Herr Privatdozent Dr. Walther Löb-Bonn:

ZUR KENNTNIS DER ASSIMILATION DER KOHLENSÄURE.

I.

1. Assimilation der Kohlensäure nennt man bekanntlich die in den grünen Pflanzenteilen unter der Einwirkung des Lichtes stattfindende Zerlegung der atmosphärischen Kohlensäure in Sauerstoff und kohlenstoffreiche Verbindungen, speziell Zucker. Man weiss, dass im allgemeinen die Gegenwart des Blattfarbstoffes Chlorophyll eine Bedingung für den Eintritt dieser Reaktion bildet. Jedoch ist der Vorgang noch nach keiner Seite hin aufgeklärt¹⁾. Da das Chlorophyll bisher nur in der lebenden Substanz, und zwar in ihren Assimilationsorganen, den Chloroplasten, wirksam erscheint, so sind alle Versuche, aus den Eigenschaften des isolierten Chlorophylls auf seine physiologischen Funktionen in der Pflanze zu schliessen, fehlgeschlagen. Ferner ist es noch nicht gelungen, die Assimilationstätigkeit mit der Leistung bestimmter Strahlen in Zusammenhang zu bringen. Wir wissen nur, dass in jedem Spektralbezirk weit mehr Energie, als die stärkste Kohlensäureassimilation bedarf, geliefert und die Assimilation durch alle Strahlen, vom äussersten Violett bis zum äussersten Rot, wenn auch mit ungleicher Intensität, bewirkt wird.

Ein einfaches Verhältnis zwischen optischer Absorption durch das Chlorophyll und Assimilation kann bei der Anzahl der für die letztere notwendigen Faktoren nicht erwartet werden und ist auch nicht beobachtet worden.

Die Ansicht, dass das Chlorophyll selbst das erste Assimilationsprodukt sei, hat sich als irrig erwiesen; für die Vermutung Wiesners, dass das Chlorophyll der Kohlensäure Sauerstoff entreisst, fehlen bisher experimentelle Anhaltspunkte, ebenso für die Ansicht Reinkes, der im Chlorophyll nur einen Sensibilisator sieht. Schliesslich kennen wir niedere Pilze, die auch ohne Chlorophyll assimilieren.

Nicht besser steht es mit unserer Einsicht in die chemischen Vorgänge der Assimilation. Nach von Baeyers²⁾ Vermutung wird zunächst die Kohlensäure zu Formaldehyd reduziert und der Formaldehyd zu Zucker kondensiert. Formaldehyd ist aber weder als Reduktionsprodukt der Kohlensäure, noch als Zwischenprodukt der Assimilation nachgewiesen worden. Auch die Annahme Erlenmeyers³⁾, dass die ersten Assimilationsprodukte Ameisensäure und Wasserstoffperoxyd seien, ist nur eine experimentell

nicht gestützte Hypothese. Nach Pfeffer¹⁾ tritt in der assimilierenden Pflanze Wasserstoffperoxyd überhaupt nicht auf. Liebig²⁾ sah die organischen Säuren als unmittelbare Assimilationsprodukte, Maquenne Methan, Crato³⁾ Benzolderivate als Zwischenprodukte an.

Kurz: der Assimilationsvorgang, einer der wichtigsten Naturprozesse, ist augenblicklich ein Problem, von dessen endgültiger Lösung wir noch weit entfernt scheinen. Dieses Problem hat botanische — morphologische und physiologische — und physikalisch-chemische Seiten, so dass bei dem reichen Arbeitsprogramm eine Beschränkung der Fragestellung für den einzelnen unumgänglich geboten ist.

Vor einer Reihe von Jahren begann ich, um die chemische Stofffolge bei der Assimilation aufzuklären, Versuche über das Verhalten der Kohlensäure unter dem Einfluss der stillen Entladung. Ueber den jetzigen Stand der keineswegs abgeschlossenen Arbeit möchte ich kurz berichten.

