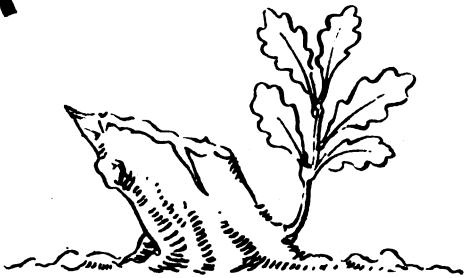


BOTANISCHES ARCHIV



ZEITSCHRIFT FÜR DIE GESAMTE BOTANIK.
HERAUSGEBER DR. CARL MEZ,
PROFESSOR DER BOTANIK AN DER UNIVERSITÄT
KOENIGSBERG.

20. BAND, HEFT 3-4 AUSGEGEBEN AM 1. NOV. 1927.

Verleger und Herausgeber: Prof. Dr. Carl Mez, Königsberg Pr., Besselplatz 3 (an diese Adresse alle den Inhalt der Zeitschrift betreffenden Zusendungen). - Commissionsverlag: Verlag des Repertoriums, Prof. Dr. Fedde, Berlin-Dahlem, Fabeckstrasse 49 (Adresse für den Bezug der Zeitschrift). - Alle Rechte vorbehalten. - Copyright 1927 by Carl Mez in Königsberg.

Die Kohlensäureassimilation, ein Sammelreferat.

Von JOHANNES BOEDLER (Königsberg Pr.)

EINLEITUNG.

Ihrer Bedeutung entsprechend steht die Theorie der Kohlensäureassimilation im Vordergrunde der biologischen Forschung. Seit INGEN-HOUZ und PRIESTLEY als erste die Sauerstoffabscheidung der grünen Pflanzen am Licht entdeckt haben, liegt uns ein ungeheures Material von Arbeiten über das Assimilationsproblem vor. Bei dieser grossen Fülle von Arbeiten ist es besonders bemerkenswert, dass das eigentliche Problem im engeren Sinne, die "Assimilation par Excellence" sich nur mit einer einfachen Frage beschäftigt: Wie kann die autotrophe Pflanze den Kohlenstoff der unreaktiven Kohlensäure zu organischer Substanz verarbeiten?

Wie bei allen biologischen Forschungen eröffnet sich hier dem Naturwissenschaftler ein vielseitiges Arbeitsgebiet. Im Vordergrunde schien allen die Formulierung der chemischen Hypothesen zu stehen. Das moderne Zeitalter der quantitativen Chemie, welche auf ihrem speziellen Gebiet eine grosse Arbeit zu bewältigen hatte, vernachlässigte lange Zeit die Physiologie. Erst nachdem EMIL FISCHER die Synthese des ersten Zuckers aus der α -Acrose gelungen war, sprach BAEYER als erster das Formaldehyd als Assimilationszwischenprodukt an. Massgebend dafür war, dass auch die Synthese der α -Acrose am leichtesten über das Formaldehyd geht. Von diesem Augenblick an mehren sich die Arbeiten der Chemiker auf dem Gebiete der Assimilationsforschung bedeutend.

WILLSTÄTTER, welcher viele Jahre über die Konstitution des Chlorophylls gearbeitet hatte, trat mit grundlegender Erfahrung an die Lösung der Frage nach der Bedeutung des Chlorophylls für die Kohlensäureassimilation heran. Er wies nach, dass

das Chlorophyll während der Assimilation weder zerstört noch chemisch verändert wird. Dadurch trat seine Acceptortheorie in den Vordergrund. So wurde WILLSTÄTTER bahnbrechend für eine neue Epoche der Assimilationsforschung. Denn die Acceptortheorie allein konnte nicht die Natur der auslösenden Kräfte des Assimulationsprozesses erklären. Gut physikalisch geschulte Kräfte wurden zur Mitarbeit gewonnen, unter denen besonders WARBURG und NOACK hervortreten. O. WARBURG erkannte deutlich die Notwendigkeit der Trennung der photoenergetischen und der rein chemischen Wirkung. Seine Erfolge auf diesem Gebiet brachten uns ein aussichtsreiches methodisches Arbeiten. NOACK entdeckte die Natur der auslösenden Kräfte, die er mit der Wirkung fluoreszierender Farbstoffe und des Chlorophylls erkennbar machte. Schliesslich mehren sich heute die Arbeiten der Chemiker, welche den Anspruch erheben, mit Hilfe verfeinertener chemischer Reaktionen Primärprodukte der Assimilation in der lebenden Zelle gefunden und isoliert zu haben. Diese Fortschritte führen dazu, die zahlreichen Hypothesen auf eine engere Linie zu führen und viele von ihnen von geringerem Wert und heute nur noch als historisch zu betrachten.

Im Jahre 1917 veröffentlichte SCHRÖDER (3) eine kritische Zusammenstellung aller bedeutenden chemischen Hypothesen. Er hat sich bemüht ein Material von 300 Arbeiten zusammenzutragen und kritisch zu beleuchten. Seine Schrift führt uns die ganze Schwere des Problems vor Augen. Wir bewegen uns lediglich nur zwischen Hypothesen, obwohl er es vermieden hat selbst eine neue Hypothese aufzustellen. SCHRÖDERs Schrift ist wohl eine von den wenigen, welche eine umfassende Teildarstellung des chemischen Problems gibt. Er hat dadurch dem tätigen Mitarbeiter manche Anregung gegeben.

In den physiologischen Lehrbüchern finden wir ebenfalls einen breiten Raum diesem Problem gewidmet, aber die Schwierigkeiten aller biologischen Vorgänge, welche von den inneren und äusseren Faktoren des Pflanzenorganismus bedingt werden, zwingt den Darsteller, das gesamte Problem in einzelne Teilfragen aufzulösen. Im Rahmen dieser Arbeit soll es nun liegen, die Fortschritte der neuen Forschung zu entwickeln und die Gedankengänge der neuen und alten Forscher soweit miteinander zu verknüpfen, dass wir zu einem anschaulichen Bild, ja vielleicht zu einer neuen Arbeitshypothese kommen.

DIE CHEMISCHEN HYPOTHESEN.

Als WILLSTÄTTER und STOLL (4) im Jahre 1918 ihre "Untersuchungen über die Kohlensäureassimilation" abschlossen, fassten sie ihre Versuchsergebnisse dahin zusammen, dass die photoenergetische Wirkung des Lichtes eine Verwandlung der Kohlensäure in ein ihr isomeres Peroxyd bewirke, welches zu freiem Zerfall befähigt wäre. Dem Chlorophyllfarbstoff schrieben sie lediglich die Bedeutung eines Acceptors zu. Nach ihrer Ansicht bilde sich eine dissoziable Chlorophyll-Kohlensäureverbindung, die durch das zentral gelagerte Magnesiumatom ermöglicht werde. Aus diesem Grunde heben die beiden Forscher besonders die Tatsache hervor, dass die Kohlensäureassimilation ohne Beisein von Luftsauerstoff vor sich gehe. Jedoch schränkten sie auf Grund ihrer Beobachtungen ihre Feststellung soweit ein, dass sie einen Spur Sauerstoff für nötig erklärten, welche sie der Mitwirkung eines Enzyms zuschrieben.

Der modernen Forschung genügte es nicht, dem Chlorophyll lediglich die Rolle eines Acceptors zuzuschreiben, sie strebte vielmehr danach, das auslösende Moment bei der Kohlensäureassimilation in einem spezifisch photoenergetischen Effekt zu suchen.

Schon seit 1904 war es TAPPEINER, JODLEAUER, NOACK, NEUBERG und WILLSTÄTTER (5) gelungen, aktiven Sauerstoff durch die fluoreszierende Wirkung des Eosins zu erzeugen. Sie zeigten, dass eosinhaltige Jodkalilösung unter Luftpfehlzug im Lichte Jod ausscheidet. NOACK (6) hat diesen Gedanken der Fluoreszenzwirkung von neuem aufgenommen und ihn auf das Chlorophyll in den lebenden Chloroplasten angewandt. Seine Versuche werden daher für die Kohlensäureassimilation von grundlegender Be-

deutung bleiben. NOACK geht dabei von einer wässrigen alkalischen Eosin-Benzidin-Lösung aus. Das Benzidin wird oxydiert und wird dadurch, um mit den Worten NOACKs zu reden, zum Acceptor für den Sauerstoff. Mangansalze als Katalysator hinzugesetzt beschleunigen diese Reaktion und anwesende Chloride wirken als Fixateur, indem sie die labile Form des ersten Oxydationsproduktes des Benzidins deutlicher erkennbar machen. Das Benzidin soll dabei in eine Imidverbindung übergehen. In einer methyl-alkoholischen Lösung kann dabei der Katalysator vernachlässigt werden. Analoge Versuche gelingen mit Chlorophyll a + b, welche ebenfalls im Lichte Oxydationswirkungen auf Benzidin ausüben. Der aktive Sauerstoff verlangt nach einem Acceptor. Entziehen wir diesem z.B. das Benzidin, so wird das Chlorophyll durch Eigenoxydation zerstört, d.h. es wird selbst zum Acceptor. Dies spricht für die bereits bekannte Tatsache, dass Chlorophyll in alkoholischer Lösung im Lichte einem baldigen Zerfall ausgesetzt ist. Eine für den Pflanzenphysiologen bemerkenswerte Tatsache zeigt sich hier: dass die Carotinoide, Carotin und Xanthophyll ebenfalls als Akzeptoren wirken können und in ihrer Empfindlichkeit dem Benzidin näher als dem Chlorophyll stehen. Carotinoide einer methylalkoholischen Lösung von Chlorophyll zugesetzt werden zerstört, erhalten aber dadurch das Chlorophyll. Die Carotinoide bilden daher ein Schutzorgan gegen aktiven Sauerstoff innerhalb der pflanzlichen Zelle. Diese Theorie gewinnt dadurch eine erhöhte Bedeutung, dass eine ganze Reihe von Algen, (die Heteroconten) erhöhte Mengen von Carotinoiden besitzen. Auch viele Dauerformen von Algen besitzen reichlichen Carotinoid-Gehalt. Auch diese Tatsache spricht dafür, hierin einen Schutz für das Chlorophyll zu erblicken.

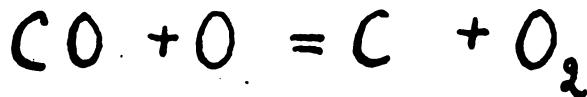
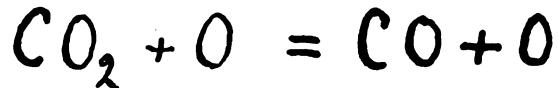
Dieselbe Fluoreszenzwirkung übt auch das Chlorophyll in den lebenden Blättern aus. Frische grüne Blätter mit Benzidin gemengt, liefern ebenfalls das charakteristische Oxydationsprodukt. Etiolierte Blätter geben dagegen einen negativen Befund. Der Sauerstoffverbrauch, der bei diesen Versuchen quantitativ gemessen werden kann, bestätigt die Richtigkeit der Reaktion.

Nehmen wir also die Fluoreszenzwirkung des Chlorophylls in der Aktivierung des Sauerstoffs als einen wesentlichen Faktor bei der Kohlensäureassimilation an, so würden wir uns zunächst scheinbar in Widerspruch setzen mit der Ansicht WILLSTÄTTERS, welcher eine Spur Sauerstoff für den Assimilationsprozess erforderlich hält. Bei näherer Überlegung muss aber, um den Assimilationsprozess in Gang zu bringen, die geringste Menge Sauerstoff genügen, da während des Assimilationsvorganges neuer Sauerstoff aus der Kohlensäure in freiem Zustande gewonnen wird.

Diese Kenntnis von der Mitwirkung aktiven Sauerstoffs bei der Kohlensäureassimilation ermöglicht uns heute mit weit grössem Verständnis die chemischen Hypothesen der älteren Forscher kritisch zu besprechen. Gerade der Mangel an Erkenntnis der charakteristischen Elemente des Assimilationsvorganges öffnete der Vielseitigkeit der Hypothesen die Tür und ließ sie in jeder möglichen Form vertreten sein. Die NOACKschen Versuche führen uns dazu, die Zahl der Hypothesen weitgehend zu beschränken. Jedoch muss an dieser Stelle schon jetzt bemerkt werden, dass die Versuche NOACKs noch nicht beweisen können, ob in dem aktiven Sauerstoff ein auslösendes oder treibendes Moment für den Assimilationsprozess zu erblicken ist. Die Fluoreszenz könnte lediglich die reine Reduktion, die Temperaturreaktion beeinflussen. Denn dem Chemiker ist es noch nicht ohne weiteres verständlich. Der Fluoreszenzstrahlung könnte tatsächlich nur eine rein photoenergetische Wirkung zukommen, etwa in dem Sinne WILLSTÄTTERS, dass sie eine Umlagerung der Kohlensäure bewirken.

Betrachten wir nun die alten chemischen Hypothesen vom Standpunkte der Mitwirkung des aktiven Sauerstoffs, so sehen wir, dass die Reduktion der Kohlensäure nicht etwa durch entstandenen aktiven Wasserstoff zu denken ist wie die älteren Forscher u.a. POLLACCI, KIMPELING und STOCKLASA (?) allgemein annahmen. Sie hielten das Wasser für die Quelle des Wasserstoffs, wobei die photochemische Wirkung des Sonnenlichts eine primäre Zersetzung des Wassers bewirke.

Eine Mitwirkung des Wasserstoffs vertrat auch LÖW (8), welcher die stille elektrische Entladung auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff einwirken liess. Der Sauerstoff musste natürlich einem derartigen Reaktionsmechanismus entgegenarbeiten und ihn zerstören. Tatsächlich hatte auch BACH (9) einen Oxydations- und Reduktionsprozess nebeneinander laufend angenommen, ging aber dabei von der Ansicht aus, dass Oxydation und Reduktion an verschiedenen Molekülen vor sich gehe. Sehen wir von einer neuen Theorie WIELANDS ab, welcher jede Oxydation mit einer Wasserstoffkatalyse verbindet, so können wir die Reduktion der Kohlensäure durch Oxydationswirkung in folgendes Reaktionsschema fassen:



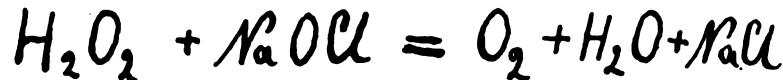
Während NEF und PHIPSON (10) das Wasserstoffperoxyd als intermediäre Quelle des Sauerstoffs ansahen, erklärten viele andere Forscher, unter ihnen ERLMAYER und PRISTLEY (11) das Peroxyd als ein Zerfallsprodukt hydratischer Verbindungen von der Formel RO_2 .

Die NOACKschen Versuche sprechen der Bildung eines intermediären Oxydationsproduktes, sofern es die Kohlensäure nicht selbst ist, keine Berechtigung mehr zu. Die Entstehung der peroxydischen Kohlensäure oder eines ihr isomeren Produktes liegt weiter im Bereich der Möglichkeit, lässt aber die Frage offen, ob dieselbe als Umlagerung oder durch Oxydation entstanden zu denken ist.

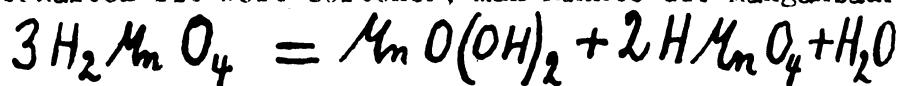
Es dürfte an dieser Stelle angebracht sein, auf diese und ähnliche Gedanken näher einzugehen.

Das Wasser in geringem Masse dissoziiert in H^+ und OH^- . Wenn nun ein Körper vorhanden ist, der sich mit dem OH^- verbindet und dabei gleichzeitig die nötige Energie aufbringt, um das Wasserstoffion zu entladen, so ist die Möglichkeit des Auftretens von aktivem Wasserstoff, also H gegeben. Dieser hat das Bestreben, sich mit sauerstoffabgebenden Substanzen zu vereinigen oder wenn ihm das nicht glückt, elektrisch abgesättigte H_2 -Moleküle zu bilden. Der ganze Prozess läuft also darauf hinaus, dass Energie zugeführt werden muss. Es wäre denkbar, dass die Sonnenenergie durch die Fluoreszenz in eine Form gebracht würde, welche diese Umsätze ermöglicht. Eine gewisse Schwierigkeit besteht dabei, dass Kohlensäure ein Körper ist, der sehr wenig geneigt ist Sauerstoff abzugeben. Eine so leichte Reduktion ist daher kaum zu erwarten.

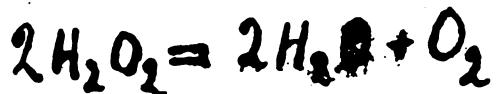
Diesen Gedankengängen gegenüber kann man aber einwenden, dass nur allzu leicht Peroxyde eine Reduktionswirkung auszuüben imstande sind. Die gegenseitige Reduktion durch Abspaltung von elektrisch neutralen O_2 -Molekülen kann sowohl von 2 Peroxyden zueinander geäußert werden, wie viel seltener von zwei Molekülen derselben Substanz gegeneinander. Als einfachen Fall des ersteren Vorkommens möge folgender Prozess dienen:



Das zweite Verhalten ist weit seltener; man könnte die Mangansäure anführen:

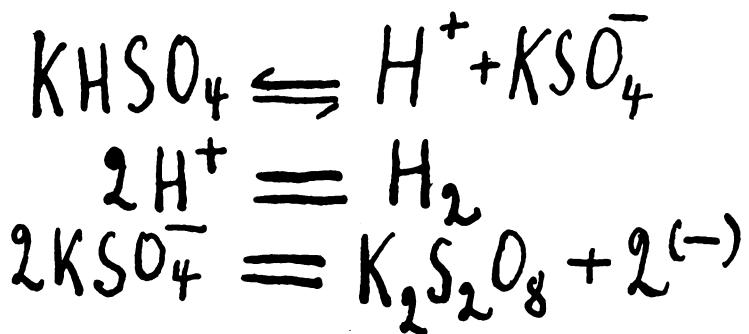


Solche Prozesse können durch Katalysatoren beschleunigt werden. Ein gutes Beispiel hierfür wäre die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes unter Einwirkung von Braunstein:

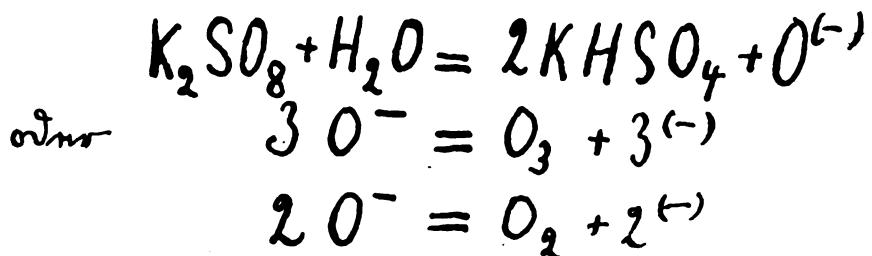


Die Tatsache, dass diese Prozesse bei Abwesenheit von Katalysatoren so ungeheuer langsam verlaufen, ist der Grund für die Existenz von Peroxyden. Ein Beispiel für die Existenzmöglichkeit von vielen Persäuren bei Abwesenheit von Katalysatoren ist das Ammoniumpersulfat, wie die Persäuren überhaupt.

