohlensäure in geeigneten Chlorophyllösungen mit der im betreffenden reinen Lösungsmittel zu vergleichen.

Als Lösungsmittel wählten wir 95prozentigen Alkohol, in dem das Blattgrün einerseits genug leicht löslich ist, andererseits chemische Veränderungen des Blattgrüns beim Lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur in unwesentlichem Maße eintreten, also die in der Natur vorliegenden Verhältnisse recht nahe nachgeahmt werden konnten, sowie ferner dieses Lösungsmittel für die anzuwendende Methode der Löslichkeitsbestimmung am zweckmäßigsten schien.

Die anzuwendende Methode der Bestimmung der Löslichkeit wird darauf Rücksicht zu nehmen haben, auch bei vollständigem Lichtabschluß arbeiten zu können.

Außer der statischen Methode der Bestimmung der Gaslöslichkeit kommt noch die dynamische Methode in Betracht, bei der das Gas unter bestimmtem Druck bis zur Sättigung eingeleitet und die gelöste Menge analytisch bestimmt wird. Gerade bei letzterer Methode schien uns das Arbeiten im Dunkeln leicht durchführbar, indem die Gehaltsbestimmung der Kohlensäure sich titrimetrisch mittels Leitfähigkeitsmessung sehr bequem durchführen läßt.

In Zusammenfassung der endgültigen Ergebnisse möchten wir bemerken, daß unter Anwendung beider Methoden sich

das Resultat ergab, daß die Löslichkeit von Kohlensäure in Alkohol und alkoholischen Chlorophylllösungen *cet. par.* praktisch gleich ist.

Die eingangs gestellte Frage muß also dahin beantwortet werden, daß weder im Lichte noch im Dunkeln eine Addition von Kohlensäure durch Chlorophyll in homogener, alkoholischer Lösung in analytisch nachweisbarem Betrage stattfindet. Ebenso konnte eine Adsorption von Kohlensäure durch in zirka 45-prozentigem Alkohol aufgeschwemmtes, kolloidales Chlorophyll in nennenswertem Betrage nicht beobachtet werden.

Wenn also Addition, beziehungsweise Adsorption von Kohlensäure an Chlorophyll die Ursache der photochemischen Katalyse des Chlorophylls für die Kohlensäureassimilation überhaupt ist, so können die betreffenden Additions-, beziehungsweise Adsorptionsverbindungen nur in äußerst geringer, analytisch schwer nachweisbarer Konzentration existieren.

2. Die Versuchsanordnung der dynamischen Löslichkeitsbestimmung von Kohlensäure und ihre Anwendung zur Titration von wässrigen und alkoholischen Lösungen von Kohlensäure.

Um die Löslichkeitsbestimmung von Kohlensäure in den Chlorophylllösungen bequem auch im Dunkeln vornehmen zu können, bedienten wir uns der folgenden, in Fig. 1 wiedergegebenen Versuchsanordnung.

In das Gefäß *A* wurden 60 cm^3 der Lösung eingefüllt und nun durch das Rohr R_1 , das unten in eine Spitze ausgezogen war, während verschiedenen Zeiten Kohlensäure mit einer Geschwindigkeit von rund $3\cdot5\text{ l}$ in der Stunde durchgeleitet, wobei 300 Blasen in der Minute durch die kapillare Spitze perlen. Das entweichende überschüssige Gas konnte durch das Steigrohr *s* entweichen. Nach einer bestimmten Zeit wurde nun das Rohr R_1 geschlossen und durch das Rohr R_2 mittels Anblasen bei *s* ein aliquoter Teil — das waren bei der gewählten Höhenstellung des Rohres R_2 im Gefäß *A* 55 cm^3 — in das Gefäß *B* durch Heberwirkung übergedrückt. In diesem Gefäß befanden sich zwei fixe, platinirte Platinelektroden *E*, mittels

deren man jederzeit eine Widerstandsmessung durchführen konnte. Die Elektroden standen mit der Fläche senkrecht zum Gefäßboden, damit bei der eintretenden Fällungsreaktion die Möglichkeit eines etwaigen Auflagerns eines Niederschlages auf den Elektroden und damit eine Änderung der Kapazität des Gefäßes vermieden würde. Außerdem mündete das langstielige Ende einer Bürette *Bü* in diesem GefaÙ, das das Zutropfen einer bestimmten Lösung gestattete. Ein Rührer *H*,

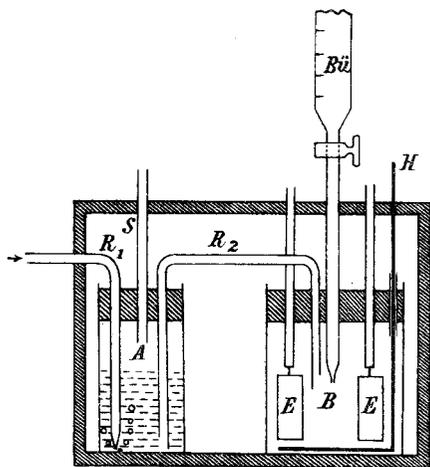


Fig. 1.

der gasdicht eingepaÙt war, um das früher erwähnte Überdrücken der Lösung von GefaÙ *A* nach GefaÙ *B* zu ermöglichen, vervollständigte die Apparatur.