2. Die Kohlensäureassimilation ist ein endothermischer Vorgang. Unter den Energieformen, die solche Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur begünstigen, stehen in erster Linie die strahlende Energie und die stille elektrische Entladung. Aus experimentellen Gründen und gestützt auf frühere Versuche anderer Forscher und eigene Erfahrungen wandte ich die letztere, deren Einfluss auf Kohlensäure schon häufig Gegenstand der Forschung war, als Energiequelle an. Theoretische Erwägungen traten hinzu. Bei der engen Beziehung, die nach Goldsteins⁴⁾, Warburgs⁵⁾ und speziell Berthelots⁶⁾ Untersuchungen zwischen strahlender Energie und stiller Entladung besteht, scheint die Wahl der letzteren für die Bearbeitung der Assimilationsfrage besonders geeignet. Berthelot hat die Bindung des atmosphärischen Stickstoffes an organische Substanzen, die Zersetzung der Kohlensäure und viele andere Reaktionen beobachtet und gleichzeitig nachgewiesen, dass die in den atmosphärischen Schichten bei heiterem und feuchtem Wetter, sowie die an den Blattoberflächen auftretenden Potentialdifferenzen zur Erzielung der natürlichen Synthesen genügen, dass ferner, was auch andere Forscher betonten, gerade die bei der stillen Entladung auftretenden Vorgänge vielfach

1) Die folgenden Angaben entnahm ich Pfeffers Physiologie der Pflanzen, I., Kapitel VII., 2. Auflage (1897). Siehe auch Czapek, Biochemie der Pflanzen, I, Jena (1905).

2) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 3, 66 (1870).

3) Ebenda 10, 634 (1877).

1) Physiologie der Pflanzen, I., 341.

2) Die Chemie in ihrer Anwendung auf die Agrikultur, 30, 9. Aufl. (1876).

3) Physiologie der Pflanzen, I., 341.

4) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 36, 4042 (1903).

5) Ann. d. Phys. [4] 13, 464 (1903).

6) Compt. rend. 131, 772 (1900).

an die pflanzlichen Synthesen erinnern. Berthelot schreibt deshalb den atmosphärischen Spannungen eine grosse Rolle zu und sieht in ihnen einen auch in der Natur wirksamen Faktor der Assimilation.

Ohne hier weiter auf die zahlreichen früheren Beobachtungen einzugehen — eine vollständige Literaturübersicht wird in den ausführlichen Veröffentlichungen gegeben werden —, beschränke ich mich im wesentlichen auf die Mitteilung meiner Resultate.

3. Die Stufenfolge der Assimilationsprodukte ist uns, wie bereits erwähnt, unbekannt; wir besitzen aber für den umgekehrten Vorgang der Zuckerverbrennung physiologische und chemische Anhaltspunkte, und zwar in den Oxydationsvorgängen des tierischen Organismus und in den Gärungserscheinungen. Von der Möglichkeit ausgehend, dass sich das biologische Verhältnis der pflanzlichen Synthese zu dem tierischen Abbau auch in den physiologischen und chemischen Beziehungen ausgeprägt fände, gewann ich für die Bearbeitung nach beiden Seiten hin gewisse Stützen, in chemischer Hinsicht besonders in der letzten Zeit durch Buchners¹⁾ Arbeiten über die fermentative Gärung und neuerdings durch Stoklasas²⁾ Versuche über die Kohlehydratverbrennung im tierischen Organismus.

Bei der alkoholischen Gärung ist das erste fassbare Abbauprodukt der Glukose nach Buchner und Meisenheimer³⁾ die Milchsäure; jedoch spricht die Tatsache, dass Rohr- und Traubenzucker stets inaktive Milchsäure geben, für die Richtigkeit der bereits von Wohl⁴⁾ und Nef⁵⁾ geäusserten Ansicht, dass Methylglyoxal, das um ein Wassermolekül ärmer ist, als die Milchsäure, ein Zwischenprodukt der Milchsäurebildung ist. Ausser der Milchsäure tritt bei der Gärung stets Essigsäure auf. Die genannten Forscher führen die Entstehung der einzelnen Produkte auf die Wirksamkeit hypothetischer spezifischer Enzyme zurück und unterscheiden Zymase, das den Zucker in Milchsäure spaltende Enzym, von der Laktacidase, dem Enzym der Milchsäurespaltung in Alkohol und Kohlensäure, und der Glucacetase, dem Enzym der Zuckerspaltung in Essigsäure.

