

ГЕОХИМИЯ

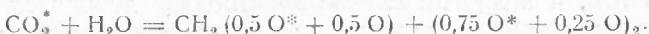
Р. В. ТЕЙС

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 8 II 1950)

Исследование механизма фотосинтетического процесса, проведенное А. П. Виноградовым и Р. В. Тейс при помощи определения изотопного состава кислорода, выделяемого зелеными растениями, показало, что этот кислород соответствует кислороду воды<sup>(1, 2)</sup>. Вследствие этого встал вопрос о роли, которую играет в процессе ассимиляции углекислоты зелеными листьями ее кислород. Принимая во внимание изотопный состав кислорода углекислоты (превышающий кислород воды по содержанию тяжелого изотопа на величину 11 γ), можно предположить, что кислород, входящий в состав ткани растения, должен иметь повышенное содержание тяжелого изотопа кислорода.

Кислород органических соединений растительного происхождения всего один раз был предметом исследования с точки зрения его изотопического состава. Морита, Гото и Титани<sup>(3)</sup> определили его трижды для одного и того же образца тростникового сахара, обрабатывая его водородом, освобожденным от дейтерия (протием), и выделяя от 63 до 72% всего кислорода. При этом они получили значения Δ от 3,6 до 5,6 γ (в среднем 4,5 γ). Исходя из этих цифр и принимая фотосинтетический кислород по изотопному составу аналогичным кислороду воздуха (7 γ), авторы считают наиболее правильной схемой хода фотосинтетического процесса схему, подобную предложенной в 1870 г. Байером:



Однако этот расчет опровергается изотопным составом фотосинтетического кислорода, весьма отличающимся от состава кислорода воздуха и близким к кислороду воды.

В нашей работе определялся изотопный состав кислорода углеводов (сахаров и клетчатки). Представителем первой группы были 2 образца глюкозы: 1) лабораторный препарат и 2) кукурузная глюкоза, представляющая собой почти чистый (99,9%) образец моногидрата декстрозы. Как образец клетчатки взята была гигроскопическая вата.

Оба образца после высушивания обрабатывались сухим и очищенным водородом, полученным действием соляной кислоты на цинк. Изотопный состав такого водорода был определен в одной из наших прежних работ и проверен неоднократно в дальнейшем; его значение относительно водорода воды равно —12,0 γ, т. е. он содержит ~ 5,6 γ дейтерия.

Небольшие навески исследуемого материала обрабатывались водородом при температуре 200—250°. Первая половина образующейся воды выделялась почти неокрашенной, однако при дальнейшей обработке по-

являлось бурое окрашивание воды и сильный запах, обусловленный выделяющимися продуктами сухой перегонки. 75 % всей воды выделялось сравнительно легко, после чего выделение почти прекращалось (особенно в случае глюкозы). Требовалось измельчение всей вспенившейся массы остатка (после предварительного охлаждения) для того, чтобы дальнейшей обработкой выделить остальную часть кислорода. После вымораживания основной части воды газообразные продукты, смешанные с избытком водорода, проходили через никелевый катализатор при температуре 300—350° и образовавшаяся вода опять вымораживалась. Обе порции воды из двух ловушек сливались и поступали в очистку вместе. Процент полученной при этом во 2-й ловушке воды был: для глюкозы № 1 17,8%, для глюкозы № 2 10,0%, для ваты 29,4%.

При такой обработке удавалось выделить почти весь кислород из взятых образцов.

Из образца глюкозы № 1 выделялось 97%, из образца глюкозы № 2 92%, из образца ваты 100% всего кислорода.