Wir stellen diese bekanntlich dadurch dar, dass wir die Wasserstoffionen elektrisch absättigen. Den vorhandenen Sulfationen geben wir die Gelegenheit ihre Ladungen abzusättigen und sich gegenseitig zu vereinigen durch Verwendung sehr kleiner Elektroden.



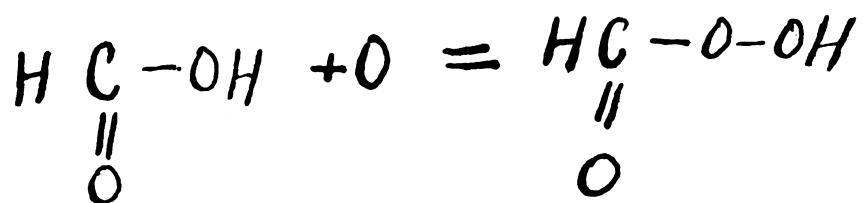
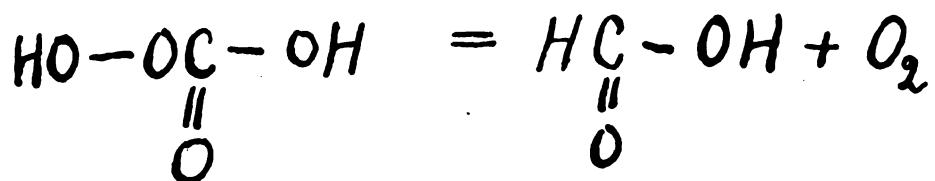
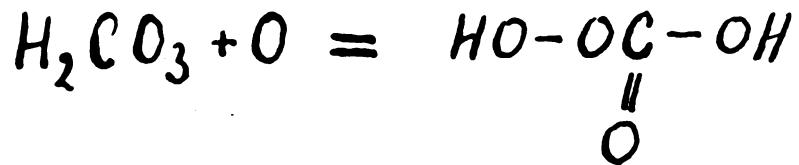
Die Zersetzung der labilen persäuren Salze erfolgt an sich nur äußerst langsam, da ihr Körper sehr beständig ist. In der Hitze geht die Zersetzung rascher vor sich, es bildet sich zum Teil unter Ozonbildung saures Sulfat. Zumeist aber bildet sich freies Sauerstoffion:



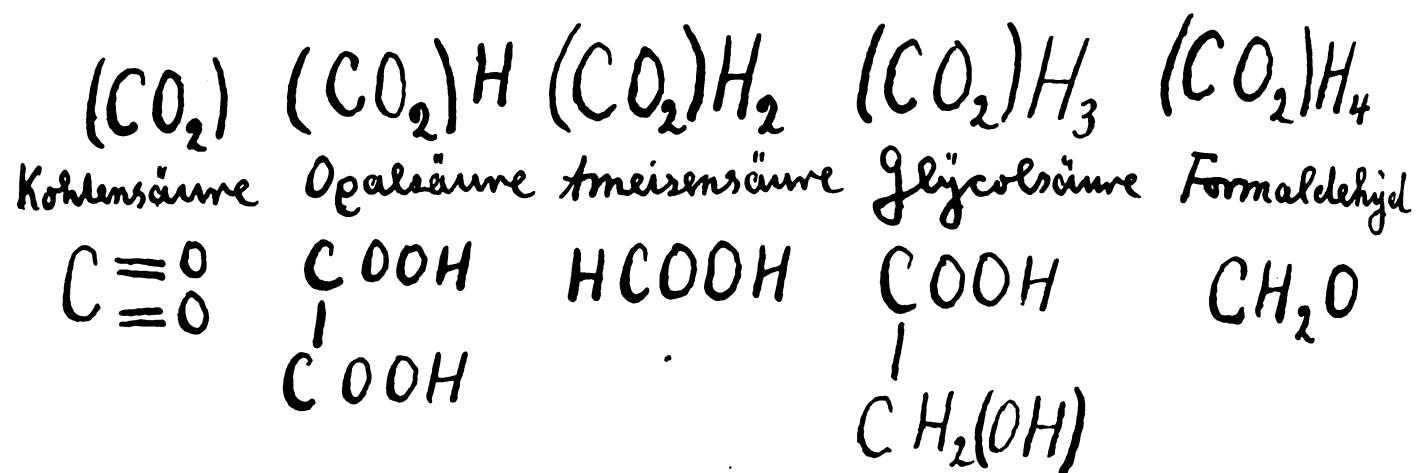
Wir sehen also, dass es außerordentlich schwer ist, neben Peroxyden aktiven Wasserstoff in unendlich kleinen Mengen nachzuweisen, weil beide Vorgänge identisch reagieren können.

Andererseits liegt die Vermutung nahe, in einer Reaktion durch Energiezugabe eine stabile Verbindung zunächst in eine labile Perverbindung überzuführen. Diese kann sich dann unter Abspaltung von O_2 in eine sauerstoffärmeren Verbindung verwandeln. Auf die Kohlensäureassimilation bezogen würde der Prozess folgende Formulie-

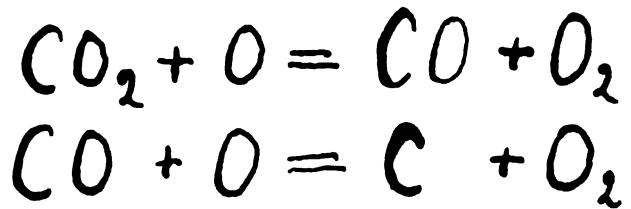
rung erhalten:



Wir fragen uns ferner, ob die Mitwirkung aktiven Sauerstoffs uns eine Antwort auf die Frage nach der Möglichkeit der Entstehung der Zwischenprodukte geben kann. Nehmen wir im Sinne der BAUERschen Formaldehydhypothese das Formaldehyd als erstes Zuckerprodukt im Sinne der Assimilationsformel par Excellence an, so kann diese Reduktion über eine Stufe der verschiedensten Zwischenprodukte führen. BAUR (12) formuliert in seinem Schema die einzelnen Reduktionsstufen über eine Kette von Zwischenstufen, aus welchen ihm die Formulierung von Pflanzensäure gelingt:

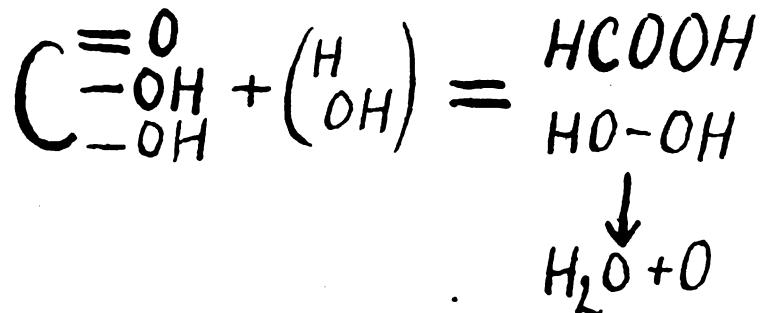


Vergleichen wir diese Formulierung von BAUR mit dem Schema der Reduktion mit Hilfe aktiven Sauerstoffs:



so sehen wir deutlich, dass zwei Reduktionsstufen möglich sind, sofern nicht ein anderes stöchiometrisches Verhältnis gewählt wird oder wie BACH es schon tat, der eine Reduktion und Oxydation nebeneinander an verschiedenen Molekülen annahm. Hierdurch tritt die Möglichkeit der Ameisensäurebildung als Zwischenprodukt weitgehend in den Vordergrund. Das Auftreten der Ameisensäure und weiterhin deren unumgängliche Reduktion durch aktiven Sauerstoff macht die Entstehung eines weiteren peroxydischen Zwischenproduktes unumgänglich.

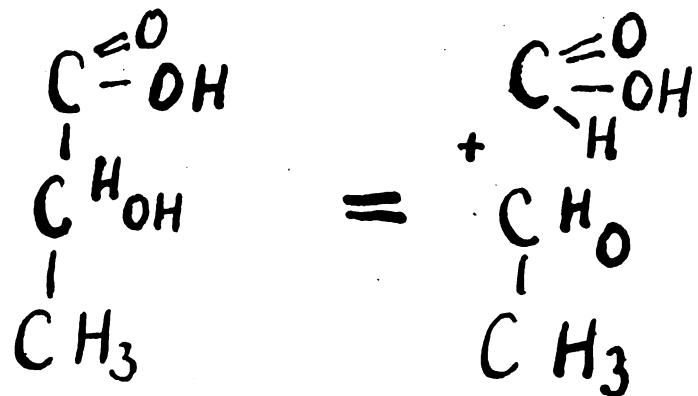
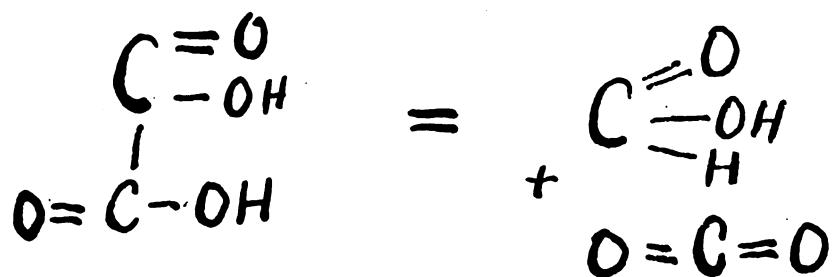
Als Vertreter der Ameisensäure-Hypothese gilt besonders ERLENMEYER. Er dachte sich dabei die Bildung der Ameisensäure als sehr kompliziert, nämlich im Sinne der α -Oxysäuren, welche in Aldehyd und Ameisensäure zerfallen können. In übertragenem Sinne könnte daher die Formulierung wie folgt sein (13):



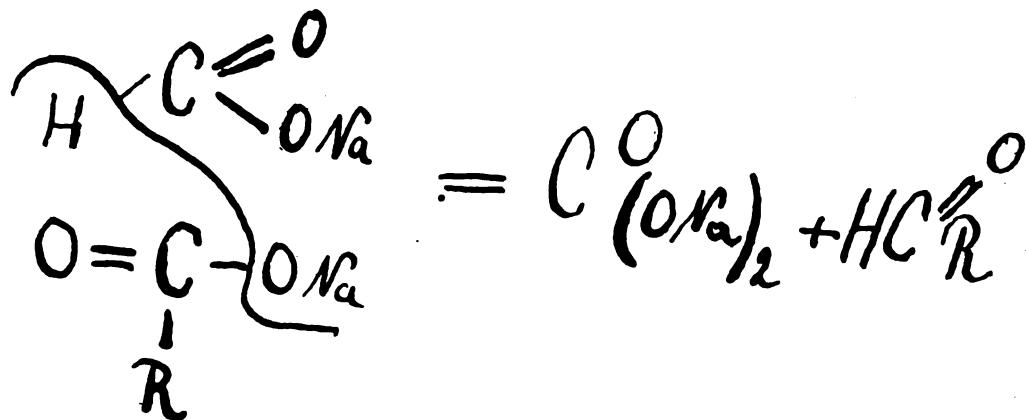
In übertragenem Sinne wiederholen sich nach ERLENMEYER diese Reaktionen und führen zum Formaldehyd.



Ein bekanntes Beispiel dieses Umsatzes wäre die Umwandlung von Oxalsäure beim vorsichtigen Erhitzen mit Glycerin. Auch die Reaktion von α -Oxypropionsäure mit Schwefelsäure geht in dieser Richtung.



Höhere α -Oxysäuren geben diese Reaktion von Milchsäure mit Glycerin nur in minimalem Ausmaße beim Erhitzen. Am ehesten könnte man den Prozess noch mit der Aldehyddarstellung durch Erhitzen von ameisensauren Salzen mit dem Salze einer Fettsäure vergleichen.



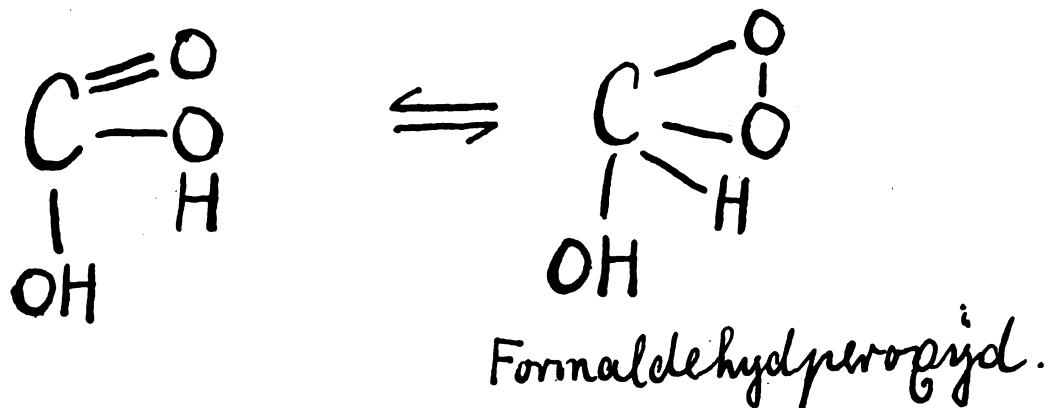
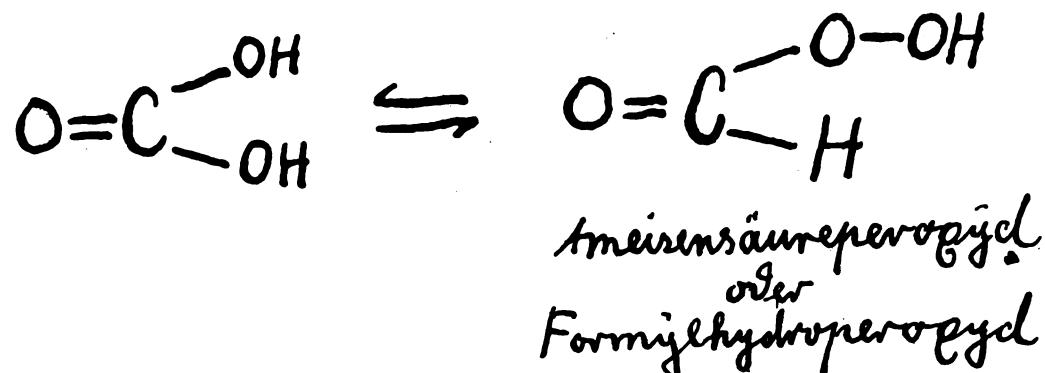
In beiden Fällen erfolgt der Umsatz zwischen zwei Molekülen. Auch ist eine sauerstoffärmerre Verbindung, ja sogar ein Aldehyd aus zwei sauerstoffreicherem Körpern gebildet worden, dadurch, dass sich einer dieser Körper noch mehr mit Sauerstoff belädt. Zu diesem Prozesse ist aber die Zugabe von Energie nötig. Der Prozess ist aber deshalb gerade nicht sehr wahrscheinlich, weil sich ein sehr labiler Körper bildet.

Wäre der Prozess richtig, so könnte man anführen, dass durch die Belichtung ein Peroxyd gebildet wird. Die Bildung des Wasserstoffperoxydes wäre dann nur eine Begleiterscheinung der Assimilation, nicht deren Ursache. Der vitale Teil der Assimilation wäre dann die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxydes infolge Temperaturwirkung.

Man muss zugeben, dass diese Gedanken nicht völlig von vornherein abzuweisen sind. Dass aber dieser Prozess nicht richtig ist, beweist ein schon früher bekannter, von DRAHEIM und ZIEGENSPECK (14) gemachter Versuch. Belichtet man nämlich Chlorophyll-Lösungen bei Abwesenheit von Sauerstoff und Anwesenheit von Kohlensäure allein, so werden die Lösungen nicht ausgebleicht. Das müsste aber eintreten, wenn die Gedankengänge richtig wären. Sobald die geringste Menge Luft zukommt, erfolgt das Ausbleichen. Die Unmöglichkeit einer Assimilation ohne Sauerstoff ist ebenfalls ein Zeichen für die Unwahrrscheinlichkeit dieser Gedanken.

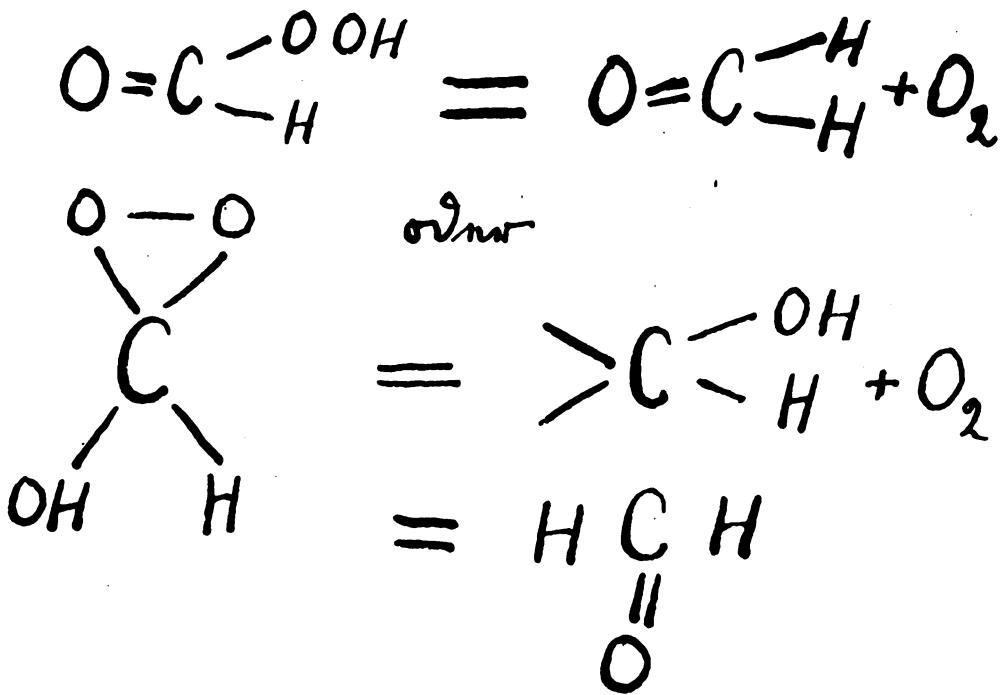
Während die Peroxyde nach ERLENMEYER nur ein Nebenprodukt sind, das durch die Reduktion der Kohlensäure sozusagen zum Fänger des Sauerstoffs wird und nachträglich wieder zerstört werden muss, sind peroxydische Körper bei WILLSTÄTTER die Zwischenprodukte des Umsatzes der Kohlensäure selbst. Durch ihren Zerfall wird das Formaldehyd direkt gebildet.

