

Kreislauf des Kohlenstoffs in der Biosphäre

Ein Modellexperiment

S. Korn und M. W. Tausch

1 Stoffkreislauf nicht gleich Stoffkreislauf

Während sich in geschlossenen Systemen thermodynamische Gleichgewichte spontan einstellen, benötigen Stoffkreisläufe in offenen Systemen einen energetischen Antrieb. Die Strahlung der Sonne treibt eine ganze Reihe von Stoffkreisläufen in irdischen Systemen an, bevor sie schließlich als Wärme entwertet wird. Aus chemischer Sicht sind die Stoffkreisläufe in der Natur sehr unterschiedlich: Ändert sich beispielsweise beim Wasserkreislauf nur der Aggregatzustand, während der Stoff erhalten bleibt, so finden bei vielen anderen Stoffkreisläufen chemische Umwandlungen statt. Auch diese können aber recht unterschiedlich sein: Während sich die Oxidationszahlen der Elemente in den Verbindungen, die am Carbonatkreislauf (in der Natur und in der Technik) beteiligt sind, nicht ändern, laufen beim Zyklus Photosynthese/Atmung Redoxreaktionen ab. Dabei wird die Lichtenergie der Sonne konvertiert, in energiereichen Verbindungen gespeichert und schließlich in Form von Wärme, mechanischer Energie und anderen Formen wieder verfügbar gemacht. Stofflich finden tiefgrei-

fende Veränderungen statt. Bei der Photosynthese, einer endergonischen, durch Licht angetriebenen Reduktion, ändert das Element Kohlenstoff seine Oxidationszahl von +IV (im Kohlenstoffdioxid) zu -I bis +I (in Kohlenhydraten). Die Atmung stellt dagegen eine exergonische Oxidation dar, bei der Kohlenstoff in die Oxidationsstufe +IV zurückoxidiert wird. Dabei wirkt Sauerstoff aus der Luft als Oxidationsmittel. Die Kopplung des Kohlenstoffkreislaufs mit dem Kreislauf des Sauerstoffs bei der Photosynthese und Atmung (vgl. Titelblatt) ist einer jener Glücksfälle, ohne die es uns nicht gäbe. Die didaktische Aufbereitung dieses Kreislaufs auf experimenteller Basis ist eine reizvolle Aufgabe und kann das bessere Verständnis der grundlegenden stofflichen und energetischen Zusammenhänge des biochemischen 1x1 auf unserem Planeten fördern.

2 Ein Experiment, viele Variationen

Da es sich um einen Versuch handelt, bei dem eine gelbe Lösung in einer Flasche bei Bestrahlung mit sichtbarem

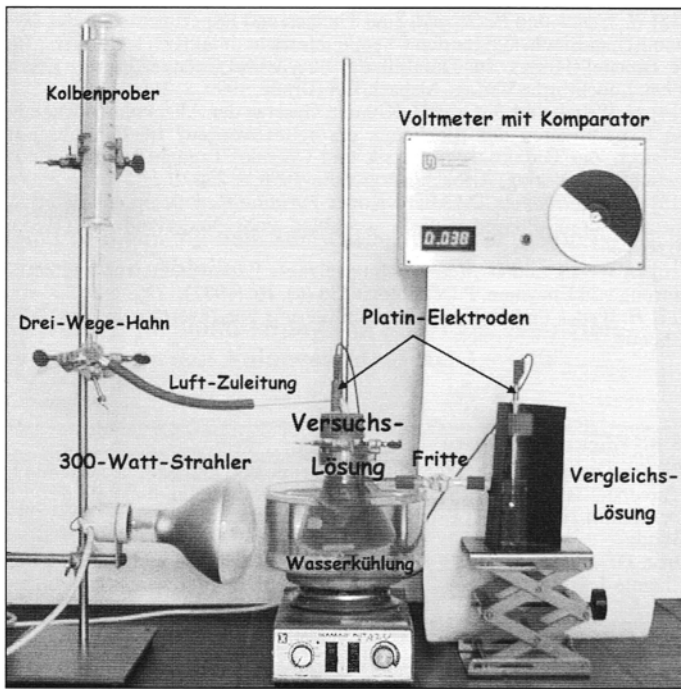


Abb. 1: Versuchsvorrichtung für die Voll-Version des Photo-Blue-Bottle Experiments