Diese Versuchsanordnung gestattete, die Versuche einerseits im Lichte, andererseits im Dunkeln durchzuführen, in welchem letzterem Falle die GefaÙe leicht lichtdicht abgeschlossen werden

konnten, ohne daÙ die Manipulationsfähigkeit mit der Apparatur irgendeine EinbuÙe erlitt. Überdies waren die gesamten GefaÙe für die Dunkelversuche schwarz lackiert und die Zu- und Ableitungsrohre bestanden aus schwarzem Glas.

Die angewandte Methode der Bestimmung des Gehaltes an Kohlensäure in den übergedrückten Lösungen mit Hilfe von Widerstandsmessungen beruhte auf folgender Überlegung. Eine Lösung von Kohlensäure zeigt eine relativ geringe Leitfähigkeit. Läßt man nun eine Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ schrittweise zutropfen, so wird die Leitfähigkeit zu-, der Widerstand abnehmen infolge der steigenden Konzentration des in der Lösung gebildeten Bicarbonats. Ist so viel $\text{Ba}(\text{HO})_2$ zugegeben worden, daÙ die gesamte, ursprünglich vorhandene Kohlensäure in Bicarbonat umgewandelt ist, tritt ein Maximum der

Leitfähigkeit (Minimum des Widerstandes) ein, weil bei weiterem Überschuß von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ infolge des Ausfallens von sekundärem Carbonat die Leitfähigkeit vermindert wird. Diese wird ein Minimum, der Widerstand ein Maximum zeigen, wenn die zur Verwandlung der gesamten Kohlensäure in sekundäres Carbonat nötige Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zugegeben wurde

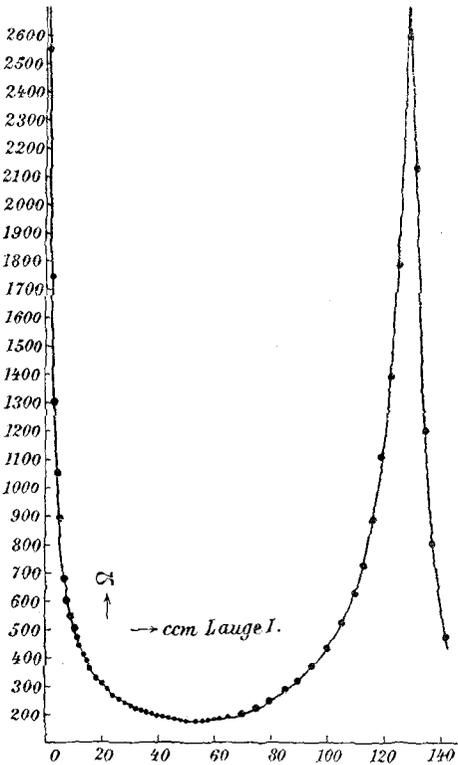


Fig. 2.

weil die Lösung nur an BaCO_3 gesättigt ist. Weitere Zugabe von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wird naturgemäß wieder eine Steigerung der Leitfähigkeit, Verminderung des Widerstandes nach sich ziehen.

Diese Verhältnisse möge ein Versuch illustrieren, bei welchem eine Stunde unter den oben erwähnten Bedingungen Kohlensäure eingeleitet worden war. Die Titration mittels Widerstandsmessung ergab die folgende, in Fig. 2 dargestellte

Abhängigkeit des gemessenen Widerstandes in Ω von der Anzahl zugegebener Kubikzentimeter $\frac{1}{50}$ n. Lösung Bariumhydrat (vom Faktor 0·969, Lauge I). Man sieht deutlich das ob erwähnte Minimum und das schärfer ausgeprägte Maximum des Widerstandes. Beim Überschreiten des Minimums beobachtet man auch den Beginn der Trübung, Ausfallen von neutralem BaCO_3 , bei Überschreiten des Maximums eintretende Rotfärbung zugesetzten Phenolphthaleins im Sinne obiger Ausführungen. Die dem Maximum entsprechende Anzahl Kubikzentimeter Ba(OH)_2 entsprechen also die äquivalenten Mengen Kohlensäure in der übergedrückten Lösung von 55 cm^3 . Um nun zu erfahren, nach welcher Zeit in Wasser bei den gewählten Versuchsbedingungen Sättigung eintritt, wurde unter gleichen Bedingungen verschiedene Zeiten lang eingeleitet, bis innerhalb zweier steigenden Zeiten die Konzentration der Kohlensäure sich nicht mehr änderte.

Es ergaben sich hierbei bei 16° die folgenden Resultate:

Tabelle I.

Versuch Nr.	Dauer der Einleitung in Stunden	Widerstandsmaximum für 55 cm^3 Lösung bei Kubikzentimeter Ba(OH)_2		In 100 cm^3 sind enthalten Gramm CO_2
		$\frac{1}{50}$ n. Lösung vom Faktor 0·969 Lauge I	$\frac{1}{5}$ n. Lösung ¹ vom Faktor 0·865 Lauge II	
1 ²	1	129·0	—	0·100
2	5	164·5	—	0·127
3	6	—	18·2	0·126

Wir sehen also, daß nach fünfständigem Einleiten unter den gegebenen Versuchsbedingungen ein Sättigungszustand erreicht wird. Allerdings stellt der letzterreichte Wert durch-

¹ Wir haben späterhin meist mit einer stärkeren $\frac{1}{5}$ n. Baryhydratlösung vom Faktor 0·865 gearbeitet. Diese Lauge bezeichnen wir als Lauge II.