WILLSTÄTTER glaubt, dass durch die Lichtenergie unter "Hineinpressen von Energie" durch intramolekulare Umstellung des Sauerstoffs labile Körper entstehen. Für ihn gibt es zwei Möglichkeiten, welche man folgendermassen formulieren könnte:



Wir möchten wohl aber diese Formel richtiger als ein Ameisensäureperoxyd bezeichnen.

Die intramolekulare Abspaltung von Sauerstoff denkt er sich etwa so:

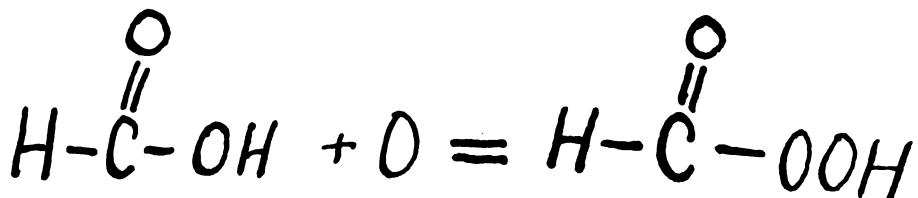


Diese Umlagerungen führen von labileren Verbindungen zu stabileren. Ein Teil der Energie müsste wieder frei werden. Wie die erste Formel, so ist auch die erste Umlagerung die wahrscheinlichere.

Falls diese Formeln richtig sind, wäre die peroxydische Wirkung der Fluoreszenz nur eine belanglose Nebenerscheinung der Reaktion. Der peroxydische Körper verdankt seine Entstehung einer merkwürdigen Umlagerung eines stabilen Körpers zu einem äußerst labilen. Es ist eigentlich kein Grund dafür vorhanden, warum gerade die Energie in solcher Form eingreifen sollte. Bei Umlagerungen pflegen zu meist immer noch mehr labile Formen zu zerfallen, wobei beständigerer Körper entstehen. Immerhin können wir nur sehr schwer in die Prozesse hineinschauen. Es ist aber schwer verständlich, warum diese energiebildenden Umsätze gerade auf die Kohlensäure verfallen sollten.

Was uns eine solche Umlagerung aus energetischen Betrachtungen sehr schwer verständlich macht, zumal in so ausgedehntem Masse wie es die Assimilation erfordert, ist der Umstand, dass der Prozess durch denselben Einwand wie gegen ERLENMEYER als nicht ganz stichhaltig hinzustellen ist.

Die Vorstellung einer Entstehung des Formaldehyds aus einem Peroxyd der Ameisensäure ist jedoch ein entschiedener Fortschritt, wenn auch die Bildung derselben nicht auf diesem Wege zu erfolgen braucht. Dieser Körper könnte ja auch durch Anlagerung von aktivem Sauerstoff an Ameisensäure gebildet sein.

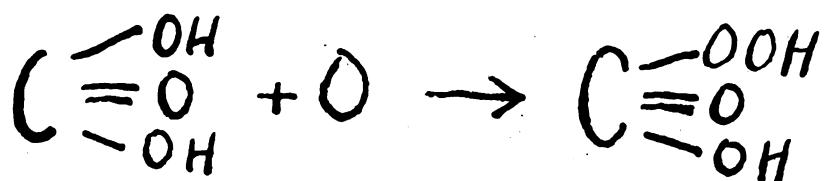


Diese Reaktion ist chemisch realisierbar. Die Perameisensäure dieser Struktur ist darstellbar, indem man Ameisensäure mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt (14a).

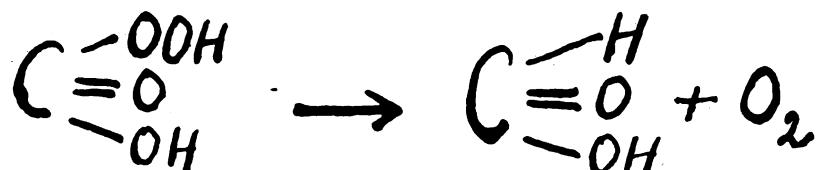
Wir sehen also, dass der Prozess so gehen kann, dass aus sehr labilen Körpern beständiger entstehen. Der aktive Sauerstoff ist der unbeständige. Er lagert sich mit molekularem Sauerstoff zu Ozon um. Das Ozon gibt mit Wasser das schon beständige Wasserstoffperoxyd. Das Wasserstoffperoxyd lagert sich an Ameisensäure an, und die so entstandene Perameisensäure liefert das Formalin. Aus diesem bilden sich die zur Glykose führenden Körper.

Gerade so wie sich nun der aktive Sauerstoff an den molekularen und an das Wasser sich anlagern kann, so lagert er sich auch an die Kohlensäure bzw. an die Karbonate an.

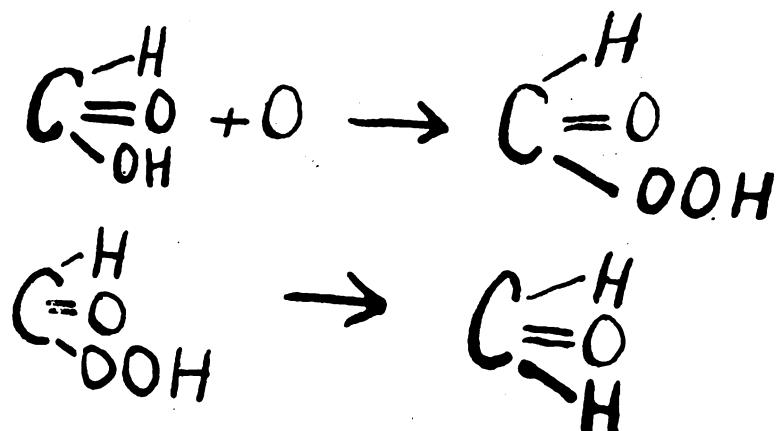
Diese Perkohlensäure wäre dann:



Aus ihr entsteht durch Umsatz die stabile Ameisensäure:



Da aus dieser ebenfalls durch Anlagerung aktiven Sauerstoffs direkt die Perameisensäure entsteht, so kommen wir zu einer neuen Formulierung der Assimilation:



Wollen wir diese Prozesse kurz charakterisieren, so können wir sagen, dass der aktive Sauerstoff sich aus einer sauerstoffreicherem Verbindung den Partner holt, um wieder einen molekularen Sauerstoff zu bilden.

Das ganze Assimilationsproblem liefe hiernach auf die Aktivierung des Sauerstoffs durch das Licht unter Zuhilfenahme von Fluoreszenten heraus. Dass auch chemische Umsätze den gleichen Effekt haben können, dafür würde die Chemosynthese sprechen, welche ja auch im Grunde genommen auf eine Aktivierung von Sauerstoff

durch oxydative Prozesse hinauslaufen kann.

In allen Gebieten der Wissenschaft, auf denen noch keine völlige Klarheit herrscht, treffen wir einen Widerstreit der Meinungen an. Die schöpferische Phantasie der Forscher erzeugt immer neue Hypothesen. Die geringste Wandlung unserer Kenntnis zwingt sie zu immer neuen Versuchen eine Arbeitshypothese zu schaffen, welche einer Kritik mehr Stand hält und mit der neusten Erfahrung im Einklange steht. Mag man auch über diese Art zu arbeiten spotten, sie hat ihren grossen Wert, sobald sie zu erneuten Forschungen anregt. Eine fruchtbare, wenn auch falsche Arbeitshypothese hat schon vielfach in der Wissenschaft grosse Entdeckungen zur Folge gehabt.

Bei den Arbeitsmethoden, welche die chemischen Hypothesen zu beweisen suchen, können wir drei Richtungen unterscheiden. Zunächst liegt es nahe, die Hypothese ausserhalb der Pflanzenzelle zu beweisen. Diese chemisch-synthetischen Arbeiten werden daher zu reinen Reagenzglasversuchen. Die chemisch-analytischen Methoden beschäftigen sich mit dem Nachweis der primären Assimilationsprodukte im Pflanzenorganismus. Auch diese Arbeiten haben durch ein Jahrhundert der Assimilationsforschung hindurch niemals zu einem voll befriedigenden Ergebnis geführt. Die geringen Mengen und die stete Veränderung der Zwischenprodukte, die mitunter den Charakter einer intermediären Bildung tragen und der Mangel an gut ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden erschwerte den Forschern ihre Aufgabe sehr. Das heutige Zeitalter hat dem Chemiker bessere Mittel zur Verfügung gestellt, und der Erfolg ist auch nicht ausgeblieben. Den chemisch-synthetischen Arbeiten mangelte es vor allem an der möglichen Mitwirkung des aktiven Sauerstoffs. Dieser gehört voraussichtlich zu den synthetischen Elementen des Assimilationsprozesses. Wie weit die NOACKschen Versuche über die Fluoreszenzwirkung von Farbstoffen sich auf die Oxydation der Kohlensäure im Reagenzglas übertragen lassen, ist plötzlich eine offene Frage geworden und wird die chemisch-synthetischen Arbeiten künftig in den Vordergrund der Assimilationsforschung stellen. Negative Befunde werden aber auch hier schwerlich die Hypothese widerlegen.

Wenn wir die Erfahrungen mit der Formaldehydhypothese heranziehen, so erkennen wir, wie schwer es ist, labile Zwischenkörper zu erfassen. Man darf niemals den stationären Zustand der Bildung und die Verarbeitung solcher Stoffe aus dem Auge verlieren. Nur in wenigen Fällen gelingt es, diese Körper abzufangen und damit den komplexen Vorgang abzuhobeln, also förmlich in seine Einzelumsätze zu zerlegen. Man kann im besten Falle beim Assimilationsprozess, soweit unsere Möglichkeiten reichen, eben nur die minimalen Mengen erfassen, die gerade gebildet und noch nicht umgeformt sind. Leider bleibt dann immer noch der Einwand offen, es handele sich hier nur um Nebenumsätze.

Den chemisch-synthetischen und chemisch analytischen Arbeiten steht entsprechend die physiologisch-chemische Arbeitsmethode zur Seite. Hierbei werden die inneren Faktoren, welche durch den Bau des Pflanzenorganismus gegeben sind, berücksichtigt. Die Schwierigkeiten dieser Methode bestehen darin, dem Organismus die Reagenzien in geeigneter Form und Weise darzubieten, was leicht zu einer Schädigung der Assimilationsapparatur führen kann. Geeignete Versuchsobjekte bieten dabei zumeist die Wasserpflanzen. Bei diesen physiologischen Versuchen steht besonders die Ernährung der Pflanzen mit Formaldehyd im Vordergrunde. Die Formaldehydhypothesen durch die physiologische Wirkung des Formaldehyds indirekt zu beweisen, ist niemals gelungen. Es zeigt sich bei den verschiedensten Versuchsanordnungen im Dunkeln wie im Licht meist erhöhtes Wachstum und Stärkeanreicherung, aber die Kohlensäure gleichwertig mit Formalin zu ersetzen, konnte niemals ermöglicht werden.

Leider lassen diese Versuche immer einen Einwand offen. Es wäre denkbar, dass die Formaldehydwirkung die vitalen und chemischen Prozesse nur einseitig schädigt. Man könnte also einwenden, die Umlagerung mobiler Kohlenhydrate in Stärke werde durch das Formaldehyd begünstigt bzw. die Mobilisierung der Stärke gehemmt. Die Stärke könnte auch infolge eines Reizes auf das lebende Protoplasma in hohem

Massen gebildet werden. Könnten nicht alle diese gedachten Wirkungen eine Stärkebildung aus schon vorhandenem Material erzeugen, und dadurch eine Umlagerung des Formaldehyds in Traubenzucker und dessen Umformung in Stärke vorstossen?

Der Nachweis des Formaldehyds scheint in den letzten Jahren KLEIN und WERNER (15) tatsächlich gelungen zu sein. Sie benützten eine physiologisch-chemische Methode verbunden mit chemisch-analytischen Arbeiten. Abgesehen davon, dass im Pflanzenorganismus das Formaldehyd nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein kann, ist ein exakter und einwandfreier Formaldehydnachweis auch ausserhalb der lebenden Zelle dem Chemiker stets ein Problem an sich gewesen. SCHRÖDER (16) hat sich in seinen "Chemischen Hypothesen" die Mühe gemacht, eine Liste der Arbeiten zu bringen, die sich mit dem Nachweis des Formaldehyds in der assimilierenden Pflanze beschäftigen. Seine Liste der bis zu dieser Zeit benutzten Formaldehydreaktionen weist einige 20 Nummern auf. Er selbst gibt auf Grund der bisherigen Mühe und Arbeit die Möglichkeit auf, das Formaldehyd jemals nachweisen zu können, zumal die Gefahr besteht, dass die Reaktionen anderweitige Bestandteile des Pflanzenkörpers unter Auftreten von Formaldehyd zerlegen. Wenn es nun KLEIN und WERNER doch gelungen sein sollte, den Formaldehyd nachzuweisen und zu isolieren, so lässt nicht allein die Erfindung eines geeigneten Reagens, sondern vor allem die exakte analytische Arbeitsweise auf ihren Erfolg schliessen. Beide Forscher benutzten das NEUBERGSche Reagens, eine 0,1 %ige Dimedonlösung (Dimethylhydroresorzin) als Abfangmittel bei einer Konzentration, bei welcher gerade noch eine leichte Schädigung der Assimilation durch Narkose zu bemerken war. Submerse Wasserpflanzen wie z.B. *Elodea* können direkt in die Dimedon-Lösung eingelegt werden. Hierbei zeigt es sich, dass die einzelligen und Fadenalgen eine geringere Ausbeute an Formaldehyd geben. Bei den Landpflanzen wurden die Blätter abgeschnitten und in die Nährlösung gestellt. Dimedonlösung wurde in die Nährlösung hineingetan und zuweilen auch in das Interzellulargewebe eingespritzt. Ein dauernd tätiger Transpirationsstrom saugt dabei die Dimedonlösung in das Innere der Pflanzen. Als Lichtquelle für die Bestrahlung diente hierbei eine 2000 MK Metallfadenlampe bei 6-8 stündiger Belichtung. Zwecks Isolierung des Formaldehyds, welches als Anlagerungsverbindung des Formaldehyds an das Dimedon zu denken ist, wird bei den Wasserpflanzen die Nährlösung selbst verarbeitet. Die Landpflanzen werden zweckmässig mit Bleiazetat zerrieben und nach Verbinden mit Wasser nach 24 Stunden ebenso wie die Nährlösung der Wasserpflanzen weiterbehandelt. Die Lösung wird filtriert, angesäuert und eine Stunde mit etwa der halben Menge Petroläther ausgeschüttelt. Nachdem zur Petrolätherlösung gesättigte Kochsalzlösung hinzugegeben ist, wird der Petroläther im Vakuum unterhalb 40° verdampft. Der Rückstand wird mit wenig Soda und mit überschüssiger Phosphorsäure neutralisiert und in einem der geringen Menge entsprechenden Destillierkolben der Formaldehyd in die gesättigte Dimedonlösung destilliert. Da neben dem Formaldehyd gleichzeitig infolge des Atmungsprozesses Azetaldehyd abgeschieden wird, müssen beide Aldehydprodukte durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden. Das Kristallgemisch wird mit 40 %iger Schwefelsäure gelöst und nach 24 stündigem Stehen mit Wasser gefällt. Aus dem Niederschlag wird darauf das in Soda lösliche Anhydrid des Azetaldomedons mit 2 %iger Sodalösung ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisiert und das ausgefallene Formaldehyd bei 100-130° fraktioniert und durch Sublimation gereinigt. Eine vollständige Umlagerung der Kristalle in grössere Kristalle erfolgt bei 140°, wo auch der Schmelzpunkt des fein kristallisierten Formaldehyds liegt (139°). Bei *Elodea canadensis* betrug die abgeschiedene Menge des Formaldehyds nach achtstündiger Belichtung etwa 4-12 mg vom Aldomedon.

Zum Nachweis, dass Formaldehyd tatsächlich als Assimilationsprodukt entstanden ist und nicht der Einwirkung etwa entstandenen Wasserstoffperoxyds auf Kohlehydrate während der Destillation zuzuschreiben ist, unterbinden beide Forscher künstlich die Assimilation durch zugesetzte Narkotika (wie Dimedonlösung in 0,5 %iger Lösung, Phenylurethan, HCN) und finden darauf eine vollständige Unterdrückung des Assimulationsmechanismus, d.h. keine Bildung von Formaldehyd. Bei Dunkelversuchen in

kohlensäurefreier Belichtung fanden sie ebenfalls ein negatives Ergebnis, während in allen Fällen als Atmungsprodukt der Azetaldehyd gebildet wurde.

Bei der KLEINSchen Methode muss zunächst das Auffinden von Formaldehyd in der Nährlösung der Wasserpflanzen auffallen. Man kann es sich, offen gestanden, nur sehr schwer vorstellen, dass ein Körper, der doch zum Aufbau von Kohlenhydraten im Organismus erzeugt ist, ohne weiteres aus dem Organismus herausdiffundiert.

Das Herausgehen von Formaldehyd aus dem Plasma ist auch eine nicht so leicht vorstellbare Annahme, zumal das gleiche Formalin, welches auf Eiweissstoffe fixierend und auf tierische Haut gerbend einwirkt, nicht vom Plasma fixiert werden soll. Nehmen wir die letzte Fragestellung heraus, so können wir gegen sie ins Feld führen, dass das Formaldehyd nicht auf Eiweiss selbst zu wirken braucht, sondern nur auf freie NH_2 -Gruppen.