Stoklasa⁶⁾ gewann aus Tierzellen glycolytische Enzyme, die eine Zuckerrösung in Gärung versetzen. Er fand bei der enzymatischen Kohlehydratverbrennung ausser Milch-

säure, Alkohol und Kohlensäure bei Sauerstoffzutritt stets Essigsäure und Ameisensäure und bei mehr als 24 stündiger Gärung und vollem Luftzutritt auch Wasserstoff. Methan ist noch nicht nachgewiesen worden. Stoklasa macht gleichfalls für jeden Vorgang ein spezifisches Enzym verantwortlich und entwirft auf Grund seiner Versuche ein hypothetisches Schema des Glukoseabbaues durch Atmungsenzyme, das ich in veränderter Form wiedergebe:

Diese Form ist in Bezug auf den Assimilationsvorgang gewählt, um sichtbar zu machen, dass das Volum der bei dem Abbau abgegebenen Kohlensäure mit dem des aufgenommenen Sauerstoffes übereinstimmt.

Das folgende Schema, das ich hierhersetze, berücksichtigt die chemisch durchaus mögliche, intermediäre Bildung von Formaldehyd:

Auch hier sind Sauerstoffverbrauch und Kohlensäureproduktion dem Volumen nach natürlich gleich, nur ist die Verteilung eine andere.

4. Bei dem Versuch, den Assimilationsvorgang auf künstlichem Wege nachzuahmen, ist die allgemeinste chemische Aufgabe, aus Kohlensäure und Wasser einen Zucker zu erzeugen und von den vielen Möglichkeiten zunächst eine zu realisieren. Die speziellere Aufgabe ist die, diese Synthese auf den von der Natur gewählten Wegen zu bewerkstelligen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass einer derselben

1) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 37, 417 (1904); 38, 620 (1905).

2) Ebenda 38, 622, 4058 (1903); 38, 664 (1905).

3) Ebenda 38, 621 (1905).

4) von Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 1891 (Braunschweig 1904).

5) Lieb. Ann. 335, 254, 279 (1904).

6) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 38, 664 (1905).

über die gleichen Zwischenprodukte führt, welche die Natur bei dem umgekehrten Vorgang des Abbaues wählt, d. h. über Ameisensäure, Essigsäure, Alkohol und Milchsäure.

In der Tat zeigte es sich, dass, wenn man von Kohlensäure und Wasser ausgehend, die zuerst entstehenden Produkte weiter in ent-

ersten Kombination — Kohlensäure und Wasser — sämtliche Phasen bis zum Kohlehydrat durchlaufen werden und sich die Zwischenprodukte der Beobachtung hier ebenso entziehen, wie bei der pflanzlichen Assimilation. Aus noch zu erörternden Gründen trat dieser Fall bei meiner Versuchsanordnung nicht ein.

Fig. 242.

A Elektrisator. *a* Innenrohr, *b* Aussenrohr, *c* Entladungsraum, *d* Schliffstück, *e* Zweiweghahn, *f* Zweiweghahn. — *B* Flüssigkeitsbürette mit Niveauglas *g* zum Füllen des Elektrisators. — *C* Hempelsche Gasbürette. — *D* Messkolben zur Aufnahme der Reaktionsflüssigkeit.

Versuchsanordnung für Glimmentladungsreaktionen.

sprechender Weise in Reaktion bringt, man die experimentelle Durchführung der Synthese bis zum Kohlehydrat über die gleichen Phasen — soweit ich dieselben bisher gefasst habe — erreichen kann, die bei dem umgekehrten Vorgang, der Kohlehydratverbrennung zu Kohlensäure und Wasser, berührt werden. Selbstverständlich lag die Möglichkeit vor, dass bereits in der

5. Die letztere ist in ihren wesentlichen Teilen in Fig. 242 skizziert.

Zur Erzeugung der Schwingungen diente ein grosser Ruhmkorff mit einer Maximalfunkenlänge von etwa 150 mm (Widerstand der Primärwicklung 0,264 Ω , der Sekundärwicklung 10400 Ω ; Platinunterbrecher, Stromstärke in der Primärspule bei arbeitendem Unterbrecher

3,5 Amp. im Mittel; bei geschlossenem Unterbrecher 16 Amp.). Als Stromquelle benutzte ich bei den hier zu erwähnenden Versuchen eine Batterie von fünf hintereinander geschalteten Akkumulatoren.

