

52. Über den Verlauf der Photolyse der Kohlensäure

von Emil Baur.

(19. III. 37.)

Wer den Chemismus der Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzen verstehen will, muss zunächst die Fragestellung verallgemeinern. Die Verallgemeinerung lautet: Wann und wie kann man überhaupt irgend eine photolytische Einwirkung auf Kohlensäure oder auf Stoffe, die zu ihr in genetischer Beziehung stehen, hervorbringen, und umgekehrt, wann nicht? Wird irgend etwas dergesten gefunden, so muss das Besondere wieder verallgemeinert, das Exempel auf seine Klasse zurückgeführt werden. Endlich muss jene Klasse nochmals verallgemeinert werden, nämlich die photochemische Klasse in die allgemeine Chemie eingereiht werden.

Ich versuche, diesen Grundsätzen gerecht zu werden.

Die Verankerung des photochemischen Erscheinungsgebietes in der allgemeinen Chemie geschieht durch Einbeziehung der photolytischen Oxydations-Reduktions-Prozesse in die Elektrochemie. Wenn dieses Prinzip gilt, so ist ihm auch die Photolyse der Kohlensäure zu unterwerfen. Dann ergibt sich die Möglichkeit der Trennung von Anoden- und Kathoden-Prozess; die Möglichkeit der energetischen Erleichterung etwa durch Ersatz der Sauerstoff-Entbindung durch Schwefelentbindung, die Möglichkeit der Stufung des Kathoden-Prozesses über Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd usw.¹⁾.

Durch das Verfahren des Ausschlusses musste ich jedoch zum Schluss gelangen, dass die Photolyse an einen unteilbaren Schritt gebunden ist. Dann musste im Sinne des angezogenen elektrochemischen Prinzips die Umwandlung über Perkohlensäure gehen. Der Ausgangspunkt brauchte aber nicht freie Kohlensäure zu sein; er konnte in der gebundenen Kohlensäure der Carbonsäuren gesucht werden. Der photochemische Sensibilator²⁾ konnte auf Carbonsäuren wirken oder Carbonsäure-Gruppen in sich selbst beherbergen. Chlorophyll besitzt solche Carbonsäuren.

Eine Carboxylgruppe, selbst verestert, stellt immer energetisch eine gewisse CO_2 -Konzentration dar. Denn das Esterifikations-Gleichgewicht bestimmt zum Ester eine ihm zugehörige potentielle

¹⁾ Vgl. E. Baur, Z. physikal. Ch. 131, 147 (1927). — M. Reggiani, Helv. 15, 1383 (1932).

²⁾ Auf ausdrücklichen Wunsch des Verfassers drucken wir „Sensibilator“ statt Sensibilisator, „Desensibilator“ statt Desensibilisator, „Sensibiliert“ statt Sensibilisiert. Red.

Carbonsäure-Konzentration; diese wieder ist durch ein Dissoziationsgleichgewicht mit einer zugehörigen CO_2^- oder HCO_3^- -Konzentration verknüpft. Für einige aromatische Carbonsäuren kennen wir den Wert der Dissoziationskonstanten¹⁾. Für alle Carbonsäuren können wir aus dem dritten Hauptsatz nach den Wärmetönungen abschätzen, dass die fraglichen Gleichgewichte nicht sehr weit von der Mittellage entfernt sein können. Hieraus erhebt sich, dass wir Carboxyle energetisch wie freie Kohlensäure behandeln können, so wie man auch bei der freien Kohlensäure zwischen CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} nicht zu unterscheiden braucht, da alle Formen zugleich gegeben sind und durch ihre dynamischen Äquivalente ersetzt werden können.

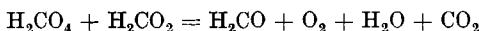
Allein, es besteht eine andere Schwierigkeit. Die Umwandlung über Perkohlensäure verlangt als ein zweiquantiger Prozess zu grosse Energie. Hier konnten aber die Desensibilatoren helfend eingreifen, den Spannungsbedarf auf die Hälfte herab- und den Quantenbedarf auf das Doppelte heraufsetzen. Der Desensibilator ist ein Redox-Mittel; im photolytischen Prozess vermag dieses als Relais oder Vorspann zu dienen.