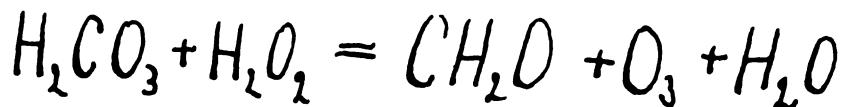
Oder man könnte vielleicht besser die Ansicht entwickeln, die Formaldehydbindung auf Eiweiss sei keine quantitativ verlaufende Reaktion. Sie würde eine Gleichgewichtsreaktion sein; sobald aussen ein Körper wie das Dimedon vorhanden ist, werden immer gewisse Mengen nach aussen gebunden und somit der Formaldehyd nicht fest fixiert.

Auch auf einem dritten Wege könnte man diesem Einwande beikommen. Das Dimedon kann das Protoplasma permeieren. Es gelangt in die Zelle selbst hinein. Hier fängt es den nur vorübergehend gebildeten Formaldehyd ab und schützt ihn vor einer Fixation durch das Eiweiss, ebenso wie vor einer Weiterverarbeitung. Da aber das Formaldomedon nun seinerseits permeabel ist, so muss es wieder in die Nährlösung zurückdiffundieren und kann sich darin anhäufen. Damit kämen wir zu einem Abfangen des Formaldehyds. Es würde also ein grosser Teil des Zwischenproduktes durch die Dimedonmethode vor der Umwandlung in Glukose bewahrt und die Menge desselben erhöht, sodass sie zum Nachweis gelangen kann.

Nehmen wir an, dass durch die Arbeiten von KLEIN und WERNER der Nachweis des Formaldehyds als erstes Assimilationsprodukt endgültig erbracht worden ist, so ermutigt diese Tatsache zu der Annahme, dass auf gleiche physiologisch-analytische Weise weitere Zwischenprodukte, soweit sie im Bereich der theoretischen Möglichkeit liegen, gefunden werden könnten. In diesem Sinne liegt die Aufgabe nahe, den Versuch zu machen, mit Hilfe der verfeinerten chemischen Methoden die Ameisensäure im Pflanzenorganismus als Assimilationszwischenprodukt zu identifizieren. Die intermediaire Bildung eines peroxydischen Zwischenproduktes könnte wohl schwerlich im Organismus auf direktem Wege nachgewiesen werden. Dies wäre allein die Aufgabe des synthetischen Chemikers.

Der nächstliegende Gedanke wäre aktiven Sauerstoff auf Kohlensäure einwirken zu lassen.

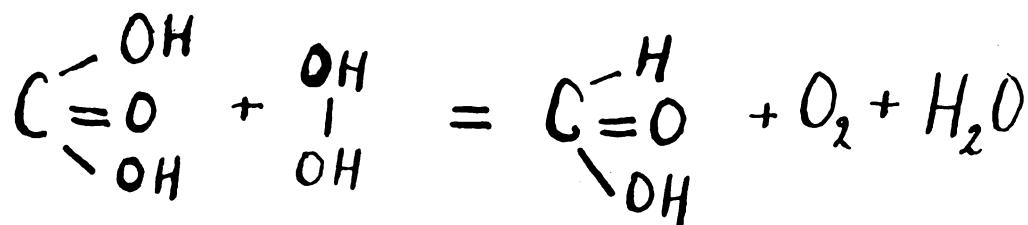
Schon PHIPSON (17) liess Wasserstoffperoxyd auf Kohlensäure einwirken und erhielt Formaldehyd und Ozon.



KLEINSTÜCK (18) schien bald darauf PHIPSON widerlegt zu haben, meint aber später statt des Formaldehyds die Ameisensäure gefunden zu haben (19). RUPP und SCHLEE (20) machen neuerdings den Anspruch darauf, unter ähnlichen Bedingungen, indem sie Wasserstoffperoxyd auf Doppelkohlensaures Natrium einwirken liessen, als Reduktionsprodukt nicht nur den Formaldehyd, sondern auch die Ameisensäure nachgewiesen und isoliert zu haben.

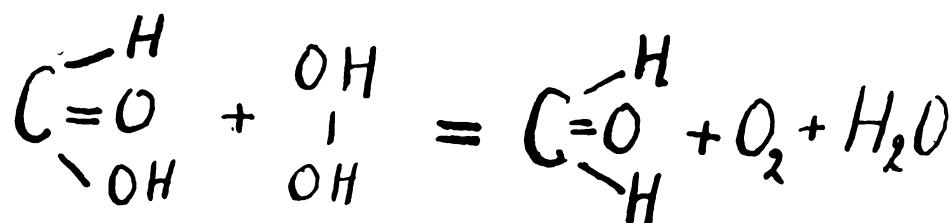
Sie liessen auf eine 3 %ige Natriumdkarbonatlösung eine 5 %ige Wasserstoff-

peroxydlösung (30%) mehrere Stunden einwirken, indem sie zu 100 ccm einer so bereiteten Lösung Ferrosulfat in einer Stärke von 0,1 - 5 mg als Sauerstoffüberträger zugaben. Sie erhielten so neben der Ameisensäure auch den Formaldehyd, wobei während der Reaktion kohlensäurehaltiger Sauerstoff entwich. Der Formaldehyd wurde durch Farbenreaktion nach einer Methode von v. TILLINGER (21) nachgewiesen, wobei sogar Spuren des charakteristischen Aldehydgeruchs wahrzunehmen waren. Die Bildung der Ameisensäure wurde durch die Kalomelabscheidung aus Quecksilberchloridlösung quantitativ bestimmt, von welcher die Menge des gebildeten Formaldehyds in Äquivalenz in Abzug zu bringen ist. Somit scheinen RUPP und SCHLEE die früheren Arbeiten von PHIPSON bestätigt zu haben. Die Oxydation der Kohlensäure durch Wasserstoffsuperoxyd wird man auf folgende Weise am leichtesten annehmen können.

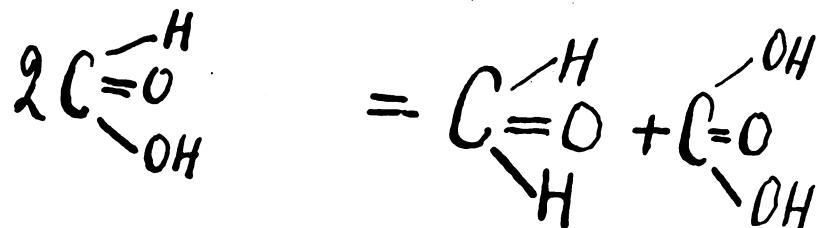


RUPP und SCHLEE erklären diese Annahme für unmöglich, da bei dieser Formulierung bei der Ameisensäurebildung bereits der Kompensationspunkt $\frac{\text{O}_2}{\text{CO}_2} = 1$ erreicht sei,

und die weitere Reduktion zu Formaldehyd sich nicht noch einmal in demselben Sinne abspielen könne:



Sie vermuten daher die Bildung des Aldehyds in KANNIZAROscher Disproportionierung der Ameisensäure zu Kohlensäure und Formaldehyd:



wobei die rückgebildete Kohlensäure für weitere Oxydation zur Verfügung steht.

Lassen wir vorläufig die Frage nach der Formulierung offen und halten wir die Tatsache fest, dass bereits mehreren Forschern und schliesslich RUPP und SCHLEE

die Reduktion der Kohlensäure mit Hilfe aktiven Sauerstoffs gelungen ist, so sehen wir leicht ein, in welch innigem Zusammenhange diese Ergebnisse mit den Arbeiten von NOACK, KLEIN und WERNER stehen. KLEIN und WERNER beweisen, dass die BAEYERSche Formaldehydhypothese zu Recht besteht, indem sie den Formaldehyd als Assimulationsprodukt im Pflanzenkörper nachweisen konnten, während NOACK die photochemische Rolle des fluoreszierenden Chlorophylls im den lebenden Zellen als Sauerstoffaktivator charakterisieren konnte. Vor allen Dingen liegt jetzt der Gedanke nahe, die Reduktion der Kohlensäure im Sinne der RÜPPschen Arbeit mit Hilfe der Fluoreszenzwirkung von Farbstoffen anstelle des Wasserstoffsuperoxyds durchzuführen und zu ähnlichen Reduktionsprodukten zu kommen. Erst dann könnten wir zur Klärstellung der Frage kommen, ob die photoenergetische Wirkung des Lichtes eine Umlagerung der Kohlensäure im Sinne WILLSTÄTTERS bewirke, ob Umlagerung oder Oxydation der Kohlensäure zu einem Peroxyd der Primärorgang bei der Kohlensäureassimilation wäre.

Wir verlassen vorläufig das Gebiet der chemischen Hypothesen, um uns zunächst mit der spezifischen Wirkung der photoenergetischen und chemischen Reaktion zu befassen.

DIE ÄUSSEREN FAKTOREN.

Der Ablauf des Assimilationsprozesses ist in hohem Masse von der morphologischen Gestaltung der Organe seines Sitzes bedingt.

Wir dürfen dabei nie vergessen, dass es mehrere Lösungen geben kann, welche den Assimilationsprozess begünstigen. Die Gestalt ist die beste, welche eine gute Durchlüftung und Ableitung der Assimilate bedingt. Allein die Organe sind auch in ihrer Gestalt durch die Einwirkungen der Umwelt in der Wirkung beeinflusst. Ein Blatt ohne Kutikula könnte z.B. mit seinen freiliegenden Assimilationsgeweben an einem trockenen Standort seiner Pflanze nichts nützen. Das Vertrocknen würde die Vorteile einer guten Durchlüftung hinfällig machen.

Das Zusammenwirken aller ausgeglichenen Einflüsse wird für jede Umwelt den besten Typ auf verschiedenen Wegen erreichen. Daneben aber werden die Assimilationsprozesse durch alle Einflüsse der Außenwelt mehr oder minder gehemmt oder gefördert werden, welche dem Träger der Assimilation der lebendigen Organismen bessere oder schlechtere Bedingungen bieten. Es wird sich nicht in allen Fällen die direkte Einwirkung auf den Assimilationsprozess von der indirekten Wirkung auf die lebendige Substanz trennen lassen. Die physiologische Anatomie und Ökologie wird diesen komplexen Vorgang zu entwirren suchen, die Physiologie dagegen wird bestrebt sein, die Assimilation von den anderen Faktoren zu trennen. Ganz wird sie das nicht erreichen, aber sie wird dadurch doch zu einem tieferen Einblick in diese Vorgänge gelangen können.

Die einen Faktoren, welche durch die Außenwelt gegeben sind und nur in ihrer Wirkung auf die Assimilation studiert werden sollen, möchten wir im Folgenden kurz als **A u s s e n f a k t o r e n** der Assimilation bezeichnen. Diejenigen Bauprinzipien und physiologischen Ausrüstungen, welche nur der Assimilation dienen, bzw. als deren direkte Wirkung auf diese betrachtet werden, sollen die **Innenfaktoren** genannt sein. Wir wollen die Innenfaktoren vernachlässigen, weil sie zu sehr durch die obigen Momente berührt werden. Die äusseren Faktoren sind veränderlich und der Mensch besitzt hier die Möglichkeit, das Wachstum der Organismen über ihren suboptimalen Zustand zu fördern.

Die äusseren Faktoren, mit denen sich die Assimilationsforscher beschäftigen, sind Kohlensäurekonzentration, Licht und Temperatur. Für das Wachstum galt lange Zeit das LIEBIGsche Gesetz vom Minimum. MITSCHERLICH (22) hat dieses Gesetz in neuerer Zeit durch das Gesetz der Wachstumsfaktoren ersetzt. Jeder Wachstumsfaktor hat seinen Wirkungsfaktor, der einer logarithmischen Kurve entspricht und unabhängig vom Stande der jeweiligen Stärke der übrigen Wachstumsfaktoren ist.

Gerade auf das Gesetz vom Minimum gründete sich lange Zeit die Kohlensäure-Resthypothese. Man nahm an, dass die Kohlensäure immer im Minimum vorhanden wäre,

und dass auch die Gestaltung der Erdflora durch den Kohlensäuregehalt der Erdatmosphäre im wesentlichen bedingt sei. Bemerkenswert war hierzu, dass REINAU (23) einen Minimumgehalt der Luft nachweisen konnte, bei welchem tatsächlich kein Pflanzenwachstum mehr stattfindet. Bei mittlerer Belichtung werden 24/100000 Kohlensäure in der Luft nicht mehr assimiliert, während bei einem Gehalt von 25/100000 Kohlensäure in der Luft bereits die Kohlensäureassimilation wieder deutlich wahrnehmbar wird.

Wir dürfen aber das Gesetz vom Minimum auch heute nicht unterschätzen. Es hat jedenfalls gute Dienste geleistet, zumal in den extremen Fällen das MITSCHERLICHsche Gesetz sich dem LIEBIGschen praktisch nähert. Schon den ältesten Assimilationsforschern war es bekannt, dass eine erhöhte Kohlensäurezufuhr den Pflanzenertrag steigere, sofern geringe Lichtintensitäten vorliegen. Ob es möglich ist, auch in der Landwirtschaft durch Kohlensäurezufuhr Mehrerträge zu erzielen, ist im Augenblick noch eine strittige Frage. MITSCHERLICH und SPIRGATIS (24) halten den Durchschnittsgehalt der Luft an Kohlensäure von 0,03 % für ausreichend, da nach ihrer Ansicht nicht allein die Kohlensäure, sondern entweder das Licht oder die Temperatur einen zweiten begrenzenden Faktor darstelle. Gegen diese Auffassung sprechen andere Ansichten, für welche die REINAUschen Arbeiten (25) vielsagend sein mögen. Nach seinen eingehenden Untersuchungen regulieren das Wasser, die Wärme und das Licht die Schwankungen der Kohlensäure in der Luft. In diesen bedingenden Faktoren von irdischer und kosmischer Konstanz liegt der Grund für die Konstanz der Mittelwerte der Kohlensäure in Jahrzehnten und Jahrhunderten. Zwischen dem Edaphon und der Luft breitet sich das Reich des Chlorophylls wie ein Schleier aus und bildet ein Sieb von wenigen Millimetern bis Metern Dicke, sodass nur ein geringer Teil der Kohlensäure in die Atmosphäre gelangt, weil sich die Leistungsfähigkeit des Siebes ganz der Menge der entstandenen Kohlensäure anpasst.

Andere Forscher haben sich experimentell mit dieser Frage beschäftigt, vor allem BORNEMANN (26), der nach vieler Erfahrung ebenfalls zur REINAUschen Theorie gelangt: Es besteht kein Druckgefälle, welches die Kohlensäure der freien Luft zu den Blättern der am Boden wachsenden Pflanzen führen würde, und somit sind diese für ihre Lufternährung mindestens mit den unteren Blättern auf die Erdkohlensäure angewiesen, zumal da sie in der Belichtung ausserordentlich benachteiligt sind.

Die Frage, ob nur die gasförmige Kohlensäure der Luft oder auch die Kohlensäure, die in den Karbonaten gebunden der Pflanze zur Verfügung steht, für den Assimulationsprozess in Frage kommt, kann wohl ohne jede theoretische Interpretation als rein empirisch entschieden zu betrachten sein. Die praktische Landwirtschaft, welche sich intensiv mit der künstlichen Ernährung der Pflanzen beschäftigt, hat niemals eine Karbonatdüngung zu diesem Zwecke in Anregung gebracht.

Der Grund zu dieser Stellung liegt wohl darin, dass die in Frage kommenden Karbonate für die Landpflanze schwer oder erst nach Abgabe von Kohlensäure durch die Wurzeln in Betracht kommen. Diese Mengen dürfen daher für die Pflanzen wenig in Betracht kommen.

Ganz anders aber liegen die Dinge, wenn wir die lebendigen Vorgänge im Auge haben, welche sich im Boden, im Edaphon abspielen. Alljährlich gelangt eine nennenswerte Menge von Schwefel und stickstoffhaltigen Stoffen in die Erde. Wenn diese auch durch Bakterien, Pilze und Tiere gefressen werden, so werden deren Abscheidungsprodukte ebenso wie ein Teil dieser Stoffe der Faulnis anheimfallen. Hierdurch entstehen im Boden nicht unbedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff und Ammonsalzen.

Wieder ist es eine Reihe von Lebewesen, die sich gerade dieser Körper bemächtigt und sie in Säuren überführt. Die Schwefelsäure, die salpetrige und die Salpetersäure geben mit den unlöslichen Karbonaten Salze, wobei die Kohlensäure dem Boden entweicht und den höheren Pflanzen zugute kommt.

In diesem Sinne kann man mit ZIEGENSPECK (27) von einem geologischen Kreislauf der Kohlensäure reden. Die Karbonate gelangen ins Meer und werden hier als kohlen-

saurer Kalk und kohlensaure Magnesia abgeschieden. Das Land verarmt mehr und mehr an Karbonaten. Die Sulfatation und Nitrifikation sorgen dafür. So werden die dauernden Festländer durch diese Prozesse die Kohlensäure verzehren und die pflanzliche Lebewelt wird mehr und mehr verarmen. Wir haben als Ende der Landperiode Wüstenbildung.

Eine Gebirgsfaltung bringt wieder die Karbonate auf die Oberfläche und der Prozess des geologischen Kreislaufs kann, nur durch Moor und Kohlebildung kompliziert, von neuem beginnen. Nach jeder Gebirgsfaltung und auch damit häufiger vulkanischer Tätigkeit haben wir die Produktion grosser Pflanzenmassen zu erwarten.

Etwas anders gestalten sich die Bedingungen für die Wasserpflanzen. Ihnen stehen vielfach gerade die Bikarbonate zur Verfügung. Die Wasserpflanzen entnehmen ihnen einen Teil der Kohlensäure und schlagen sie als Karbonate nieder. Da die warmen Gewässer arm an gelöster Kohlensäure sind, so finden wir häufig eine Speicherung derselben über Nacht in den Interzellularen.

Ein merkwürdigeres, aber vielfach ähnliches Sparen mit dem Kohlenstoff finden wir bei manchen Schattenpflanzen und Sukkulanten. Da ihnen die nötige Kohlensäure infolge der schlechten Durchlüftung oder auch wegen der Ungunst der Kohlensäurebildung aus den trockenen die Nitrifikation und Sulfatation hemmenden Standorten nur spärlich (sozusagen aus dem Minimum) zufließt, haben wir hier mit einem Sparen von Kohlensäure bei der Atmung zu tun. Sie führt nur bis zu organischen Säuren.

Ahnliches liegt bei Wasserpflanzen vor. Hier ist das Licht im Minimum und gerade die Versuche von MITSCHERLICH und seiner Schule haben gezeigt, dass dann durch mehr Kohlensäurezufuhr die Assimilation erhöht wird.

Aber nicht nur die Kohlensäure, sondern auch Licht und Temperatur sind selbstverständlich sehr wichtig für den Assimilationsvorgang.