² Der Versuch 1 der Tabelle I entspricht der Darstellung in Fig. 2.

aus noch nicht den Sättigungszustand unter dem äußeren Atmosphärendruck dar. Für Atmosphärendruck beträgt die Löslichkeit von Kohlensäure in Wasser 0.192 g in 100 g Wasser.¹

Der von uns erreichte Zustand entspricht einem Gleichgewicht zwischen der durch die Einleitungsgeschwindigkeit bedingten Lösungsgeschwindigkeit der Kohlensäure unter oben angegebenen Bedingungen einerseits, der Abgabegeschwindigkeit durch Diffusion andererseits, d. h. der Partialdruck von Kohlensäure über der Lösung bleibt kleiner als dem äußeren Druck entspricht. Daß man durch Steigerung der Einleitungsgeschwindigkeit die oben erwähnte Gleichgewichtslage erhöhen, also kohlenäurereichere Lösungen erhalten kann, zeigt der folgende Versuch, bei dem statt durch ein Kapillarrohr durch ein Kapillarbündel Kohlensäure in raschem Tempo eingeleitet wurde. Bereits nach 5 Minuten langem Einleiten bei 16° wurde ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem 50 cm^3 Lösung 24.8 cm^3 Lauge II verbrauchten, also 100 cm^3 Lösung einem Gehalt von 0.188 g Kohlensäure entsprachen, ein Wert, der dem oben erwähnten Sättigungswert bereits ziemlich nahe kommt.

Bei den analogen Versuchen mit alkoholischen Kohlensäurelösungen und Titration mit wässriger Barythydratlösung haben wir durch zahlreiche Versuche nachweisen können, daß es notwendig ist, eine möglichst konzentrierte Lösung von Barythydrat zur Titration der alkoholischen Kohlensäurelösung zu verwenden. Je verdünnter die Lauge ist, desto kleiner ist das Verhältnis von zugefügtem Barythydrat zu der gleichzeitigen Verdünnung der Titrationsflüssigkeit mit Wasser. Da nun der Absorptionskoeffizient des Alkohols mit steigendem Wassergehalt stark abnimmt, um für etwa 20% Alkohol durch ein Minimum zu gehen,² tritt der Fall ein, daß während der Titration freie Kohlensäure ausgetrieben wird und zu geringe Werte erhalten werden. Mit steigender Konzentration der Lauge wird

¹ Bohr und Bock, Wied. Ann., 44, 318; 1891.

² Winker, Wied. Ann., 37, 24, und Just, Zeitschr. phys. Chemie, 37, 342.

dieser Fehler in steigendem Maße kleiner und ist, wie wir noch weiter unten sehen werden, bei der verwendeten Lauge II $\frac{1}{5}$ n. vom Faktor 0·865 nicht mehr zu beobachten. Mit dieser Lauge durchgeführte Gehaltsbestimmungen ergaben die folgenden Resultate:

Tabelle II.

Zeit des Einleitens in Stunden	Auf 55 cm^3 Lösung verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Lauge II	In 100 cm^3 sind Gramm CO_2
1	41·0	0·287
2	40·5	0·280

Wie man aus den diesen Versuchen entsprechenden Kurven (siehe z. B. Fig. 3) ersieht, ist das Gesamtbild der Kurven ein ähnliches wie bei der Titration der wässerigen

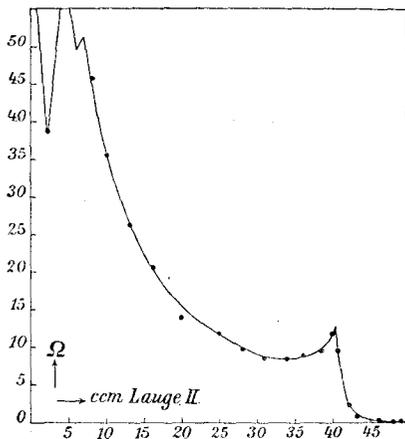


Fig. 3.

Lösung von Kohlensäure. Man erhält ein Maximum des Widerstandes bei einem Zusatz von Lauge, bei dem mit Phenolphthalein Rotfärbung eintritt, also das Auftreten eines Überschusses von $Ba(OH)_2$ angezeigt wird. Gegenüber den Titrationskurven wässeriger Lösungen beobachtet man, wie Fig. 3 es zeigt, schon bei den ersten Zusätzen von wässriger Lauge eine mit steigendem

Zusatz von Lauge zunehmende Trübung (und nicht erst vom Minimum des Widerstandes wie bei der Titration der wässrigen Kohlensäurelösungen).

Hand in Hand damit gehen bei den kleineren Zusätzen von wässriger Lauge starke, unregelmäßige Widerstands-

schwankungen. Wir möchten diese Erscheinung damit erklären, daß bei den ersten Zusätzen von wässriger Lauge, lokal, gelöste Salze ausfallen, die beim nachfolgenden Rühren sich allmählich, teilweise wieder auflösen, was infolge von Umbüllungserscheinungen einige Zeit in Anspruch nimmt. Naturgemäß treten diese Erscheinungen in den Vordergrund, solange die Lösungen noch alkoholreich sind, d. i. bei den ersten Zusätzen, während sie späterhin bei größeren Zusätzen der wässrigen Lauge, wenn also die Lösungen wasserreicher geworden sind, nicht mehr in erheblichem Maße eintreten, weil sich hier die Lösungsgleichgewichte rascher beim Rühren einstellen.