So kam ich zu dem Zwei-Farbstoff-Versuch, Chlorophyll plus Methylenblau, den ich 1935 beschrieb²⁾.

Im Sinne der eingangs berufenen Logik war mein Versuch nach zwei Seiten zu verallgemeinern: einerseits war Methylenblau durch möglichst vielfältige, konkurrenzfähige Redoxmittel zu ersetzen, anderseits musste angestrebt werden, Chlorophyll durch andere in Betracht kommende carboxylhaltige Farbstoffe zu ersetzen.

Nach beiden Richtungen geht die nächstfolgende Abhandlung mit deutlichem Erfolg vor.

Nun aber musste wieder der Anschluss an die allgemeine Chemie gesucht werden. Bekannt ist die elektrolytische Oxydation von Carbonat zu Percarbonat, sowie die elektrolytische Reduktion von Carbonat (Hydrocarbonat) zu Formiat. Reagieren diese beiden Produkte etwa nach der Gleichung:

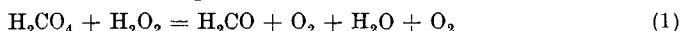


oder kann man Perkohlensäure kathodisch so reduzieren:



oder gibt es ein anderes passendes Reduktionsmittel?

In dieser Hinsicht bringt die zweitfolgende Abhandlung eine bestimmte Aufklärung. Hydroperoxyd vermag Perkohlensäure zu reduzieren nach der Gleichung:



¹⁾ Salicylsäure, Phloroglucincarbonsäure, Pyrogallolcarbonsäure, Gallussäure. Vgl. *H. Hirsbrunner*, Helv. 17, 177 (1934). — *O. Widmer*, Z. physikal. Ch. [A] 140, 161 (1929).

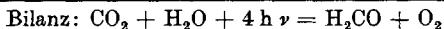
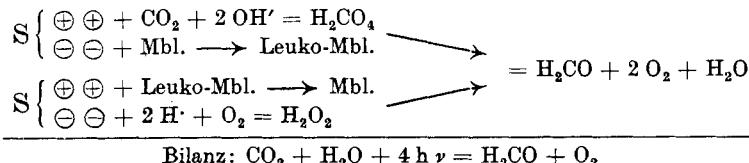
²⁾ *E. Baur*, Helv. 18, 1157 (1935).

Auf die Frage nach der Herkunft und dem Vorhandensein des Hydroperoxyds im photolytischen Prozess liegt die Antwort bereits vor. Photochemische Sensibilatoren der verschiedensten Art, organische und anorganische, erzeugen kathodisch Hydroperoxyd¹⁾ nach einer, der elektrochemischen Erfahrung vertrauten, Gleichung:



Die bei Photo-Oxydationen so oft bemerkte Sauerstoff-Aktivierung, meist als „Farbstoff-peroxyd“ gebucht, ist nichts anderes als Hydroperoxyd, das — es sei beachtet — durch einen kathodischen Prozess, als Reduktion von Sauerstoff, in der Photolyse entstanden ist.

Die zweite Sauerstoff-Molekel der Gleichung (1) kann also sofort kathodisch für Bildung von Hydroperoxyd aufgebraucht werden. Das Schema der Photolyse der Kohlensäure bekommt sonach die Gestalt (S = Sensibilator²⁾; Mbl = Methylenblau):



Gerne erinnern wir uns hier der mehrfach mit Nachdruck verfochtenen Beobachtung, dass normalerweise die Assimilation in den Blättern nicht beginnen kann ohne Sauerstoff³⁾. Er ist in der Tat zum Anlauf bis zu einem gewissen Grad nötig; — nur bis zu einem gewissen Grad, denn aus der Hydrolyse der Perkohlensäure könnte sich das System das erste H_2O_2 auch selbst beschaffen.