Beginnen wir zunächst mit der Abhängigkeit der Assimilationsgeschwindigkeit von der Temperatur. Diese ist am exaktesten von MATTHAEY (28) studiert worden. Viele Forscher suchten bei derartigen Versuchen die jeweilige Ausbeute an Stärke zu bestimmen. Eine exakte Methode besteht wohl darin, die zerlegte Kohlensäure zu messen. Hierbei sind Druckschwankungen in der Atmosphäre unvermeidlich, welche daher durch geeignete Kohlensäurezufuhr nach Möglichkeit ausgeglichen werden müssen. In nachstehender Figur sind die MATTHAEYSchen Kurven veranschaulicht:

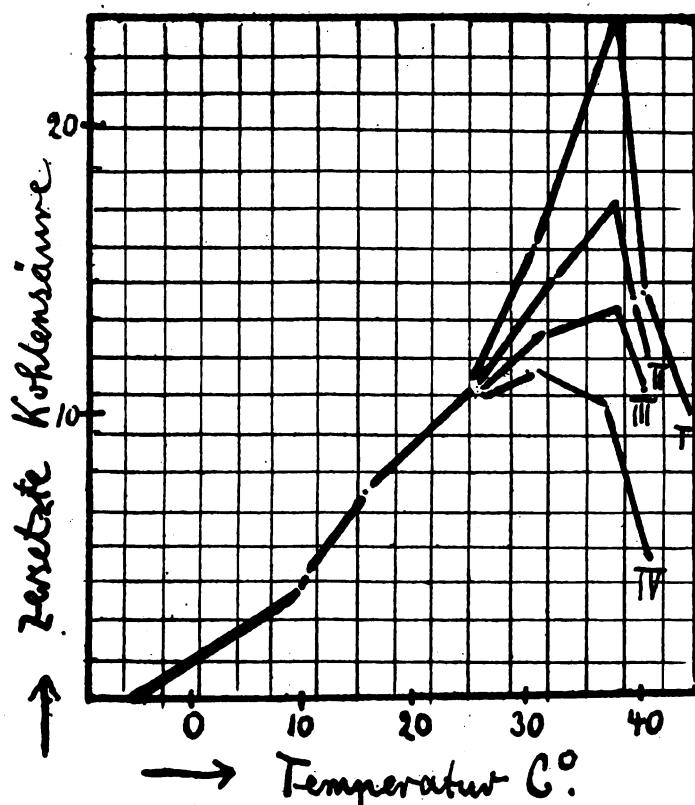
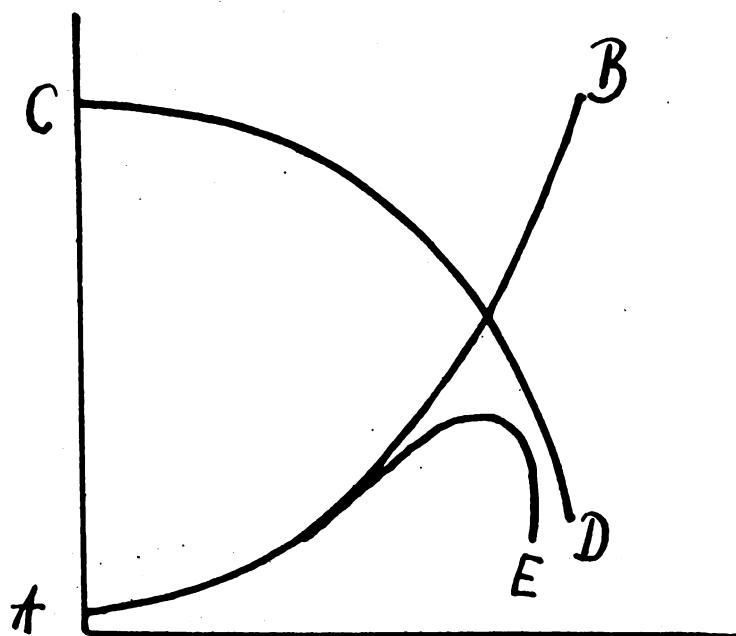


Fig. 1

Auf der Abszisse sind die Temperaturgrade, auf der Ordinate die Einheiten der während der Assimilation zersetzenen Kohlensäure aufgetragen. Die Kurven I-IV zeigen die Assimulationswerte nach 1, 2, 3 und 4 stündiger Belichtung. Die Versuche wurden bei hoher Lichtintensität und starker Kohlensäureversorgung ausgeführt. Jede Kurve besitzt drei Kardinalpunkte: Minimum, Optimum und Maximum. Bei ersten beiden tritt jedesmal eine erhebliche Steigerung der Assimilationstätigkeit ein. Bei dem dritten Kardinalpunkt fällt plötzlich die Kurve schroff ab. Die Kardinalpunkte liegen bei 10, 23 und 37° C. Der schroffe Abfall bei 37° erscheint dem Chemiker unverständlich. Die Temperaturreaktion ist bekanntermassen eine rein chemische. Der Abfall ist daher nur scheinbar, bei höherer Temperatur wäre ein weiteres Steigen der Kurve zu erwarten.

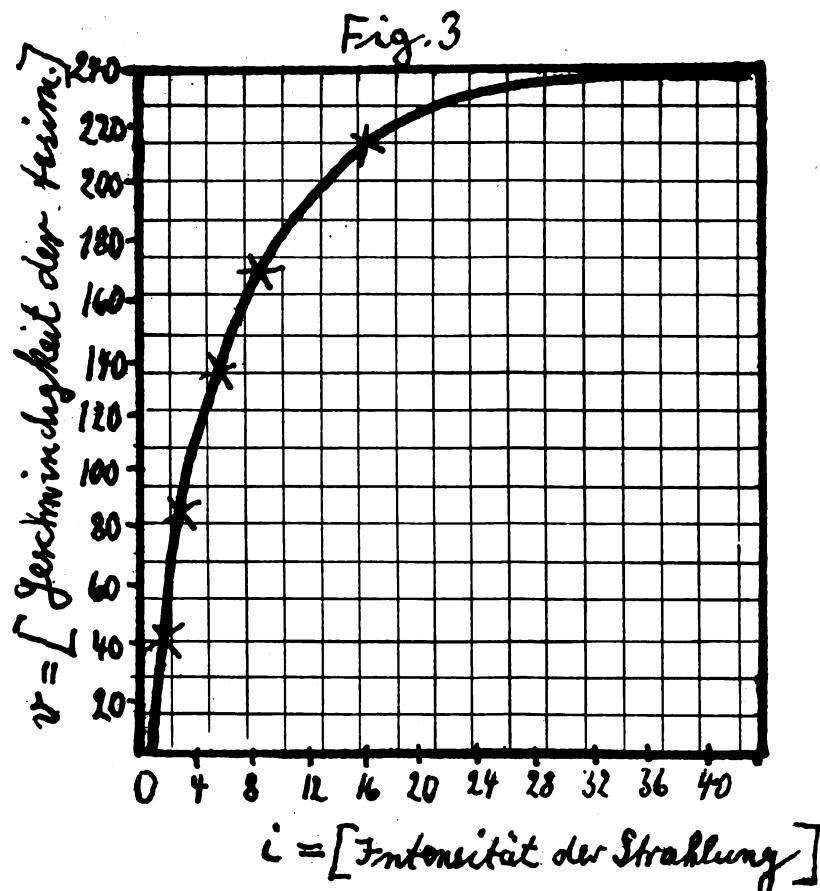
In dieser Hinsicht hat BLACKMAN (29) eine Erklärung gefunden: Die Temperatur bewirkt gleichzeitig eine Inaktivierung der Chloroplasten, also einen schädigenden Einfluss auf den lebendigen Organismus. Dieser zweite Prozess strebt daher der Temperaturreaktion des Assimilationsvorganges entgegen, sodass zwischen beiden Vorgängen der Assimilation und der Inaktivierung der Chloroplasten die MATTHAEYSche Kurve graphisch dargestellt, die Resultate von beiden bildet. In Figur 2 ist C.D. die Inaktivierungskurve der Chloroplasten, A.B die ideale Assimulationskurve. A E die wirklich resultierende, welche der MATTHAEYSchen entspricht.

Fig. 2



Es war schon lange bekannt, dass die Lichtintensität einen wesentlichen Einfluss auf die Assimilationsgeschwindigkeit besitzt, und so ist es heute erklärlich, wenn wir erst später nach Art der MITSCHERLICHschen Kurve zu einer Lichtintensitätskurve gekommen sind. MATTHAEY arbeitete bei hoher Lichtintensität und das Variieren der Temperatur musste ihm hier die entsprechend richtigen Werte liefern. Schwieriger gestalten sich analoge Versuche mit wechselnder Lichtintensität und gleich bleibender Temperatur im Experiment, weil das Verschlucken des Lichtes immer eine Erwärmung bedingt. Tatsächlich findet sich in den physiologischen Lehrbüchern, welche das Kapitel der Assimilation behandeln, keine der MATTHAEYSchen ähnliche Lichtintensi-

tätskurve. O. WARBURG (30) veranschaulicht uns in einer neueren Arbeit (1925) eine derartige Kurve, bei der eine geringe und konstante Temperatur vorausgesetzt werden muss.



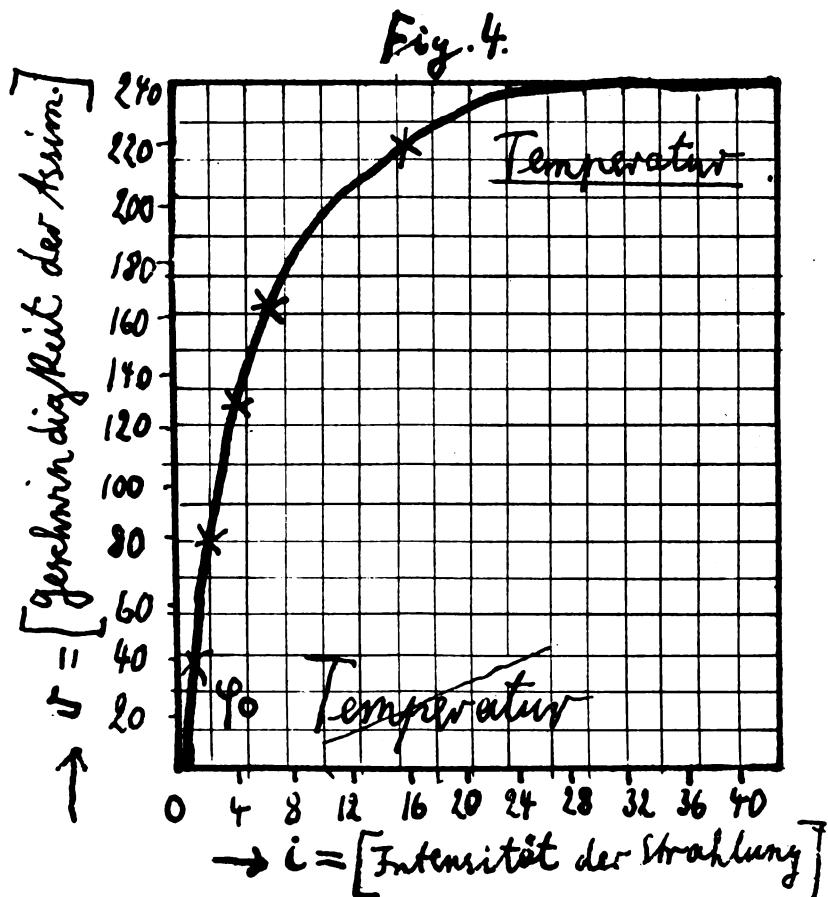
Auf der Abszisse ist $i =$ Intensität der Strahlung in Einheiten aufgezeichnet, auf der Ordinate ist v die Assimilationsgeschwindigkeit vermerkt. Wir sehen ein rasches Steigen der Assimilationsgeschwindigkeit bei niedriger Lichtintensität, welche bei hoher Intensität direkt im Parallelen zur Abszisse verläuft.

Die Schwierigkeit über die spezifische Einwirkung des Lichtes und der Temperatur eine exakte Aufklärung zu erhalten, wird durch das BLACKMANsche Gesetz veranschaulicht. BLACKMAN erkannte als erster, dass die Steigerung der niedrigen Lichtintensität sich proportional und unabhängig von der Temperatur auswirkt. Die Variationen hoher Lichtintensitäten haben jedoch auf die Assimilationsgeschwindigkeit keinen Einfluss, da sich hier in vollem Masse die Temperatursteigerung auswirkt. Wir können das BLACKMANsche Gesetz auch kürzer fassen: bei niedriger Lichtintensität stellt die Lichtenergie, bei hoher Lichtintensität die Temperatur den begrenzenden Faktor für die Assimilationsgeschwindigkeit dar.

Das BLACKMANsche Gesetz steht scheinbar mit dem MITSCHERLICHschen Gesetz der Wirkungsfaktoren auf den ersten Blick hin in Widerspruch. Bedenken wir aber, dass die Assimilation aus zwei Reaktionspaaren zusammengesetzt wird, von denen das eine von der Temperatur, das andere vom Licht in Abhängigkeit steht, so löst sich der Widerspruch auf.

Die Assimilationsforscher vertraten schon seit langem rein hypothetisch die Ansicht, dass der Temperatur wie dem Licht bei dem Assimulationsprozess eine spezi-

fische Wirkung zukomme. Der Lichtenergie schrieben sie auslösende, der Temperatur eine treibende Kraft zu. Ein Beweis dieser Hypothese gelang ihnen nicht. Die photochemische Reaktion, d.i. die spezifisch-chemische Wirkung die von der Einheit der absorbierten Strahlungsenergie hervorgebracht wird, kennen zu lernen, konnten sie durch das Experiment nicht zeigen. Hierzu bedurfte es erst eines gut geschulten Physikers. O. WARBURG hat in einer Interpretation (31) das BLACKMANsche Gesetz auf die in Figur 3 gezeichnete Lichtintensitätskurve übertragen. Nachstehend ist die Kurve noch einmal veranschaulicht:



Bei niedriger Lichtintensität kann die Temperatur vollständig vernachlässigt werden. Die Temperatur ist daher der Übersicht wegen durchstrichen worden. Bei hoher Lichtintensität macht sich die Temperatur bei der geringsten Schwankung bemerkbar. WARBURG formuliert daher die photochemische und die BLACKMANsche Reaktion (wie wir allgemein die Temperaturreaktion nennen wollen) mathematisch wie folgt:

$$\text{Photochemische Reaktion: } \frac{dv}{di} = K; \quad \frac{dv}{dT} = 0$$

$$\text{Blackman'sche Reaktion: } \frac{dv}{di} = 0; \quad \frac{dv}{dT} > 0.$$

worin v die Assimilationsgeschwindigkeit, i die Lichtintensität und T die Temperatur ist.

Von welcher Bedeutung diese Erkenntnis für die Assimilationstheorie, besonders für die chemischen Hypothesen geworden ist, soll später ausgeführt werden. Zunächst musste sich dieser WARBURGsche Gedanke im Experiment beweisen. Dies gelingt

WARBURG bei der Bestimmung der spezifischen photochemischen Wirkung der Spektralbezirke des Sonnenlichts. Nehmen wir die spezifisch photochemische Wirkung und erniedrigen dieselbe durch Verminderung der Lichtintensität soweit, dass eine Temperaturschwankung keinen entsprechenden Einfluss mehr hat, so arbeiten wir in einem auf der Figur 4 eingezeichneten $\gamma\phi$ -Wert. Die spezifischen Werte der einzelnen Spektralbezirke, müssen uns daher die reine spezifisch photochemische Wirkung der einzelnen Spektralbezirke liefern. Die Schwierigkeit, mit welcher die älteren Versuche über die Wirkung der Spektralbezirke verbunden waren, zeigt sich äusserlich an den verschieden lautenden Untersuchungsergebnissen. Besonders DRAPER, PFEFFER und ENGELMANN hatten sich bereits mit dieser Frage eingehend beschäftigt. DRAPER berechnet die spezifisch photochemische Wirkung der einzelnen Spektralbezirke an der Sauerstoffentwicklung. Er fand:

Sauerstoffentwicklung.

im intensiven Rot und Rot	-
im Rot und Orange	25
im Gelb und Grün	44
im Grün und Blau	4
im Blau	1
im Indigo	0
im Violett	0.

PFEFFER mass die spezifische Wirkung der einzelnen Spektralbezirke an der relativen Menge der zersetzenen Kohlensäure, bezogen auf die Einheit der Zeit und Blattmenge:

Kohlensäurezersetzung.

im Rot und Orange	32
im Gelb	46
im Grün	15
im Blau, Indigo und Violett	7,6.

ENGELMANN arbeitete mit seiner bekannten Bakterienmethode und mass die relativen Werte der spezifischen Wirkung im Gebiete der einzelnen FRAUENHOFERschen Linien durch die Menge der angehäuften Bakterien.

Alle diese älteren Versuche müssen als unrichtig erkannt werden. Sie besitzen gemeinsam den Fehler, dass sie von der Temperatur beeinflusst wurden, weil sie, um im Sinne der WARBURGSchen Interpretation zu sprechen, nicht in einem $\gamma\phi$ -Gebiet ausgeführt wurden. Denselben Fehler besitzen auch die früheren Ausführungen von BROWN und ESCOMBE, welche WEIGERT (32) seiner Berechnung zugrunde gelegt hat, die zur Bestimmung der spezifischen Wirkung der einzelnen Spektralbezirke dienen sollten. BROWN und ESCOMBE bestimmten die gewonnene chemische Energie im Verhältnis zur Energie der auffallenden Sonnenstrahlen. Sie bestrahlten grüne Blätter mit unzerlegtem Sonnenlicht und bestimmten die Verbrennungsenergie der entstandenen Kohlenhydrate und die eingestrahlte Energie des Sonnenlichts in Kalorien. Hierbei fanden sie, dass die eingestrahlte Sonnenenergie mit 4,1 % in chemische Energie verwandelt werde. Der Rest der Sonnenenergie, welche durch die Blätter hindurch gegangen war und daher für die Assimilation nicht in Frage kam, betrug 25%. Somit erhöhte sich ihre spezifisch photochemische Wirkung auf 6 %.

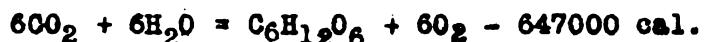
Hatte BROWN und ESCOMBE die
gewonnene chemische Energie = 4,1
 Energie der auffallenden Sonnenstrahlen
 gemessen, so wollte WEIGERT unter Zugrundelegung dieses Resultats die
gewonnene chemische Energie
 Energie der eingestrahlten Sonnenenergie

messen. Da nach seiner Meinung ausserdem Energie durch Wärmeabsorption der farblosen Blattpigmente verbraucht werden musste, so bestimmte er die Intensität des Sonnenlichts auf der Hinterseite weisser und grüner Blätter (Albinoblätter von *Acer negundo*) und fand die absorbierte Sonnenenergie mit 4,2 %.