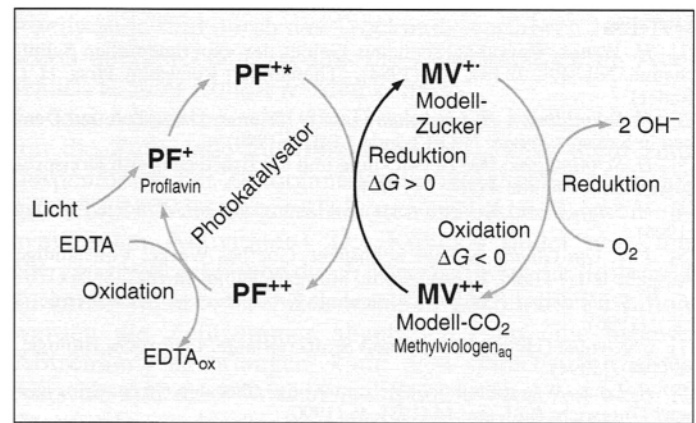


Abb. 2: Gekoppelte Reaktionszyklen beim PBB-Experiment. Vgl. auch [1] und [3]

Licht blau wird und sich beim Schütteln von blau nach gelb zurückfärbt, wurde er in Anlehnung an ein anderes bekanntes Experiment mit ähnlicher Phänomenologie *Photo-Blue-Bottle Experiment* genannt [1]. Das Experiment kann in mehreren Variationen, vom Reagenzglasversuch bis zur Hightech-Variante mit Tauchlampenreaktor und Computer [3] durchgeführt werden.

Alle Varianten gehen von folgenden **Stammlösungen** aus (alle in Wasser):

I: 2,8 g EDTA (Ethyldiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz, Titriplex III, MERCK 12029) in 100 ml Lsg. ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l); **II:** 386 mg MV^{2+} (Methylviologen, 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid), **T**, ALDRICH 85,617-7) in 10 ml Lsg. ($c = 1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l); **III:** 15,5 mg Proflavin (Diaminoacridin-hemisulfat), ALDRICH 19,822-6) in 100 ml Lsg. ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

Sicherheitshinweis: Die Stammlösung II darf nur von der *Lehrperson* hergestellt werden, weil Methylviologen als giftig eingestuft ist. Danach sollten die Hände gewaschen und die Geräte, mit denen hantiert wurde, gespült werden.

Aus diesen drei Stammlösungen wird die Versuchslösung (PBB-Lösung) mit folgender Zusammensetzung hergestellt: 35 ml I + 10 ml II + 50 ml III + 380 ml dest. Wasser.

Reagenzglas-Version: Ein Rggl. wird halbvoll mit PBB-Lösung gefüllt, verschlossen, im Licht des Diaprojektors bestrahlt (Beobachtung: Blaufärbung) und anschließend geschüttelt (Beobachtung: Gelbfärbung). Diese Zyklen können mindestens 10 mal wiederholt werden. Es kann gezeigt werden, dass die Blaufärbung auch mit Blaulicht, nicht aber mit Rotlicht erfolgt.

Voll-Version: In die Apparatur aus Abb. 1 wird so viel Lösung eingefüllt, dass sie ca. 1 cm über dem Verbindungsstück mit Fritte steht, das den Erlenmeyerkolben mit dem Gefäß, in dem sich die Vergleichslösung befindet, verbindet. Unter ganz schwacher magnetischer Rührung und Kühlung im Wasserbad wird die Lösung im Erlenmeyerkolben mit einer käuflichen 300-Watt Quecksilberlampe bestrahlt (Abb. 1).

Für die Bestrahlung kann auch ein Diaprojektor mit einer 500-Watt Lampe verwendet werden; eine Kühlung ist dann nicht erforderlich. Selbst starkes Sonnenlicht eignet sich für die Bestrahlung. Das Gefäß mit der Vergleichslösung wird mit schwarzem Papier oder mit Aluminiumfolie abgedunkelt. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung im Erlenmeyerkolben allmählich blau und in der Vorrichtung aus Abb. 1 wird eine elektrische Spannung messbar. Dabei ist die bestrahlte Lösung mit dem Minuspol des Voltmeters verbunden, die Vergleichslösung mit dem Pluspol. Die Spannung steigt innerhalb von ca. 6 min auf ca. 300 mV an und bleibt dann bei weiterer Bestrahlung annähernd konstant. Selbst beim Ausschalten der Lampe bleiben sowohl die blaue Farbe als auch die Spannung erhalten. Wird die blaue Lösung jedoch belüftet (dazu lockert man den Verschluss am Erlenmeyerkolben und drückt aus dem Kolbenprober über die Zuleitung mehrere Male Luft in die Lösung), so färbt sich die Lösung gelb und die Spannung bricht zusammen.