Daß diese Überschreitungserscheinungen nicht auf ausfallendes Bariumhydroxyd zurückzuführen sind, zeigt im besonderen Fig. 4, die den Verlauf der Widerstandsmessungen wiedergibt, wenn reiner, 95prozentiger Alkohol, der keine Kohlensäure gelöst enthält, mit der wässrigen Lauge I schrittweise versetzt wird, indem hier diese Unregelmäßigkeiten nicht auftreten. Jedenfalls sind aber die erwähnten Erscheinungen für das Endresultat der Titration: aus dem maximalen Widerstand auf den Kohlensäuregehalt der ursprünglichen Lösung zu schließen, ohne Belang. Daß das Maximum bei Titration alkoholischer Lösung einer geringeren Widerstandssteigerung entspricht als bei Titration von wässrigen Lösungen, erklärt sich damit, daß diese Kurven gewissermaßen eine Zerrung in einer den Ordinaten parallelen Richtung nach abwärts erleiden, weil hier einmal durch Zusatz von Wasser als solchem der a priori höhere Widerstand des Lösungsmittels abnimmt, wie im besonderen in Fig. 5 ersichtlich ist, wo die Wider-

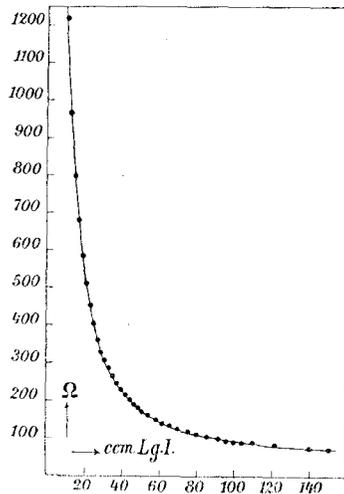


Fig. 4.

standsänderung von 50 cm^3 95prozentigen Alkohols bei Zusatz einer steigenden Anzahl von Kubikzentimetern Wasser eingetragen ist. Außerdem wirkt in gleicher Richtung auf die Kurvenbildung zerrend der Umstand, daß mit steigendem Wassergehalt die steigende Dissoziation der gelösten Salze den Widerstand in steigendem Maße vermindert.

Um uns zu überzeugen, daß ein Entweichen von Kohlensäure während der Titration bei unserer Versuchsanordnung, d. i. bei Verwendung von Lauge II in nennenswertem Betrage nicht mehr eintritt, stellten wir die folgenden Versuche an:

Es wurden kleinere Mengen 20 cm^3 von 95prozentigem Alkohol im Gefäß *A* gesättigt und ein aliquoter Teil in das Gefäß *B* übergedrückt, in welchem sich von vornherein 40 cm^3 reinen, 95prozentigen Alkohols befanden, so daß also eine verdünnte Lösung von CO_2 zur Titration mit Lauge II kam, in der ein Entweichen von

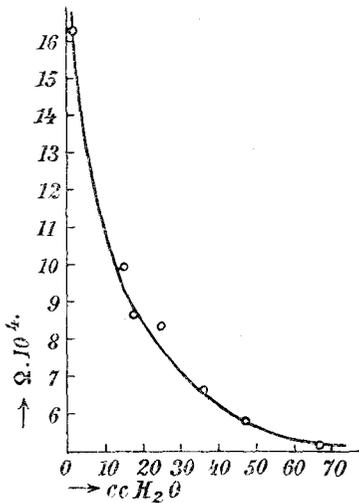


Fig. 5.

Kohlensäure während der Titration nicht zu befürchten war. Wäre bei den obigen Versuchen noch ein Entweichen von Kohlensäure eingetreten, so müßte bei diesen Versuchen zweifelsohne eine höhere Anzahl Kubikzentimeter der Lauge II verbraucht worden sein. Dies war jedoch nicht der Fall, wie folgende Zusammenstellung (Tabelle III) zeigt, so daß ohne weiteres obige Versuchsanordnung, in der die unverdünnte Lösung mit der stärkeren Lauge titriert wurde, ohne Bedenken angewendet werden konnte.

Das Zusammenfallen der Versuchsergebnisse beider Versuchsreihen sieht man besonders gut in Fig. 10, wo erstere Versuche (der Tab. II) mit +, letztere (der Tab. III) mit × eingezeichnet sind.

Tabelle III.

Zeitdauer des Einleitens in Minuten	In Gefäß B übergedrückte Menge in Kubikzentimeter	Zur Titration verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Lauge II	Für 55 cm^3 zur Titration verbrauchte Kubikzentimeter
15	17·5	8·0	25·0
30	17·5	12·7	40·0
60	17·5	13·0	41·0

Die Versuche zeigen, daß der Sättigungszustand unter den gegebenen Bedingungen nach etwa einer Stunde bereits erreicht ist, also in kürzerer Zeit als *et. par.* in Wasser, andererseits aber auch vom Sättigungspunkt unter Atmosphärendruck noch weiter entfernt ist als bei den Versuchen mit Wasser. Auch hier läßt sich durch Erhöhung der Einleitungsgeschwindigkeit der Partialdruck der Kohlensäure und damit der erreichbare Sättigungszustand an Kohlensäure in den Lösungen steigern.