Hieraus berechnete er $\frac{4,1}{4,2} \cdot 100 = 98$.

98 % der eingestrahlten Sonnenenergie müssten daher nach WEIGERTS Berechnung in photochemische verwandelt werden. Hier greift die WARBURGSche Überlegung ein und beweist deutlich, welchem Fehler die älteren Forscher wie auch in diesem Falle WEIGERT zum Opfer gefallen sind. Sie haben die Temperaturwirkung zugunsten der photochemischen gerechnet. BROWN und ESCOMBE nämlich bemerken ausdrücklich bei ihrer Arbeit, dass sie mit $1/12$ Sonnenenergie gearbeitet haben und dass sich bereits hier schon der Einfluss der Lichtintensität auf die photochemische Wirkung bemerkbar mache. WARBURG bezeichnet diesen Intensitätsgrad mit $i = 16$ in der Figur 3. Da nach seinen Erfahrungen die spezifisch-photochemische Wirkung sich im unteren Gebiet um das Dreifache erhöht, so kann das WEIGERTsche Resultat unmöglich als richtig anzusehen sein.

In den neuesten Arbeiten hat WARBURG seine Erfolge nicht allein dadurch erzielt, dass er im richtiger Erkenntnis im φ_0 -Gebiet arbeitete, in welchem nach den obigen Ausführungen das Licht allein den begrenzenden Faktor darstelle, sondern dass er gleichzeitig auch mit guten physikalischen Messungsmethoden an die Arbeit ging. Die Menge der zersetzen Kohlensäure mass er manometrisch, die eingestrahlte Energie bolometrisch. Zur genauen Orientierung, ob der Versuch im φ_0 -Gebiet vor sich geho, variierte er die Lichtintensität. Die Manometerausschläge müssen dann proportional den Intensitätsveränderungen sein. Den Kalorieberechnungen legte er die Energiegleichung der Kohlensäureassimilation zugrunde:



In folgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse veranschaulicht:

φ_0 cmn CO ₂ cal	φ_0 Mole CO ₂ cal	φ_0 cal.100 cal	Absorptionskoeffizient einer methyl-alkoholischen Lösung der Chlorella- Pigmente.
Rot 610-690 Schwerpunkt etwa 660 $\mu\mu$	117	$5,3 \times 10^{-6}$	59
Gelb 578 $\mu\mu$	106	$4,3 \times 10^{-6}$	54
Grün 546 $\mu\mu$	(88)	$4,0 \times 10^{-6}$	(44)
Blau 436 $\mu\mu$	67	$3,0 \times 10^{-6}$	34

Die Tabelle zeigt, dass im Rot bei etwa 660 die spezifisch-photochemische Wirkung am grössten ist. Sie zeigt ferner, dass eine ständige Abnahme nach Blau hin erfolgt. Wichtig ist zum Vergleich die Übersicht über die Absorptionskoeffizienten der methyl-alkoholischen Lösung von Chlorella (Fig. 5).

URSPRUNG (33), der ebenfalls bei seinen Versuchsergebnissen einen Vergleich zwischen spezifisch-photochemischer Wirkung und Absorbierbarkeit der einzelnen Spektralbezirke aufstellen konnte, veranschaulicht uns dieses Verhältnis in ähnlicher Weise (siehe Figur 6).

In der Figur bedeutet die schwarze Linie die relativen Werte für die spezifisch-photochemische Wirkung, die punktierte Linie die absorbierte Strahlung.

Fig. 5

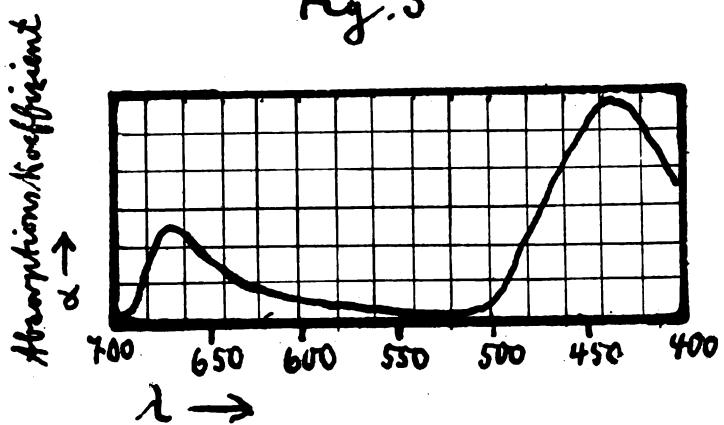
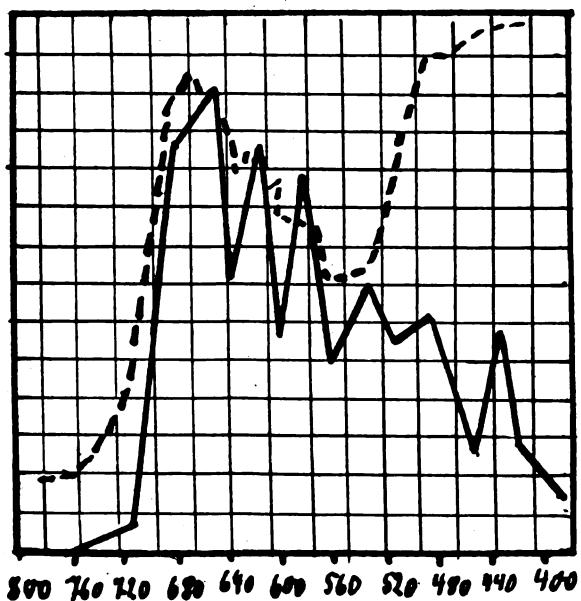


Fig. 6



→ $\lambda \mu\mu$
 — Stärkebildung bei gleicher Lichtintensität
 - - - absorbierte Strahlung.

Beachtenswert ist es, dass diese Versuche fast alle mit submersen Wasserpflanzen ausgeführt worden sind. URSPRUNG (34) hat ferner *Phaseolus*-Arten unter demselben Gesichtspunkt untersucht und ist auf eine bemerkenswerte Tatsache gestossen. Legt man die Energieverteilung, wie sie im Normalspektrum tatsächlich vorhanden ist, den von URSPRUNG früher angegebenen Absorptionskurven des von der Pflanze tatsächlichen absorbierten Lichtes zugrunde, so ergeben sich Kurven, die für

spaltöffnungsfreie Organismen mit den von anderen Forschern gefundenen Werten im langwelligen Teil des Spektrums übereinstimmen. Bei den *Phaseolus*-Arten dagegen hat URSPRUNG ein Maximum im blauen Teil nicht mehr gefunden.

Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass die submersen Wasserpflanzen das Sonnenlicht besser auszunützen imstande sind, als die Landpflanzen, da für Wasser die Absorptionsfähigkeit für die kurzwelligen Strahlen grösser ist als für die längeren. Das Prinzip des kleinsten Zwanges in der Natur tritt auch hier deutlich zu Tage.

Einen Beweis für die Exaktheit seiner Versuche bringt WARBURG dadurch, dass er nach der PLANK-EINSTEINSchen Lichtquantentheorie berechnet, wieviel Energiequanten pro Molekül Kohlensäure in den einzelnen Spektralbezirken verbraucht werden. Die Zahl pro Molekül Kohlensäure verbrauchter Quanten soll stets gleich sein und unabhängig von der Energie der Quanten.

Verbrauchte Quanten pro Molekül Kohlensäure

bezogen auf die Mittelwerte und Höchstwerte
der CO_2 -Zersetzung im $\text{f} \text{O}_2$ -Gebiet.

Rot 660	4,4	4,1
Gelb 578	4,3	3,8
Blau 436	5,1	4,7

Abgesehen von unvermeidlichen geringen Fehlerquellen scheint nach WARBURGS Ansicht der geringe Überschuss an Energiequanten im Blau auf eine wahrscheinlich gleichzeitige Absorption der Begleitpigmente Xantophyll und Carotin zurückzuführen zu sein. Noch besser gelingt WARBURG der quantentheoretische Beweis indirekt und ausserhalb der lebenden Zelle. Er benutzt dazu die Fähigkeit des Chlorophylls und des Hämatochromins, Sauerstoff zu übertragen nach einer Methode von GAFFRON:

λ	übertragener Sauerstoff com absorb. Strahlungsenergie	Zahl der übertragenen O_2 Moleküle cal	Zahl der absorb. Quanten.
Sauerstoffübertragung durch Chlorophyll	gelb 578 $\mu\mu$	332	0,74
	blau 436 $\mu\mu$	256	0,75
Sauerstoffübertragung durch Hämatochromin.	grün 546 $\mu\mu$	338	0,79
	blau 436 $\mu\mu$	276	0,81

Diese Versuche ausserhalb der lebenden Zelle, aus welchen erschen werden kann, dass die photochemische Wirkung des Chlorophylls proportional ist der Menge der absorbierten Lichtquanten, lässt die quantentheoretische Behandlung des Assimulationsprozesses für berechtigt erscheinen.

DIE ARBEITSTEILUNG DER PHOTOCHEMISCHEN UND DER BLAKMAN'SCHEN REAKTION.

Das vorige Kapitel hatte uns gezeigt, dass wir in der Lage sind die spezifisch photochemische Wirkung des Lichtes unabhängig von der Temperaturwirkung exakt zu bestimmen. Diese erfolgreiche Arbeitsmethode, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass wir einmal bei niedrigster Lichtintensität, nämlich im $\text{f} \text{O}_2$ -Gebiet, ein ander-

Mal in einem Gebiet höchster Lichtintensität arbeiten, wo

$$\frac{dv}{di} = \frac{dv'}{di} \text{ ist,}$$

veranlasste WARBURG, diese Methode auf den chemischen Reaktionsmechanismus der Assimilation anzuwenden. Zunächst galt es für ihn beide Reaktionen, die photochemische und die BLACKMANsche Reaktion charakterisieren zu können. Die chemischen Reaktionen haben meist die Eigentümlichkeiten, dass sie durch Katalysatoren in positivem oder negativem Sinne beeinflusst werden können. Die Möglichkeit, beide Reaktionen in ihrem Verhalten gegen Narkotika charakterisieren zu können, gelang nicht, da die photochemische und die BLACKMANsche Reaktion in gleicher Weise von Narkotika gehemmt werden. Bekanntlich beeinflussen die Narkotika die Atmung nur sehr wenig, obwohl auch die Atmung ein chemischer Prozess ist. Die Wirkung der Narkotika beruht darauf, dass sie imstande sind, auf die chemisch reagierenden Stoffe eine Oberflächenwirkung auszuüben. Reaktionen, welche sich daher in echten Lösungen abspielen, werden von Narkotika nicht gehemmt. Colloide dagegen, welche eine grosse Oberfläche besitzen, werden von der narkotisierenden Wirkung in entsprechender Weise beeinflusst. Wir nehmen daher an, dass auch die vitalen Stoffe in der lebenden Zelle sich in kolloidalem Zustand befinden und sich die Lebensvorgänge innerhalb der Zelle an festen Oberflächen abspielen. Im Einklang mit dieser Annahme steht die Beobachtung, dass die Assimilation durch Zugabe entsprechend indifferenter Stoffe in den Zellraum unterbrochen wird. Die Zelle gibt die eingestrahlte Lichtintensität als Wärme wieder ab.

Unter Zugrundelegung dieser Überlegungen geht daher folgender Schluss hervor: Die photochemische und die BLACKMANsche Reaktion werden beide durch Narkotika gehemmt. Einen Unterschied können wir in dieser Hinsicht bei beiden Reaktionen nicht machen. Arbeiten wir in einem $\Phi = 0$ -Gebiet, so beeinflussen wir nur die photochemische Reaktion, im Gebiet erhöhter Strahlung würden wir es lediglich nur mit der BLACKMANschen Reaktion zu tun haben.

WARBURG gelang es nun, in der Blausäure einen Katalysator zu finden, welcher die BLACKMANsche Reaktion schwächt, dagegen die photochemische Reaktion unbeeinflusst lässt. Zum Versuch nehmen wir eine *Chlorella*-Suspension und teilen dieselbe in zwei Teile. Eine von diesen versetzen wir mit Blausäure. Bestrahlen wir beide Lösungen im $\Phi = 0$ -Gebiet der Lichtintensität, so sehen wir, dass die Assimilation im $\Phi = 0$ -Gebiet unvermindert vor sich geht, die photochemische Reaktion also nicht durch die Blausäure gehindert wird. Im höheren Gebiet wirkt sich die Hemmung des Assimilationsvorganges entsprechend der Menge Blausäure aus:

Bei einer Blausäurekonzentration von

$$0,5 \times 10^{-5} \text{ Molen/Liter} : 20 \%$$

Bei einer Blausäurekonzentration von

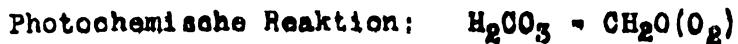
$$1,0 \times 10^{-4} \text{ Molen/Liter} : 55 \%$$

Bei einer Blausäurekonzentration von

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ Molen/Liter} : 95 \%$$

Blausäure wirkt bekanntlich giftig auf Schwermetallkatalysen. Wir können daher annehmen, dass der Verlauf der BLACKMANschen Reaktion ebenfalls durch eine Schwermetallkatalyse begünstigt wird. NEGELEIN, ein Mitarbeiter WARBURGS, hatte bereits ähnliche Hemmungen von Schwermetallkatalysen durch Zusatz von Schwefelwasserstoff quantitativ bestimmt. Blausäure und Schwefelwasserstoff zeigen daher in dieser Beziehung gleiches Verhalten. Es liegt daher zunächst nahe zu untersuchen, in welchem Grade die Wirkung dieser Schwermetallkatalyse der photochemischen oder der BLACKMANschen Reaktion zukommen könnte und ob wir ein Mittel dadurch in der Hand haben, die photochemische und die BLACKMANsche Reaktion unterschiedlich charakterisieren zu können. Ein Erfolg in dieser Hinsicht könnte uns einen Einblick in

die Arbeitsteilung beider Faktoren des Lichtes und der Temperatur bringen. Aus diesem Grunde legt WARBURG seinen weiteren Versuchen ein Grundschema der Kohlenstoffsassimilation zugrunde, welches der WILLSTÄTTERschen Auffassung entspricht. WILLSTÄTTER hält die photochemische Reaktion für die vorbereitende, die BLACKMANsche Reaktion für die fertigende Reaktion.

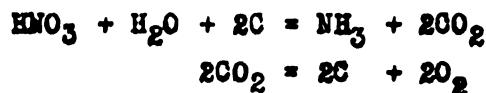


Dieser Formulierung liegt selbstverständlich nur der Charakter eines Schemas zugrunde. Sie sagt nur aus, dass das photochemische Primärprodukt in einer labileren Form dargestellt wird und welches für die chemische Reduktion zugänglich ist.

Die WARBURGschen Versuche führten dabei zufällig auf das Gebiet der Nitratassimilation. Er formuliert die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak über elementaren Kohlenstoff. Derartige Formulierung kann wohl nur schematisch gedacht sein, da reiner elementarer Kohlenstoff im lebenden Organismus nicht zu finden ist. Die Bilanzgleichung der Nitratassimilation

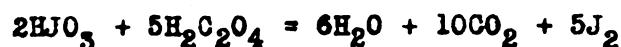


verläuft stufenweise über die Kohlenstoffsäure. Lassen wir daher die Nitratassimilation einmal bei Belichtung, ein anderes Mal im Dunkeln vor sich gehen, so gelangen wir das erste Mal zur Bilanzgleichung, das zweite Mal bleibt die Reaktion bei der intermediär gebildeten Kohlenstoffsäure stehen. Folgendes Schema veranschaulicht beide Versuche:



Geringe Mengen Kohlenstoff sind somit für die Nitratassimilation erforderlich. Die Regeneration des elementaren Kohlenstoffs geschieht durch den Zerfall der Kohlenstoffsäure.

Der erste Teil der Gleichung, die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak findet bereits im Dunkeln statt. Sie ist ebenfalls eine Temperaturreaktion nach Art der BLACKMANschen Reaktion. Versuche zeigen nämlich, dass auch sie durch $n/10000$ Blausäure und $n/10000$ Schwefelwasserstoff verhindert wird. Erst bei Bestrahlung wird die zweite Etappe die Zersetzung der Kohlenstoffsäure bewirken, wobei sich Sauerstoff abscheidet. Als ähnlicher Reduktionsvorgang kann die Reduktion der Jodsäure durch Oxalsäure angeführt werden, die ebenfalls unter Beisein von Eisen als Katalysator vor sich geht und durch Blausäure in gleicher Weise wie die Assimilationsgeschwindigkeit in der lebenden Zelle gehemmt wird.



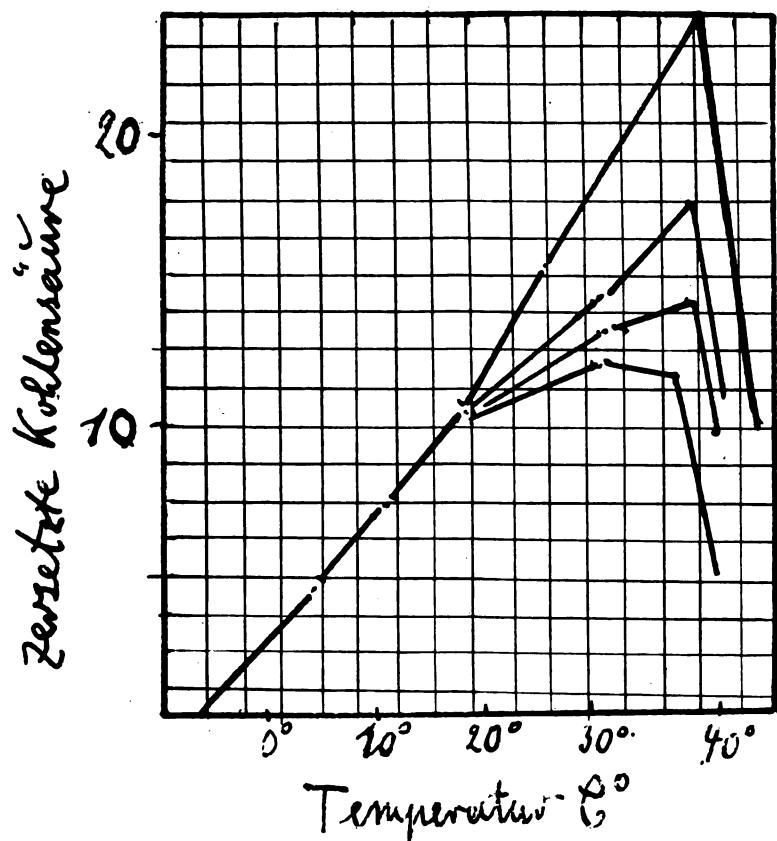
Wir müssen bedenken, dass die Nitratassimilation ein Vorgang ist, der dann eintritt, wenn zuckerähnliche Stoffe vorhanden sind. In den Wurzeln handelt es sich nur um vorgebildete, in den Blättern dagegen um durch die Assimilation entstandene. Die Lichtwirkung wäre somit nicht direkt, sondern indirekt.