Zur Visualisierung der Potenzialdifferenz zwischen der bestrahlten (blauen) und unbestrahlten (gelben) Lösung kann zusätzlich ein Elektromotor wie in Abb. 1 eingesetzt werden, der sich ab einem einstellbaren Schwellenwert der gemessenen Spannung dreht.

Erklärung: Die durch Licht angetriebene und durch das gelbe Proflavin photokatalysierte Blaufärbung der PBB-Lösung entspricht der Photosynthese. Im Experiment wird ein Substrat, das Methylviologen-Dikation (vgl. Formeln in [1]), zum Monokation-Radikal reduziert ($MV^{2+} + e^- \rightarrow MV^+$). Analog dazu erfolgt in der Natur die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenhydraten. Im Experiment wirkt das gelbe Proflavin als Photokatalysator (alle anderen Edukte sind farblos), in der Natur sind es die Chlorophylle und andere Blattpigmente. Bei der Rückfärbung von blau nach gelb bewirkt der in die Lösung eingebrachte Sauerstoff die Oxidation $MV^+ \rightarrow MV^{2+} + e^-$. (vgl. Abb. 2). Das entspricht der Oxidation von Kohlenhydraten zu Kohlenstoffdioxid bei der Atmung. Die reduzierte Form MV^+ kann ebenso wie die Kohlenhydrate über längere Zeit gespeichert werden, allerdings nur in Abwesenheit von Sauerstoff.

Im Vergleich zu früheren Varianten des PBB-Experiments [1] ist hier neu, dass auch die Konversion von Licht und die chemische Energiespeicherung demonstriert werden. Die bestrahlte blaue Lösung mit dem negativeren Redoxpotenzial ist der Energiespeicher.

Hinweis: Das PBB-System selbst liefert nicht ausreichend elektrische Arbeit um den Motor anzutreiben, weil mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wird und die photochemisch erzeugte Stoffmenge an reduzierter Spezies viel zu gering ist, um einen ausreichenden Stromfluss zu gewährleisten. Der Versuch zeigt aber, dass für die Redoxpotenziale E gilt:

$$E(\text{blaue Lsg.}) = E(\text{gelbe Lsg.}) - 300 \text{ mV.}$$

Dem entspricht nach der Nernst-Gleichung eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses $c(\text{MV}^+)/c(\text{MV}^{++})$ um einen Faktor von ca. 10^5 , wenn die gelbe Lösung durch Bestrahlung in die blaue überführt wird. Die Akkumulation der reduzierten Spezies bedeutet eine Energiespeicherung und entspricht dem Ladevorgang bei einem elektrochemischen Akkumulator, jedoch mit dem Unterschied, dass hier mit Licht (und nicht mit Strom) geladen wird.

Tab. 1: Analogien zwischen den natürlichen Reaktionszyklen beim Kohlenstoff-Kreislauf in der Biosphäre und den Reaktionszyklen im Photo-Blue-Bottle Experiment