Es ist klar, daß bei Einhalten der gleichen Versuchsbedingungen eine Erhöhung der Löslichkeit von Kohlensäure in alkoholischer Chlorophylllösung sich in einem erhöhten Gehalt an Kohlensäure bei dem unter gegebenen Bedingungen zu erreichenden Sättigungszustand äußern müßte, wengleich natürlich in beiden Fällen der Sättigungszustand von dem jeweiligen für Kohlensäure unter Atmosphärendruck verschieden wäre.

3. Versuche mit alkoholischer Chlorophylllösung.

a) Herstellung der Chlorophylllösung und Titration der Lösung mit Wasser und Lauge I.

Um die Verhältnisse in den lebenden Pflanzen möglichst nachzuahmen, haben wir zu den Versuchen eine alkoholische Lösung von Rohchlorophyll in ähnlicher Weise hergestellt, wie dies von Willstätter angegeben wurde.

Brennesselblätter wurden in gedämpftem Licht bei 32° bis 38° getrocknet und die getrockneten Blätter durch wiederholtes rasches Durchsaugen auf einer Nutsche mit 95prozentigem Alkohol extrahiert. Mit ein und derselben Menge des Lösungsmittels wurde etwa 20mal durchgesaugt. Diese Lösung wurde, um stets vergleichbare Lösungen zu erreichen, kolorimetrisch definiert; und zwar entsprachen einer Chlorophylllösung der Höhe von 18 *mm* dem Farbton und Intensität nach eine Flüssigkeitssäule von 93 *mm* einer gemischten Lösung von 20 *cm*³ Nickelammoniumsulfat¹ und 0·35 *cm*³ Kaliumbichromat.² Solche Chlorophyllösungen sollten nun nach dem Einleiten von Kohlensäure mit wässriger Lauge titriert werden.

Nach Literaturangaben³ entsteht beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit mindestens der dreifachen Menge Wasser eine kolloidale Lösung des Chlorophylls. Durch Zusatz, beziehungsweise Anwesenheit von Salzen oder einer kleinen Menge von Kalilauge oder von Mineralsäure wird das Chlorophyll aus seiner kolloidalen Lösung abgeschieden (Willstätter).

Da wir absichtlich eine recht konzentrierte Lösung verwendeten, war bei der Titration die gleichzeitige Abscheidung von Chlorophyll zu erwarten. Um uns nun Rechenschaft zu geben, wie derartige Zustandsänderungen die aufzunehmenden Widerstandskurven beeinflussen, haben wir die Änderung des Widerstandes der zu verwendenden Chlorophylllösung ohne vorher Kohlensäure einzuleiten, bei steigendem Zusatz von Wasser (Kurve in Fig. 6) untersucht.

Von vornherein muß man daran festhalten, daß die Lösung von Chlorophyll besser leitet als reiner, 95prozentiger Alkohol, weil eben elektrisch geladene Teilchen in der Lösung enthalten sind.

Bei geringen Wasserzusätzen wird, wie aus Fig. 6 zu sehen ist, die Leitfähigkeit infolge steigender Dissoziation erhöht, also der Widerstand vermindert. Mit weiter steigendem

¹ 85 *g* Salz im Liter.

² $\frac{1}{30}$ molar.

³ E. Schmidt, *Pharmac. Chem.*, p. 2030.

Wassergehalt und steigender Fällung kolloidalen Chlorophylls werden die leitenden Teile in steigendem Maße niedergeschlagen, beziehungsweise in Form eines Adsorptionsgleichgewichtes mitgerissen, so daß der Widerstand der Lösung sich der Richtung nach dem hohen Widerstand des schließlich erreichten Alkohol—Wassergemisches nähert.

Daß natürlich auch hier beim Eintreten einer Fällungsreaktion Überschreitungserscheinungen eintreten, ist nicht ver-

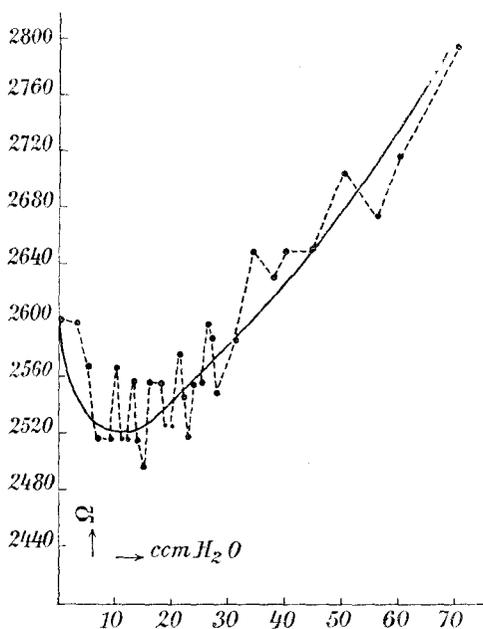


Fig. 6.

wunderlich. Gleichwohl zeigt Fig. 6 in großen Zügen das skizzierte Bild (stark ausgezogene Mittelkurve).