Die WILLSTÄTTERsche Theorie, dass das Primärprodukt der Kohlenstoffsäure eine peroxydische Form sei, welche in der lebenden Zelle zum freiwilligen Zerfall befähigt wäre,

veranlasste WARBURG in eine *Chlorella* - Suspension eine n/300 Wasserstoffperoxyd-lösung zu geben und den Zerfall in Wasser + Sauerstoff zu beobachten. Im Dunkeln wie bei Bestrahlung schieden sich gleiche Mengen Sauerstoff ab. Bei Variationen der Temperatur zeigte es sich, dass zwischen 10 und 30° die Sauerstoffabspaltung eine lineare Funktion der Temperatur ist, ähnlich wie die physiologischen Versuche MATTHAEYS gezeigt hatten, bei welchen die Temperaturwirkungen zwischen 10 und 37° den Charakter einer linearen Funktion trugen.

Da aber die katalytische Wirkung durch verschiedene Stoffe (Fermente, Kolloide etc.) hervorgerufen wird, so muss man doch etwas vorsichtiger sein bei der Auslegung dieser Versuche für die Assimilation, zumal die persauren Körper eine grössere Beständigkeit zu besitzen pflegen als das Wasserstoffperoxyd.

Fig. 7.



Figur 7 veranschaulicht uns noch einmal die MATTHAEYSchen Kurven, bei welchen die Assimilationsgeschwindigkeit durch die Menge der zerlegten Kohlensäure gemessen wurde. Figur 8 zeigt die ideale Linie zwischen 10 und 30° (a), während (b) die gefundene darstellt. (c) zeigt die Wasserstoffperoxydabspaltung in der lebenden Zelle von *Chlorella*.

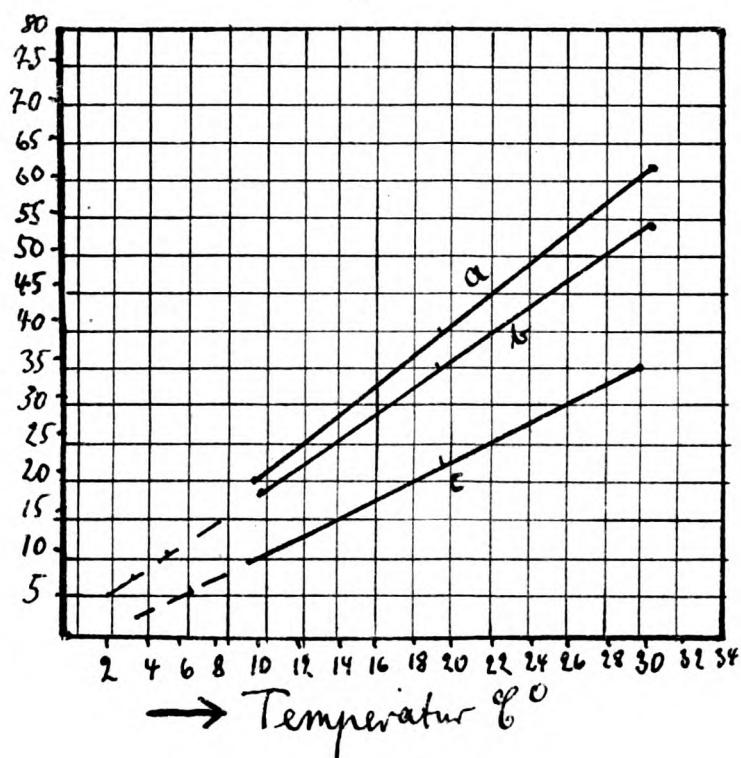
Der Zerfall des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff innerhalb der lebenden Zelle kann ebenfalls durch Blausäure verhindert werden. Bei verschiedenen Blausäurekonzentrationen treten entsprechende Hemmungen wie folgt auf, welche deutliche Ähnlichkeit mit der oben erwähnten Hemmung des Assimilationsvorganges besitzen.

Bei einer Blausäurekonzentration von

$$0,5 \times 10^{-5} \text{ Molen/Liter} : 32 \%$$

→ Geschwindigkeit der Blackman'schen
Reaktion bezw. der H_2O_2 -Spaltung.

Fig. 8.



Bei einer Blausäurekonzentration von

$1,0 \times 10^{-4}$ Molen/Liter : 33 %

Bei einer Blausäurekonzentration von

$1,0 \times 10^{-3}$ Molen/Liter : 93 %

Auch Narkotika verhindern den Zerfall von Wasserstoffperoxyd, ähnlich wie bei erhöhter Konzentration die Atmung und die BLACKMANsche Reaktion gehemmt werden:

Narkotikum.	Hemmung der Atmung um 50 % Millimole Liter.	Hemmung der Blackman'schen Reaktion um 50 % Millimole Liter.	Hemmung der H_2O_2 Zersetzung um 50 % Millimole-Liter.
Methylurethan	1200	660	440
Aethylurethan	780	225	135
Propylurethan	100	73	80
Butylurethan (iso)	43	26	27
Amylurethan (iso)	32	12	9
Phenylurethan	6	0,5	weniger als 1,5

Die Entstehung der Atmungsfermente ist eben ein vitaler Vorgang.

Die Ausführungen WARBURGS zeigen uns also deutlich, dass den beiden Faktoren der Lichtenergie und der Temperatur eine deutliche Arbeitsteilung zukommt. Das Licht übernimmt die vorbereitende Reaktion und bildet in diesem Sinne das auslösende Moment. Die Temperatur wirkt auf den Reaktionsmechanismus nur treibend ein.

Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie finden wir auch bei NOACK, welcher ein Gemisch von Eosin und Natriumsulfit bei hoher Lichtenergie mit Hell- und Dunkelperioden von 1 : 200 Sekunden bestrahlte und dieselben Werte wie bei einer kontinuierlichen Belichtung erhielt. Auch RICHTER (35) hatte, was besonders erwähnenswert ist, bereits vor einer Reihe von Jahren (1914) dieselbe Beobachtung bei intermittierendem Lichte bei der assimilierenden Pflanze gemacht. Das Primärprodukt ist eben bei hoher Lichtenergie in so hohem Überschuss vorhanden, dass die zweite Phase, die fortschreitende Reaktion, auch bei intermittierendem Licht mit derselben Geschwindigkeit verlaufen kann. Dabei müssen wir bedenken, dass es bei zwei Reaktionspaaren zu dem gleichen Verhalten kommen kann, wenn je zwei Partner sich gleich verhalten.

Nehmen wir also die Arbeitsteilung des Lichtes und der Temperatur nach den vorliegenden Versuchen in diesem Sinne an, so muss die Arbeitsteilung im Gebiete hoher Lichtenergie wie im Gebiete der niedrigen Lichtenergie für beide Faktoren die gleiche Giltigkeit haben. Der quantitative Verlauf wird nur durch die Intensität der jeweils begrenzenden Faktoren bestimmt. Dem aufmerksamen Leser der WARBURGSchen Arbeit dürfte daher ein scheinbarer Widerspruch in den Versuchsergebnissen nicht entgangen sein. WARBURG führt bei der Hemmung der BLACKMANschen Reaktion durch Blausäure wörtlich aus (36): "Um dies zu zeigen, teilen wir eine Chlorella-Suspension in zwei Teile und fügen zu dem einen Teil Blausäure. Bestrahlen wir stark, so finden wir in Blausäure die Kohlensäurezerersetzung gehemmt, bestrahlen wir schwach, so finden wir in Blausäure die Kohlensäurezerersetzung normal und ungehemmt." Wenn dem Licht und der Temperatur eine spezifische Wirkung zukommt, dann wäre anzunehmen, dass auch bei niedriger Lichtintensität der zweite Teil des Assimilationsprozesses und damit die ganze Assimilation durch Blausäure genau so wie bei hoher Lichtintensität gehemmt wird.

Eine Erklärung dieses Widerspruchs können wir eben nur in der Akzeptortheorie WILLSTÄTTERS finden. Das von der Kohlensäure abgeleitete primäre Peroxydprodukt ist darauf angewiesen, sich an das zentral gelagerte Magnesium-Atom des Chlorophylls anzulagern, welchem hierzu die Fähigkeit zur Bildung von Nebenvalenzen zukommen muss. Die Blausäure verhindert die Assimilation nur dadurch, weil sie ebenfalls in der Lage ist die Nebenvalenzen des Magnesiums durch Anlagerung zu besetzen. In demselben Sinne ist sie befähigt die Schwermetallkatalyse durch Eisen negativ zu beeinflussen, da, wie bekannt, das Eisen in hohem Masse gerade gegen Blausäure Nebenvalenzen bildet.

ÜBER EIN NEUES THEOREM.

Wir haben in den obigen Ausführungen die modernen Gedankengänge über die Kohlensäureassimilation an uns vorbeiziehen lassen.

Verfolgt man das Ganze historisch, so fällt die langsame, schrittweise Entwicklung auf. Es setzen sich immer neue Theorien an die Stelle der alten und auch von ihnen bleibt im Laufe der Zeiten immer nur ein Teilstück lebendig.

Wenn man das alles an sich vorbeiziehen lässt, könnte man den Mut verlieren ein neues Theorem hinzuzufügen. Betrachtet man aber die Entwicklung genau, so muss man doch zugeben, wie sehr eine Theorie zu neuen Forschungen anregen kann.

Im Rahmen der obigen Ausführungen möchte ich noch nachstehende Anregungen hinzufügen, welche von Herrn Privatdozent Dr. H. ZIEGENSPECK - Königsberg ausgehen und welche er mir zur näheren Ausführung an dieser Stelle freundlichst überlassen hat. Diese nachstehenden Anregungen sollen auch nichts weiter sein als eine Arbeitshypothese, als eine Erklärungsmöglichkeit, die erst im Feuer der Forschung sich bewähren soll.

Wer die Assimilation nicht nur als Teilstück, sondern als Ganzes verstehen will, muss mit der Fluoreszenz beginnen.

Die Fluoreszenz tritt ein, wenn ein Elektron aus seinem Verbande gerissen wird und wieder in denselben zurückkehrt. Die Lichtstrahlen, welche es aus dem Verbande gerissen haben, liegen für jeden Fluoreszenten in einem bestimmten Bereich von Wellenlängen.

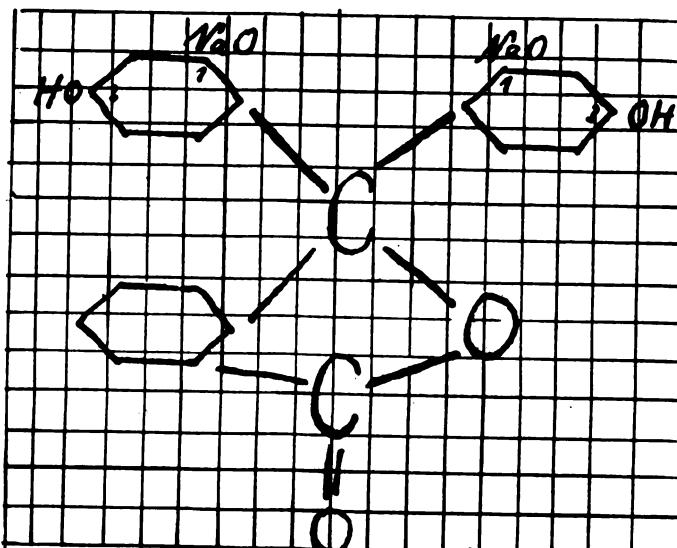
Sobald die Energie wieder als Licht emittiert wird, ist ihre chemische Wirkung vorbei. In Wärme umgewandelt wird sie wohl einen chemischen Prozess begünstigen können, aber eine Aktivierung von Sauerstoff wird sie kaum noch bewirken. Wir fragen uns, in welchem Falle die Energie die Spaltung des Sauerstoffs oder eines anderen Körpers bewirken kann. Das kann nur solange geschehen als das Elektron noch aus dem Verbande des Atoms herausgerissen ist. Solche Elektronen ähneln in ihrer Wirkung den β -Strahlen, von denen wir die starke chemische Wirkung kennen.

Es wäre folgender Versuch von Wichtigkeit: Zwei Gläser würden mit Chlorophyll-Lösungen gefüllt und das eine an der Luft belassen, das andere von der Luft abgeschlossen. Wenn man beide belichtet, so muss das Fluoreszenzlicht des mit der Luft verbundenen schwächer sein als des nicht mit Sauerstoff beladenen. Leider waren wir nicht in der Lage, die nötigen Apparate zu besitzen, um dieses für die Klärung des photodynamischen Effektes so wichtige Experiment durchzuführen.

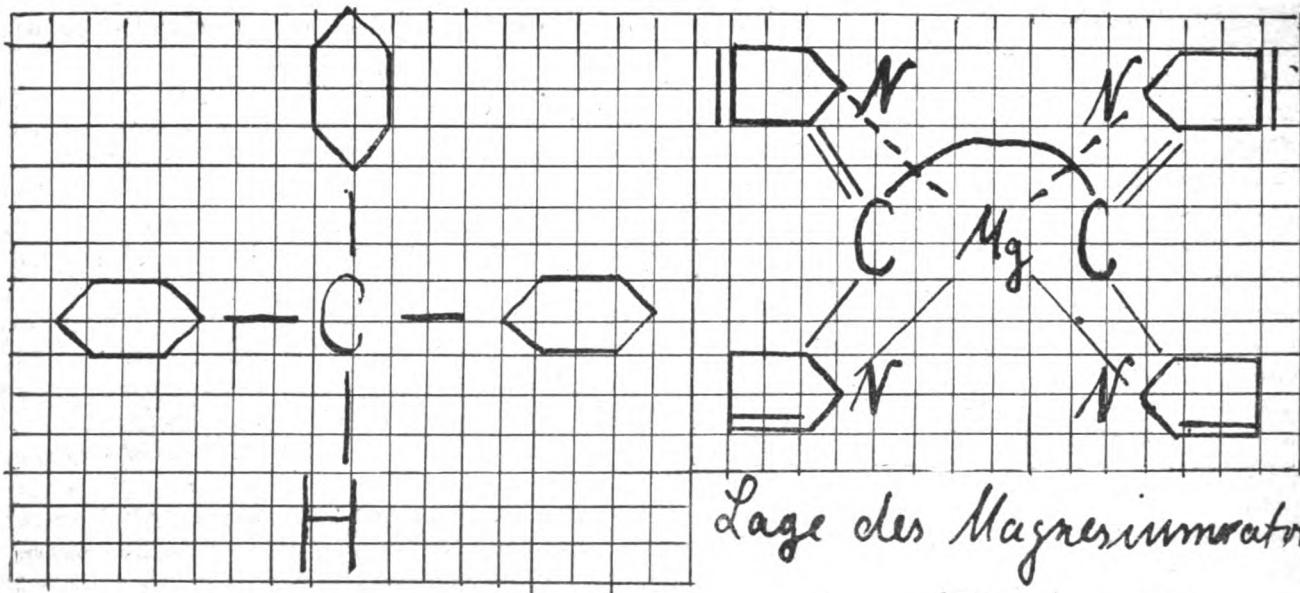
Es muss ein Teil der Energie auf die chemische Aktivierung verloren gehen, das Fluoreszenzlicht muss schwächer sein, wenn Sauerstoff aktiviert wird.

Betrachten wir die chemische Struktur des Chlorophylls und auch anderer Fluoreszenten, deren Struktur wir näher kennen, also etwa die des Eosins, Fluoresceins, der Triphenylmethanfarbstoffe etc., so sehen wir immer eine Atom von nicht allzu grosser Ausmasse der positiven Materie in der Wirkungssphäre eines grossen Atomkomplexes wie aufgespannt.

Nachstehende Formelbeispiele seien aufgezeichnet:



Formalifche Struktur des Eosins in Fluorescein



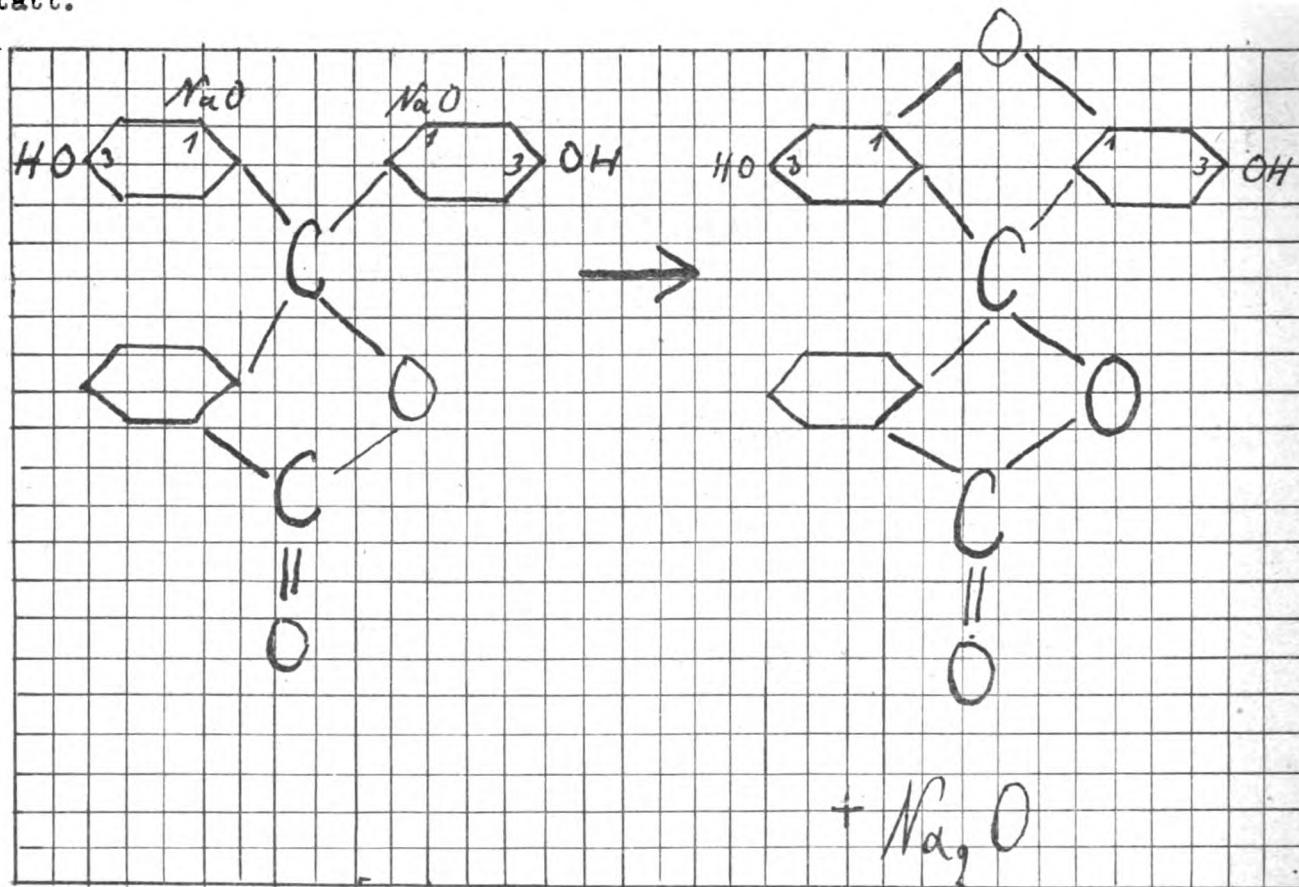
Lage des Magnesiumatoms

im Chlorophyll.