Обработка получавшейся воды представляла наибольшую трудность вследствие летучести загрязняющих ее продуктов сухой перегонки. Обычные способы очистки (окисление перманганатом и перегонка в токе кислорода над нагретой окисью меди) не давали эффекта; кроме того, введение марганцевокислого калия при большом количестве органических примесей могло привести к введению в определяемую воду некоторого количества воды с посторонним кислородом за счет окисления водорода органического вещества кислородом перманганата. Даже повторная очистка с проведением всех трех окислений и пяти перегонок не очищала воду от примесей. Неэффективным оказалось также кипячение с адсорбентами (животным углем и окисью алюминия). Вследствие этого пришлось полученную воду после перегонки разлагать электролизом и электролитический кислород опять связывать со стандартным водородом. Щелочной электролиз с никелевыми электродами оказался не-применимым вследствие присутствия примесей, поэтому электролиз велся в кислой среде на платиновых электродах. Для подкисления употреблялась серная кислота в таком количестве, что кислород кислоты составлял 2% относительно всего кислорода воды. Влияние этих 2% постороннего кислорода элиминировалось совершенно сходным подкислением стандартной речной воды, также разлагавшейся электролизом и превращавшейся в стандартную воду для измерения при помощи того же водорода. И в том, и в другом случае электролиз доводился до одной и той же степени, именно — каждый раз разлагалось 80% воды.

Кислород из электролизера регенерировался на платиновом катализаторе в воду со стандартным водородом, вода вымораживалась смесью сухого льда с ацетоном, а газообразные продукты, частично образующиеся на аноде, превращались в воду с избытком водорода на никелевом катализаторе. Обе порции воды сливались и анализировались вместе.

Образовавшиеся пробы воды подвергались обычной в изотопном анализе очистке и измерялись по методу определения флотационной температуры кварцевого поплавка. Прирост плотности зависел только от изотопного состава кислорода, так как водород, вводившийся при регенерации испытуемых вод и стандарта, имел один и тот же изотопный состав. Измерение производилось до постоянной величины после повторного окисления и перегонки.

В параллельных пробах, полученных в 1949 г., некоторые условия были изменены, именно: при обработке кукурузной глюкозы выделялась не вся вода, а лишь 75% ее. В параллельной пробе ваты электролизу подвергалась вода, разбавленная почти вдвое (13 : 7), чтобы избегнуть

влияния образующегося при электролизе загрязненной воды озона; при электролизе разбавленной пробы озон образовывался лишь в незначительном количестве. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Материал	Дата измерения	Условия обработки (% выделения кислорода)	Результаты в γ
Глюкоза (лабораторный препарат) . . . . .	XII 1948 г.	97	11,2
Глюкоза кукурузная . . . . .	XII 1948 г.	92	10,8
То же . . . . .	VII 1949 г.	75	10,1
Вата гигроскопическая . . . . .	XII 1948 г.	~ 100	10,0
То же . . . . .	VIII 1949 г.	~ 100	10,7

Принимая во внимание громоздкость и длительность операций при выделении кислорода и электролизе воды, полученные результаты можно считать хорошо совпадающими, хотя расхождение в цифрах превышает максимальную ошибку измерения (0,4 γ).

Цифры, приведенные в табл. 1, значительно отличаются от полученных Морита, Гото и Титани. Как указано выше, эти авторы рассчитывали ход фотосинтетического процесса, принимая для фотосинтетического кислорода значение, соответствующее кислороду воздуха, 7 γ.

В настоящее время уже известно, что фотосинтетический кислород близок к кислороду воды. Если принять это во внимание, а за наиболее вероятную схему хода процесса фотосинтеза принять упомянутую в сообщении А. П. Виноградова (2) схему:



то окажется, что весь «тяжелый» кислород углекислоты остается в органическом веществе растения и, следовательно, изотопный состав кислорода последнего должен быть близок к кислороду углекислоты. Наши экспериментальные данные вполне совпадают с этим выводом.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
2 II 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Виноградов и Р. В. Тейс, ДАН, 33, № 9 (1941); 56, № 1 (1947).  
<sup>2</sup> А. П. Виноградов, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 409 (1947). <sup>3</sup> N. Mogita, R. Goto and T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 99 (1938).