Um zu übersehen, ob bei Titration mit einer wässrigen Lauge diese erwähnten Fremdstoffe das Ergebnis einer Kohlensäuretitration beeinflussen können, haben wir auch die Widerstandsänderung einer alkoholischen Chlorophylllösung bei Zusatz von Lauge I untersucht. Fig. 7 gibt die diesbezüglichen Versuchsergebnisse wieder. Wie man sieht, ist der Gesamtverlauf der Widerstandskurve ganz analog der bei Zugabe

von Lauge I zu 95prozentigem Alkohol (cf. Fig. 4) erhaltenen, indem die Erhöhung der Leitfähigkeit durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ superponierend den Kurvencharakter bestimmt. Diese Versuche zeigen also, wie auch noch im folgenden ausgeführt werden soll, die Möglichkeit der Durchführung der Titration von Kohlensäure in Chlorophylllösungen mittels Leitfähigkeitsmessung. Natürlich war zu erwarten, daß der Kurvenverlauf gegenüber dem Verhalten in reinem, 95prozentigem Alkohol eine Änderung erfahren wird. Außer diesen Vorarbeiten war jedoch noch eine andere Frage zu erledigen.

b) Über eine allfällige, irreversible Reaktion zwischen Kohlensäure und Chlorophyll.

In der Literatur¹ findet man die Möglichkeit einer Reduktion von Kohlensäure durch Chlorophyll diskutiert. Tritt eine

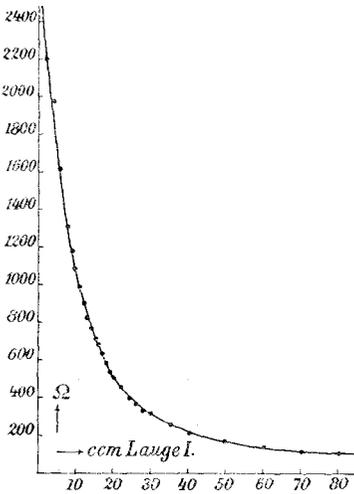


Fig. 7.

solche in den alkoholischen Lösungen unter den von uns gewählten Bedingungen ein, so würde von der eingeleiteten Menge Kohlensäure ein Teil verbraucht werden und man würde bei der Titration wohl die freie und die in einem losen Additions-gleichgewicht befindliche Kohlensäure ermitteln können, nicht aber die während der Einleitungszeit etwa reduzierte Kohlensäure, d. h. die erhaltenen Ergebnisse wären erheblich gefälscht. Da für die zur Beantwortung der eingangs

gestellten Frage eingeschlagene Methode Vorbedingung ist, daß eine solche Reaktion nicht unter den von uns gewählten Bedingungen eintritt, mußte zunächst die Vorfrage nach einer solchen Reaktion erledigt werden.

¹ Abderhalden, Biochem. Handlexikon, 6. Band, p. 2.

Daß ein Verbrauch von Kohlensäure durch chemische Reaktion mit Chlorophyll unter den von uns gewählten Bedingungen nicht stattfindet, geht einwandfrei aus Versuchen hervor, bei denen je 50 cm^3 einer Mischung der oben definierten Chlorophylllösung und einer alkoholischen Kohlensäurelösung, von der 100 cm^3 78 cm^3 der Barytlauge II entsprachen, zu gleichen Teilen im Licht und im Dunkeln in einigen gasdicht verschlossenen Flaschen bei verschiedener Zeitdauer im Thermostaten bei 16° stehen gelassen wurden. Es bleiben, wie folgende Tabelle IV zeigt, die Anfangstitler konstant.

Tabelle IV.

Zeit in Stunden	CO ₂ -Titer in Kubikzentimeter Lauge II für je 50 cm^3 einer Lösung von	
	25 cm ³ Chlorophylllösung + 25 cm ³ alkoh. CO ₂ -Lösung	
	im Licht	im Dunkeln
0	19·5	19·5
1	19·3	19·2
2	19·4	19·6
5	19·5	19·4
6	—	19·5

Da also eine chemische Reaktion zwischen Chlorophyll und Kohlensäure unter den gegebenen Bedingungen nicht zu befürchten ist, konnten wir darangehen, das Sättigungsgleichgewicht von Kohlensäure in den Chlorophylllösungen unter den oben angegebenen Bedingungen zu studieren.

c) Sättigungsgleichgewicht von Kohlensäure in Chlorophylllösungen im Licht und im Dunkeln.

Die Bedingungen der Versuche waren die gleichen, wie sie auf p. 662 ausführlich beschrieben sind.

Hier sind zwei Serien von Versuchen zu unterscheiden:

1. solche, bei denen die Gesamtapparatur im Lichte,
2. solche, bei denen die Gesamtapparatur schwarz lackiert war und sich außerdem in einem Dunkelkasten befand.

Folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder:

Tabelle V.

Nr.	Versuche	Einleitungszeit	CO ₂ -Titer in Kubikzentimeter Lauge II			
			a) bei direkter Titration von	b) bei Titration einer in 40 cm ³ in überschüss. Alkohol übergedrückten Menge von	Für a oder b verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Lauge II	55 cm ³ der Lösung entsprechen Kubikzentimeter Lauge II
1	im Tageslicht	—h 10 ^m	55·0	—	14·9	14·9
2		— 15 ^m	55·0	—	26·5	26·5
3		2 —	55·0	—	41·0	41·0
4		4 —	55·0	—	41·5	41·5
5		— 15	—	18·4	9·0	27·0
6		— 30	—	18·0	13·0	39·0
7		1 —	—	17·0	12·5	40·1
8	im Dunkeln	—h 25 ^m	55·0	—	34·0	34·0
9		1 5	55·0	—	40·0	40·0
10		4 10	55·0	—	41·5	41·5