Triphenylmethan.

Wenn dieser Gedankengang richtig ist, dann muss der Ersatz des leichten Atomes durch ein schweres Atom mit mehr positiver Masse die Fluoreszenz aufheben. Das ist beim Chlorophyll der Fall. Sobald Kupfer an die Stelle des Magnesiums tritt, ist die Fluoreszenz zu Ende.

Bei Fluoreszein und seinen Abkömmlingen geht die Fluoreszenz nur solange als Salze vorliegen. Sobald die Lösung angesäuert wird findet kein Fluoreszieren mehr statt.



Wir sehen also beim Eosin ein C-Atom in einer starken Spannung als Salz. Sobald der Ringschluss kommt, ist die Spannung zu Ende und ebenso die Fluoreszenz aufgehoben.

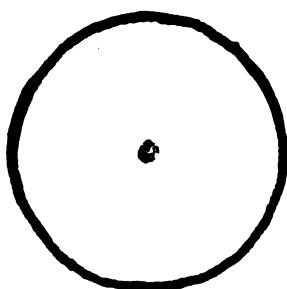
Auch bei den anorganischen Fluoreszenten liegen geringe Mengen von Schwermetallsalzen in anderen Körpern darinnen. Auch hier mag die Ablenkung der Elektronen der Grund für die Fluoreszenz sein. Zum Beispiel tritt bei den Sulfiden die Fluoreszenz auf, wenn sich Schwefel an ein Metall mit niedrigem Atomgewicht vereinigt wie beim Calciumsulfid. Reines Calciumsulfid fluoresziert bekanntlich nicht, die Fluoreszenz wird nur bei verunreinigtem Calciumsulfid beobachtet (37). Dieser Umstand erklärt sich ganz im Sinne obiger Ausführungen, da die Sulfide bekanntlich sehr zur Bildung von Nebenvalenzen befähigt sind, welche leicht durch die Verunreinigung abgesättigt werden können.

Diese Ansicht bedarf natürlich noch einer weiteren Stützung; es soll nicht die Aufgabe dieser Abhandlung sein, dieselbe zu erbringen. Wir wollen nur eine Denkmöglichkeit entwickeln.

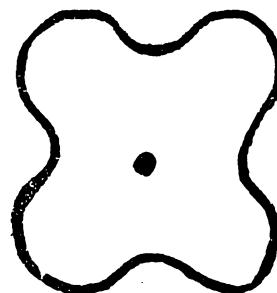
Wenn wir uns das Atom nach dem BOHRschen Atommodell als einen mehr oder minder grossen positiven Kern vorstellen, welcher von Elektronen umkreist wird, so werden uns solche Ablenkungen und Spannungen vielleicht etwas erklärlicher.

Wie alles, so muss die Gegenwart von Massen, welche an dem Atom hängen, die Elektronen in ihrer Bahn von der Bahn des Kugelschnittes ablenken. Es müssen Störungen auftreten.

Wir könnten uns das etwa folgendermassen bildlich vorstellen, wobei wir nur ein Elektron und eine Masse annehmen:



normal kreisendes
Elektron



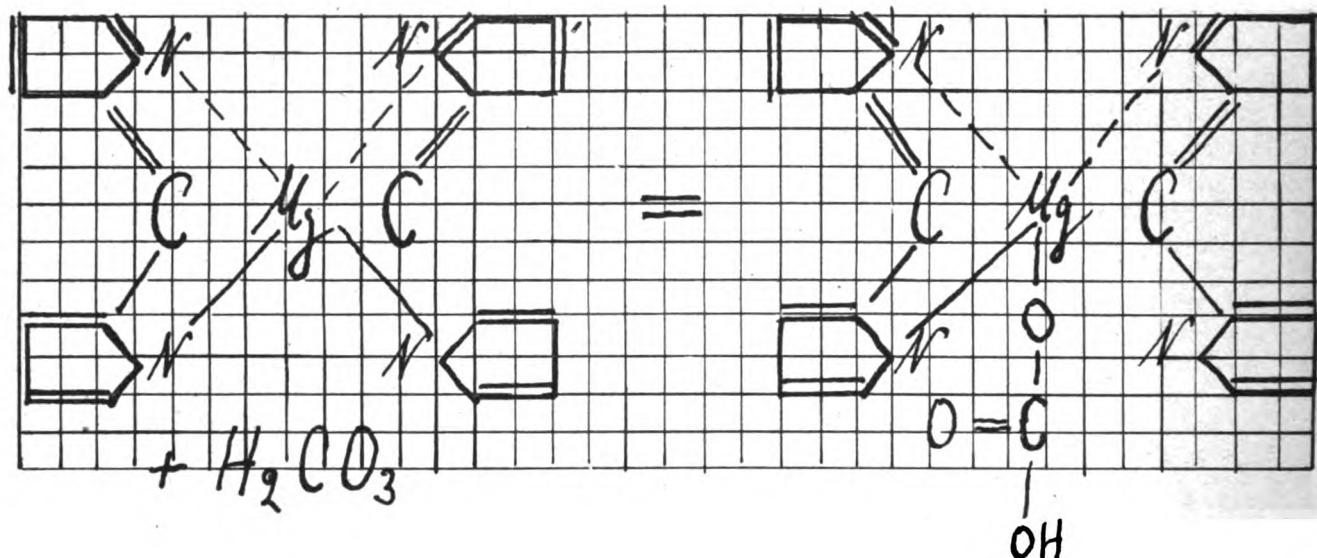
Fluoreszenz bewirkendes
Kreisendes Elektron

Es ist verständlich, dass eine grosse Masse, welche an einem kleinen Atom hängt, eine bedeutend stärkere Ablenkung zur Folge haben muss als wenn sie an einem Atom mit grosser Masse hängt. So erklären wir das Nichtfluoreszieren des Kupferchlorophylls im Gegensatz zum Magnesiumchlorophyll. Es wird klar, wenn man sich hypothetisch auf die Basis dieser Vorstellung stellt, - als etwas anderes können wir dies nicht hinstellen! -, dass ein Elektron einer Lichtschwingung in die Sphäre des kreisenden Elektrons gebracht, eine Ablenkung desselben herbeizuführen imstande ist. Diese wird dann am grössten sein, wenn beide Schwingungen sich verstärken. Dadurch ist die bestimmte Wellenlänge des die Fluoreszenz erregenden Lichtes verständlich. Ebenso muss eine bestimmte Beziehung zwischen dem Fluoreszenzlicht und der Art der Ablenkung der Elektronen des fluoreszierenden Körpers bestehen.

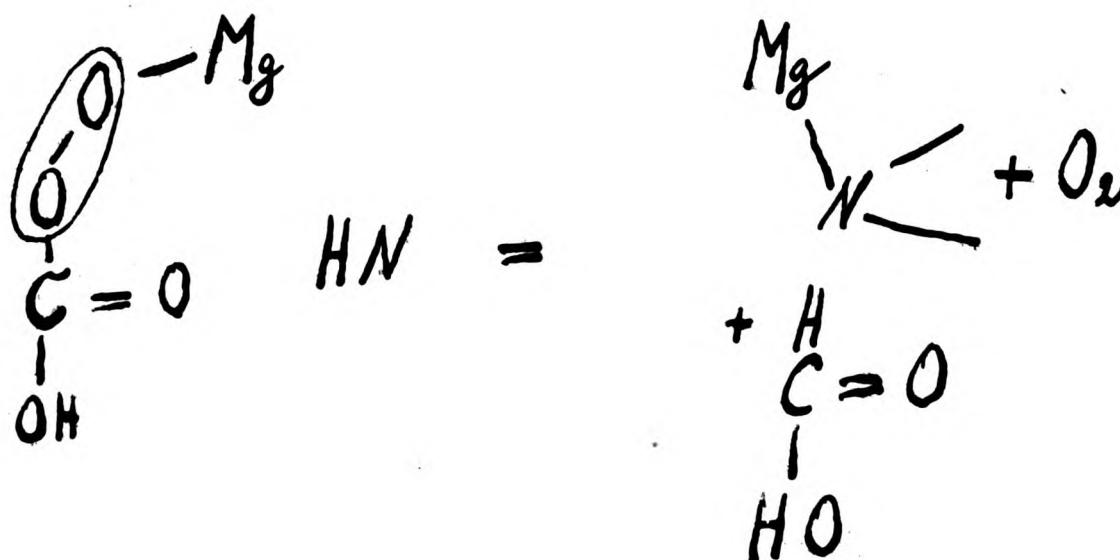
Ebenso wie die Atome durch Hauptvalenzen gespannt werden, ist dasselbe natürlich durch Nebenvalenzen und Gitterkräfte möglich.

Unbeschadet ob diese Gedankengänge richtig oder falsch sind, kann man den chemischen Teil der Assimilation wie folgt entwickeln, wobei wir nur soviel als bewiesen annehmen wollen, dass das Magnesium in der Chlorophyllstruktur ein wesentliches Moment der Fluoreszenz ist.

Die Platzbesetzung macht eine Bindung der reagierenden Substanzen nötig. In gleichem Sinne spricht auch das Verhalten bei intermittierender Beleuchtung. Die Verhinderung der Assimilation durch Körper mit starker Nebenvalenzkraft wie HCN, spricht auch dafür, dass irgend eine Bindung der Kohlensäure an das Magnesium des Chlorophylls stattgefunden haben muss. Mit der Bindung gewinnen wir aber eine ganz andere Verknüpfung der Kohlensäure mit dem den photodynamischen Effekt hervorruhenden Atome. Mit WILLSTÄTTER stellen wir uns etwa die Bindung folgendermassen vor

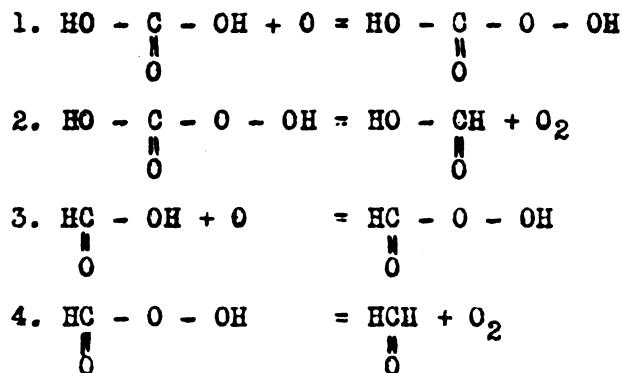


Wäre nun ein Sauerstoffatom aktiviert, so wird die Möglichkeit sehr gross sein, dass es an die Kohlensäure gelangt. Diese spaltet nun sehr leicht den Sauerstoff wieder ab und die Bindung mit dem Chlorophyll wird gelöst.



Die Ameisensäure dreht sich nun und der Prozess wiederholt sich analog. Es bildet sich Formaldehyd, welcher kaum Nebenvalenzen auf Magnesium ausübt.

Wollen wir also den Prozess unabhängig vom Chlorophyll formulieren, so können wir wie folgt schreiben:



Es liegt nahe, bei der Spaltung der Peroxysäuren eine fermentartige Tätigkeit anzunehmen.

Diese wäre also bei den Formeln 2 und 4 gegeben. Sie wären einzig von der Temperatur beeinflusst und somit von der BLACKMANSchen Reaktion. 1 und 3 stellen die photodynamischen Reaktionen dar. Dass tatsächlich durch den photodynamischen Prozess ein Peroxyd gebildet wird, ist durch die noch zu veröffentlichten Untersuchungen von DRAHEIM nachgewiesen. Es liegt also nicht nur eine peroxydische Reaktion, sondern sogar ein Peroxyd vor.

Wie weit diese Dinge sich bewahrheiten, können wir natürlich heute noch nicht voll überblicken. Dieser Ausblick soll nur eine Vorstellung und eine Arbeitshypothese sein, aber noch keine völlige Lösung.

LITERATUR.

- (1). Czapek I p. 508. - (2). Czapek I p. 8. - (3). H. Schröder. Die Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäureassimilation. 1917. -
- (4). Willstätter und Stoll. Untersuchungen über die Kohlensäureassimilation. 1918. -
- (5). Die Naturwissenschaft. XIII, p. 989. - (6). Zeitschrift f. Botanik. 1925, p. 481. - (7). siehe bei Schröder p. 14 ff. - (8). Landwirtschaftliches Jahrbuch. 35. 1906. - (9). siehe bei Schröder p. 9. - (10). siehe bei Schröder p. 11. - (11). siehe bei Schröder p. 11 ff. - (12). Baur. Naturwissenschaften. 1913 und Schröder, p. 19. - (13). siehe bei Schröder, p. 7. Chem. Berichte X. 634. - (14). nach Privatmitteilung beider Autoren. - (14a). Houben-Weyl. Methoden der organ. Chemie. III. S. 267. - (15). Biochem. Zeitschr. 168 p. 340 ff. - (16). Schröder, p. 94. - (17). Biochem. Zeitschr. 1926, p. 373. -
- (18). ebenda und Ber. 51. 1918, p. 108. - (19). ebenda p. 942. (Berichte 51). -
- (20). Biochem. Zeitschr. 1926 p. 373. - (21). Zeitschr. f. Nahrungsmittel und Gen. 1908 p. 206. - (22). Anwendung der künstlichen Düngemittel. Berlin 1925. -
- (23). Chem. Zeitung. 1919. 88, 91, 94, 97, 99. - (24). Botan. Arch. 1923 IV, p. 381. - (25). Chem. Zeitung 1919, 88. - (26). Kohlensäure und Pflanzenwachstum. Berlin 1923. - (27). Berichte d. Nat. Verein. Schwaben und Neuburg 1924. -
- (28). Jost. Physiol. I. 1904 u. Phil. Transaktion. 197. 47. - (29). ebenda. Annal. of Bot. 19. 281. - (30). Die Naturwissenschaften. 1925. p. 985. -
- (31). ebenda. - (32). ebenda. p. 986. - (33). Ber. d. Botan. Gesellschaft 1918, 36, 86. - (34). Ursprung. Bot. Centralbl. 1924. - (35). Chem. Zentralblatt, 25. I, 1 1616. - (36). Naturwissenschaften. 1925 p. 990. - (37). Peter Pringsheim. 1923. Die Fluoreszenz.

ABSTRACT.

The main part of the preceding work represents, as the first since SCHROEDER (1917), a collective report, containing for the first time the new assimilation-theories combined.

Further an attempt has been made to introduce the following new work-hypothesis for the understanding of the assimilation.

The chemical part of the assimilation may be explained as follows, whereby only one thing may be accepted as settled, that the magnesium in the chlorophyll structure is an essential moment of fluorescence.

The occupation of a fixed place necessitates an union of the reacting substances. This is shown likewise by the behavior in intermittent lighting. The hindrance of the assimilation by a body of strong "Nebenvalenz"-energy, like HCN, also proves that some union of the carbonic acid with the magnesium of the chlorophyll must have occurred. In consequence we get a quite different connection of the carbonic acid with the photodynamic effect producing atom. Agreeing with WILLSTÄTTER, we imagine the union in a manner as described on page 176. If an oxygen atom should be activated, then the possibility is very great that it arrives at the carbonic acid. This now separates again very quickly from the oxygen and the union with the chlorophyll becomes loosened in a way described on page 176.

The resulting ant-acid is now turning and the process repeats itself analogously.

If we formulate now the process independent of the chlorophyll, we are able to do this according to the formula given page 177.

It is easy to assume in the deviding of the peroxy-acids a fermentative activity. This has been given in formula 2 and 4 on page 177. They would be affected alone by the temperature, and are therefore agreeing with BLACKMAN's reactions. The formula 1 and 3 represent photodynamic reactions. By later on to be published investigations of DRAEIN is proved, that actually a peroxyd has been formed by the photodynamic process. This is therefore non only a peroxydic reaction but even a peroxyd.

How far these ideas may be realised can not be predicted to-day. This is intended only to be a notion and a work-hypothesis, but not an entire solution of the question.

MITTEILUNG DES HERAUSGEBERS.

Das Botanische Archiv nimmt dauernd Manuskripte aus allen Gebieten der Botanik zu baldiger Veröffentlichung entgegen. Es zeichnet sich durch besondere Liberalität in der Gewährung von Abbildungen aus, wenn diese in der vorgeschriebenen Art (Zeichnung mit unverdünnter Tusche genau in der Grösse der Reproduktion auf durchscheinendem Papier, am besten BAYER, München, Theresienstrasse 19, Marke Bavaria) geliefert werden. - 50 Separat-Abzüge werden kostenfrei gegeben. Die Lieferung weiterer Exemplare findet nur bei Dissertationen statt und geschieht zu billigen Selbstkosten-Preisen. - Die weite Verbreitung unserer Zeitschrift sichert wirkungsvollste Veröffentlichung aller Arbeiten.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Botanisches Archiv. Zeitschrift für die gesamte Botanik](#)

Jahr/Year: 1927

Band/Volume: [20](#)

Autor(en)/Author(s): Boedler Johannes

Artikel/Article: [Die Kohlensäureassimilation, ein Sammelreferat 143-178](#)