Natürliche Prozesse: Photosynthese und Atmung	Simulation im Labor Das „Photo-Blue-Bottle“ Experiment
<p>Stoffkreisläufe:</p> <ul style="list-style-type: none"> Der wichtigste <i>Stoffkreislauf</i> ist der des Kohlenstoffs (Kohlenstoffdioxid \rightarrow Kohlenhydrate \rightarrow Kohlenstoffdioxid) Die Photosynthese in grünen Pflanzen setzt ein <i>zyklisch arbeitendes Photokatalysator-System</i> voraus. (Chlorophylle, Carotinoide u. a.) <p>Phänomene:</p> <ul style="list-style-type: none"> An den Reaktionen sind <i>gefärbte Substanzen</i> beteiligt (Chlorophylle, Carotinoide u. v. a.) Die Reaktionen laufen in <i>wässriger Lösung</i> und an der <i>Phasengrenze flüssig-gasförmig</i> ab (die wichtigsten Gase sind Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid) Die Reaktionen sind mit der <i>Umwandlung von Lichtenergie und Speicherung</i> in anderen Energieformen verbunden (chemische Bindungsenergie, Wärme u. a.) <p>Reaktionstypen:</p> <ul style="list-style-type: none"> In den natürlichen Chloroplasten wird die <i>endergonische Reduktion</i> von Kohlenstoffdioxid durch <i>Bestrahlung mit sichtbarem Licht</i> angetrieben. In den Mitochondrien wird bei der <i>exergonischen Oxidation der Kohlenhydrate Sauerstoff verbraucht</i>. Nach der Anregung durch Licht erfolgt ein (<i>Photo</i>)<i>Elektronentransfer</i> vom angeregten Zustand eines Teilchens (Blattpigment) auf ein anderes. 	<p>Stoffkreisläufe:</p> <ul style="list-style-type: none"> Der wichtigste <i>Stoffkreislauf</i> ist der des Methylviologens ($\text{MV}^{++} \rightarrow \text{MV}^+ \rightarrow \text{MV}^{++}$) Die Photoreduktion des Methylviologen-Dikations im PBB Experiment setzt einen <i>zyklisch arbeitenden Photokatalysator</i> voraus (Proflavin) <p>Phänomene:</p> <ul style="list-style-type: none"> An den Reaktionen sind <i>gefärbte Substanzen</i> beteiligt (nur zwei: Proflavin und Methylviologen) Die Reaktionen laufen in <i>wässriger Lösung</i> und an der <i>Phasengrenze flüssig-gasförmig ab</i> (das einzige beteiligte Gas ist der Sauerstoff) Die Reaktionen sind mit der <i>Umwandlung von Lichtenergie und Speicherung</i> in anderen Energieformen verbunden (demonstriert als elektrochemische Energie) <p>Reaktionstypen:</p> <ul style="list-style-type: none"> Im PBB Experiment wird die <i>endergonische Reduktion</i> des MV^{++} zu MV^+ durch <i>Bestrahlung mit sichtbarem (blauem) Licht</i> angetrieben. Im PBB Experiment wird bei der <i>exergonischen Oxidation von MV^+ Sauerstoff verbraucht</i>. Nach der Anregung durch Licht erfolgt ein (<i>Photo</i>)<i>Elektronentransfer</i> vom angeregten Zustand eines Teilchens (Proflavin) auf ein anderes (MV^{++}).

3 Analogien und Grenzen

Die Tauglichkeit eines Modellexperiments muss an dem Grad der Analogie zum simulierten Prozess, in diesem Fall dem Kohlenstoff-Kreislauf in der Biosphäre gemessen werden. In der Tabelle 1 wurden drei Kriterien (Stoffkreisläufe, Phänomene und Reaktionstypen) herangezogen, um Analogien zwischen dem PBB-Experiment und dem Zyklus Photosynthese-Atmung auf unterschiedlichen Ebenen aufzuzeigen.

Neben diesen Analogien gibt es auch fundamentale Unterschiede zwischen dem Geschehen im Modellexperiment und in der Natur. Das System im Experiment ist im Gegensatz zum Blatt und zur Zelle ein geschlossenes (oder zumindest quasigeschlossenes) System. Das Substrat Methylviologen im Experiment führt zwar einen geschlossenen Stoffkreislauf durch, aber der ist nicht an den Kreislauf des Sauerstoffs gekoppelt wie im natürlichen Prozess. In der Natur sind letztlich Tausende von Stoffen am gekoppelten Kreislauf des Kohlenstoffs und Sauerstoffs beteiligt, im Experiment werden dagegen nur 5 Stoffe eingesetzt (3 Chemikalien, Wasser und Sauerstoff aus der Luft). Genau das aber erleichtert wiederum die Fokussierung auf die wesentlichen Merkmale dieses so wichtigen Stoffkreislaufs (Abb. 2). Als **PdN-Online** Materialien (vgl. dazu Seite II in diesem Heft) werden zu diesem Artikel neben Animationen der gekoppelten Zyklen aus Abb. 2 auch Fragen, Hypothesen und Aufgaben für den Unterricht vorgeschlagen. Sie sind auf die Beobachtungen bei den einzelnen Varianten des PBB-Experiments zugeschnitten und können für die Erkenntnisgewinnung und -sicherung in unterschiedlichen Schuljahrgangsstufen der Sekundarstufe I und II nützlich sein.

Literatur

- [1] M. W. Tausch, Photo-Blue-Bottle Modellversuche zur Photosynthese und zur Atmung, PdN-Chemie, **43** (3), 13 (1994)
 [2] URL: <http://www.theochem.uni-duisburg.de/DC/Materialien/Photo-Blue-Bottle>
 [3] S. Korn und M. W. Tausch, A Laboratory Simulation for Coupled Cycles of Photosynthesis and Respiration, J. Chem. Educ., zur Publikation angenommen

Anschrift der Verfasser:

Silke Korn und Prof. Dr. Michael W. Tausch, Universität Duisburg, Didaktik der Chemie, Lotharstr. 1, 47057 Duisburg