Die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge II dieser Tabelle entsprechen der Anzahl der jeweilig zugegebenen Kubikzentimeter der Lauge II, von der ab eine scharf ausgeprägte Zunahme der Leitfähigkeit (Abnahme des Widerstandes) eintritt infolge des Überschusses von Ba(OH)₂. Die bei der Titration der kohlensäurehaltigen Chlorophyllösungen erhaltenen Widerstandskurven zeigen nämlich einen etwas anderen Verlauf als die bei der Titration von kohlensäurehaltigem Alkohol erhaltenen. Aus den in den Fig. 8 und 9 beispielsweise dargestellten Widerstandskurven (welche den Versuchen 1 und 8 der Tabelle V entsprechen) sieht man, daß der Widerstand bei Laugezusätzen zuerst bis auf unwesentliche, durch Überschreitungerscheinungen erklärbare Schwankungen konstant bleibt, um dann von einem bestimmten Zusatz an rapid abzufallen. Der so erhaltene Knickpunkt in den Widerstands-

kurven gibt den Beginn des Auftretens von überschüssigem $Ba(OH)_2$, also des eben erfolgenden völligen Ausfällens der freien Kohlensäure, beziehungsweise auch allfällig absorbiertes Kohlensäure an. Denn letztere müßte infolge Gleichgewichtsstörung mittitriert werden, falls man die Titration genug langsam und unter stetem Rühren durchführt. In der Tat fällt der Knickpunkt auch hier wieder mit dem Beginn der Rotfärbung zugesetzten Phenolphthaleins zusammen, wovon wir uns bei einigen Versuchen im Tageslicht überzeugten. Stellt man die Mengen der in 55 cm^3 ge-

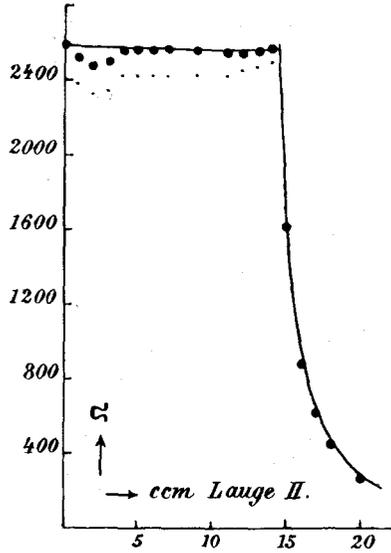


Fig. 8.

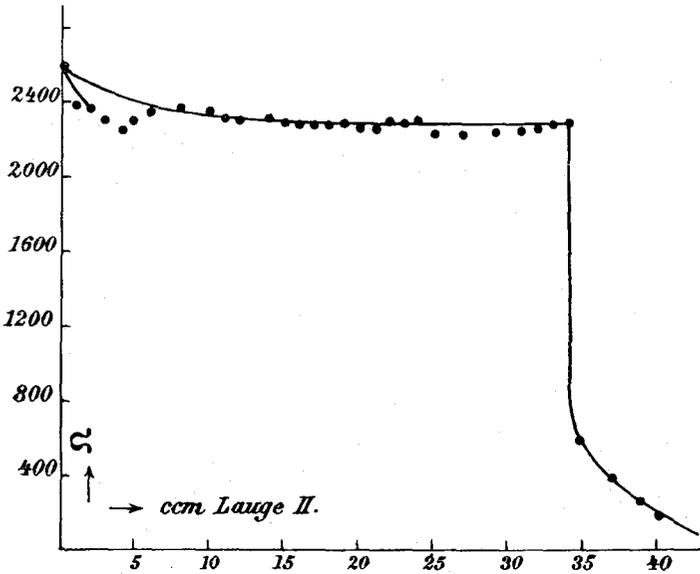


Fig. 9.

lösten Menge Kohlensäure in Alkohol (+ Tab. II, × Tab. III) in der oben definierten Chlorophylllösung in Licht (○) und im Dunkeln (●) in Kubikzentimeter Lauge II in Abhängigkeit von der Einleitungsdauer graphisch dar (siehe Fig. 10), so ist zu sehen, daß alle drei Versuchsserien praktisch innerhalb der Versuchsfehler zusammenfallen. Kohlensäure wird also unter gleichen Bedingungen von alkoholischen Chlorophyllösungen keinesfalls zu erheblich größeren Beträgen gelöst als von

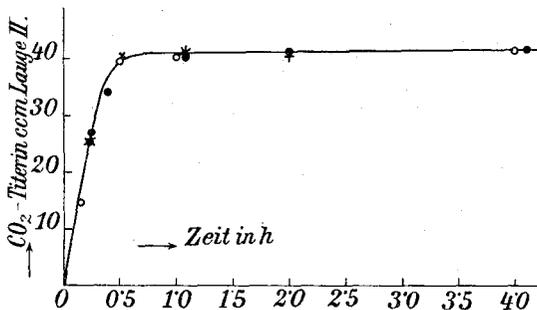


Fig. 10.

reinem Alkohol gleichen Wassergehaltes. Zum gleichen Resultat haben denn auch die vorsichtshalber unternommenen, vielleicht etwas genaueren statischen Löslichkeitsversuche geführt.

d) Statische Löslichkeitsversuche.

Bei diesen Versuchen wurde bei der gleichen Temperatur von 16° die von einem bestimmten Volumen V_f Flüssigkeit absorbierte Gasmenge V gemessen und der Löslichkeitskoeffizient l_{16} definiert durch das Verhältnis der Konzentration im Gas- und Flüssigkeitsraum.