Natürlich brauchen die Zwischenglieder nur in verschwindender Konzentration aufzutreten; — sie dürfen sich gar nicht anhäufen.

Ähnliches gilt ja auch vom Formaldehyd: er kann durch Dismutation, Kondensation oder anderweitige Verbindung schon am Entstehungsort verschwinden.

Dagegen muss sich der Sauerstoff anhäufen. Hier tritt für den biologischen Fall die Schwierigkeit auf, wie empfindliche Farbstoffe vor dessen zerstörender Einwirkung zu schützen seien⁴⁾.

Hierauf gibt zum Teil schon die nächstfolgende, dann aber wesentlich die drittfolgende Abhandlung einen Hinweis. Der-

¹⁾ Vgl. E. Baur und C. Neuweiler, Helv. 10, 901 (1927). — F. Allisson, Helv. 13, 788 (1930).

²⁾ Die zu S geschriebene Doppelladung soll nicht etwa heissen, dass eine Molekel des Sensibilators zwei Quanten gleichzeitig geschluckt haben müsse.

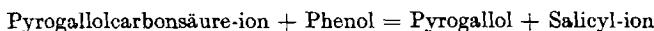
³⁾ R. Willstätter und A. Stoll, Untersuch. über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918, S. 344. — Dagegen: H. Gaffron, Bioch. Z. 280, 337 (1935).

⁴⁾ Neue Versuche über die bleichende Wirkung von Sauerstoff auf Chlorophyll siehe K. Weber, B. 69, 1026 (1936).

selbe besteht in der Feststellung, dass Carotin ähnliche Eigenschaften besitzt, wie von *Dufraisse* für Ruben entdeckt: Carotin vermag im Licht ein dissoziierbares Moloxyd zu bilden. Es bekommt somit die Funktion eines Sauerstoff-Puffers, der gerade im Licht, wo er vonnöten ist, einspielt.

Nachdem aus der Carboxylgruppe des Sensibilators durch den photolytischen Prozess CO_2 herausgebrochen ist, muss die der Sensibilator-Molekel geschlagene Wunde sogleich wieder ausgeheilt werden, wenn anders der Sensibilator, seinem Begriffe entsprechend, aus der Bilanz ausscheiden soll. Das heisst: auf die Decarboxylierung muss eine Recarboxylierung folgen. Hierzu ist offenbar eine besondere chemische Veranstaltung nötig.

Polyphenole carboxylieren sich von selbst (mit HCO_3'). Zwischen zwei Carbonsäuren muss eine Umcarboxylierungskonstante bestehen (ähnlich wie die Umesterungskonstante zweier Ester). Z. B. können wir berechnen¹⁾, dass für die Umcarboxylierung:



die Gleichgewichtskonstante den Wert

$$K_{25^\circ} = 4$$

besitzt; d. h. das Gleichgewicht liegt etwa in der Mitte. Ähnliche Beziehungen müssen in allen einschlägigen Fällen existieren. So könnte man denken, die Recarboxylierung des Chlorophylls durch Umcarboxylierung mit Hilfe von Polyphenolen zu erreichen. Ein Versuch in dieser Richtung, den wir mit Phloroglucincarbonsäure anstellten, hat vorläufig fehlgeschlagen.

Durch die Übertragung der Formaldehyd-bildenden Photolyse auf Eosin (siehe nächste Abhandlung) entstehen nun für ein Herankommen an die fragliche Recarboxylierung, welche den Schlussstein im Gewölbe des Chemismus der Kohlensäure-Photolyse bilden muss, ganz neue Möglichkeiten. Ich werde bemüht sein, die Forschung in dieser Richtung weiter zu treiben.

Zürich, Physikal.-chem. Laborat. der E. T. H.
März 1937.

¹⁾ Daten bei *Widmer* und *Hirsbrunner*, a. a. O.