Da Druck und Temperatur in Gas- und Absorptionsbürette gleich waren, erscheint l_{16} gegeben durch

$$l_{16} = \frac{\left[dV \cdot \frac{P}{P-p_1} - V_g \right]}{V_f},$$

wo dV die Differenz des Gasvolumina vor dem Versuch und nach erfolgter Absorption, V_g das Volumen des Gasraumes

im Absorptionsgefäß und V_{fl} das Volumen der Flüssigkeit im Absorptionsgefäß, P den äußeren Barometerstand und p_1 den Partialdruck der Lösung bei der Versuchstemperatur bedeutet. Der gesamte Inhalt des Absorptionsgefäßes betrug $31 \cdot 72 \text{ cm}^3$.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle VI.

Versuch mit	dV	P	Ausgelassene Menge Flüssigkeit in Gramm	Volumen		l_{16}	
				V_g	V_{fl}		
95prozentigem Alkohol	49·3	718	14·158	17·50	14·22	2·44	
	50·1	718	14·417	17·32	14·40	2·48	
	47·1	712	16·024	19·80	11·92	2·53	
Chlorophylllösung in 95prozentig. Alkohol	im Lichte	47·3	712	14·876	18·38	13·34	2·37
	im Dunkeln	48·7	712	14·625	18·06	13·66	2·44

Wie man sieht, ist der Löslichkeitskoeffizient von Kohlensäure in 95prozentigem Alkohol und in einer Lösung von Chlorophyll in 95prozentigem Alkohol sowohl im Licht als im Dunkeln innerhalb der Versuchsfehler praktisch gleich. Aus diesen Versuchen geht übrigens außerdem hervor, daß unter den gegebenen Bedingungen eine Reaktion zwischen Kohlensäure und Chlorophyll nicht eintritt, weil in diesem Falle in der Chlorophylllösung mehr Kohlensäure hätte absorbiert werden müssen als in reinem, 95prozentigem Alkohol.

Der von uns erhaltene Mittelwert des Löslichkeitskoeffizienten paßt sich den von Winkler gemessenen Werten gut an.

Nachdem die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß zwar nicht Chlorophyll in alkoholischer homogener Lösung, wohl aber eine Aufschwemmung von Chlorophyll in kolloidaler Form Kohlensäure in nennenswerter Menge zu absorbieren vermag, hat Herr stud. phil. Csányi, dem wir für seine Mit-

arbeit an dieser Stelle unseren Dank sagen, auf Veranlassung des einen von uns folgende Versuche angestellt: Es wurde je 50 cm^3 Wasser und 50 cm^3 der oben beschriebenen Lösung von Chlorophyll in 95prozentigem Alkohol unter Zusatz von 5 cm^3 einer gesättigten Natriumsulfatlösung rasch gemischt und die Glasbürette mit dieser Mischung rasch gefüllt und nach Herstellung der Verbindung mit der Absorptionsbürette je 12 cm^3 ausfließen gelassen. In einer solchen Mischung erfolgt die Fällung des kolloidalen Chlorophylls in Flocken mit genügender Langsamkeit, so daß die Fällung und teilweise Entleerung der Gasbürette mit noch homogener Lösung erfolgt. Während der unter Schütteln erfolgenden Absorption der Kohlensäure fällt nun das Chlorophyll fast vollständig in Form von kolloidalen Flocken aus, so daß am Ende des Versuches die Löslichkeit der Kohlensäure in 45·3prozentigem Alkohol mit bestimmt konstantem Na_2SO_4 -Gehalt in dem Chlorophyll in Form fester kolloidaler Flocken mit großer Oberfläche aufgeschwemmt ist, gemessen wurde.

Tabelle VII.¹

	Versuche mit einer Mischung von	
	50 cm^3 Wasser + 50 cm^3 95prozentigem Alkohol und 5 cm^3 ges. Na_2SO_4 -Lösung	50 cm^3 Wasser + 50 cm^3 Chlorophylllösung in 95prozentigem Alkohol und 5 cm^3 ges. Na_2SO_4 -Lösung
dV { 1.....	28·55	28·55
2.....	28·50	28·60
3.....	28·40	28·60
4.....	28·60	28·80
5.....	28·50	28·60
6.....	28·70	—
dV im Mittel..	28·56	28·62
P (Millimeter) ..	736	736
V_g	12·0	12·0
V_{fl}	19·72	19·72
$l_{12\cdot4^\circ}$	0·870	0·874

¹ Der Partialdruck p_1 der Mischung wurde zu 20 mm Hg geschätzt; die Versuchstemperatur betrug hier $12\cdot4^\circ\text{C}$.

Um den allfälligen Einfluß solchen Chlorophylls auf die Kohlensäureabsorption festzustellen, wurde andererseits eine Reihe von Parallelversuchen mit Mischungen von 50 cm^3 Wasser, 50 cm^3 95prozentigem Alkohol und 5 cm^3 derselben gesättigten Natriumsulfatlösung angestellt.

Wie die in Tabelle VII wiedergegebenen Versuche zeigen, sind die aus den Mittelwerten beider Versuchsreihen berechneten Absorptionskoeffizienten in beiden Fällen praktisch gleich. Die geringe Erhöhung bei Anwesenheit von aufgeschwemmtem Chlorophyll fällt durchaus in die Fehlergrenze der Messung.