Treibt man das Induktorium bei ausgeschaltetem Unterbrecher mit Wechselstrom (Lichtleitung von 110 Volt, etwa 8 Amp. in der Primärspule), so ändern sich der Charakter der Entladung und die chemischen Effekte. Auf die Ergebnisse der Wechselstromversuche will ich jedoch bei der beschränkten Zeit gar nicht eingehen, ebensowenig wie auf den Einfluss der Natur der Oscillationen und auf den der Dimensionen des Elektrisators — Punkte, deren Bedeutung vor einiger Zeit de Hemptinne¹⁾ hervorgehoben hat.

Wichtig ist vor allem der Elektrisator, dessen Konstruktion von den bisher gewählten Apparaten zwar nicht im Prinzip, wohl aber in der Form wesentlich abweicht (Fig. 242).

Der Entladungsraum *c*, ein Glaszylinder von etwa 30 cm Länge, trägt, konzentrisch eingeschmolzen, das oben offene, unten geschlossene Glasrohr *a*, das die innere Belegung, Quecksilber oder verdünnte Schwefelsäure, aufnimmt. Die Entfernung der Wandungen ist überall genau 2 mm; auf *c* ist aussen der oben offene Glasmantel *b* aufgeschmolzen, der gleichfalls mit Schwefelsäure als äusserer Belegung gefüllt wird. Durch Platindrähte wird der Strom der Sekundärspirale den beiden Belegungen zugeführt. An dem höchsten Punkte des Entladungsraumes sitzt das Kapillarrohr *f* mit eingeschliffenem Zweiweghahn, der einerseits die Kommunikation mit der Luft, anderseits mit der Hempelschen Bürette *C* gestattet. Am unteren Ende des Entladungsrohres *c* sitzt das Schliffstück *d*, das sich nach unten zu einem Glasrohr mit eingeschliffenem Zweiweghahn *e* verjüngt. Letzterer verbindet entweder das Entladungsrohr mit der Bürette *B* oder mit dem Kolben *D*, oder schliesslich Bürette mit Kolben.

Die Bürette trägt seitlich an einem genügend langen Gummischlauch das Niveauglas *g*. Gummischlauch und Bürette sind durch Quetschhähne verschliessbar.

Zur Füllung des Apparates wird zunächst der ganze Entladungsraum mittels des Niveauglases mit der Reaktionsflüssigkeit, etwa Wasser, gefüllt, sodann das Reaktionsgas, etwa Kohlensäure, aus der Hempelschen Bürette *C* bei entsprechenden Hahnstellungen so übergeführt, dass die Reaktionsflüssigkeit in die vorher nur teilweise gefüllte Bürette *B* gedrängt wird und das innere Rohr *c* ganz von Gas umgeben ist. Der Quetschhahn des Gummischlauches bleibt während des Versuches geschlossen, der der

Bürette *B* offen, auch bleibt die letztere meist mit dem Entladungsraum *c* in Verbindung, so dass das Gas sich unter etwas höherem Druck als dem jeweiligen Atmosphärendruck befindet, da die Niveaudifferenz der Flüssigkeitssäulen in *B* und *A* hinzukommt.

Nach Beendigung des Versuches wird das Gas durch Heben des Niveaurohres in die Bürette *C* zurückgeführt, und die gesamte Flüssigkeit unter wiederholter Durchspülung des Entladungsraumes in den Kolben *D* zur Analyse fliessen gelassen.

Dieser kurzen Beschreibung des Apparates sei noch die Bemerkung angefügt, dass die Temperatur und die Volumveränderung im Versuch in einfacher Weise verfolgt werden konnten und sowohl Gas, wie Flüssigkeit qualitativ und quantitativ analysiert wurden.

Auf die Angaben der Analysenmethoden und der qualitativen Reaktionen verzichte ich hier; nur muss ich noch einige Punkte erwähnen, die teils zu früheren Versuchen, teils zu den Bedingungen der natürlichen Assimilation in bestimmter Beziehung stehen.

6. Im Gegensatz zu den Anordnungen von Maquenne¹⁾, Berthelot²⁾, de Hemptinne³⁾, Slosse⁴⁾, Losanitsch und Jovitschitsch⁵⁾ sind nicht nur die zur Reaktion gelangenden Gase mit der Reaktionsflüssigkeit gesättigt, sondern es wird auch vor allem durch die Gegenwart der Flüssigkeit im Entladungsraum unter dem Gase dafür gesorgt, das alle in der Flüssigkeit löslichen Zwischenprodukte möglichst schnell gelöst und dadurch der weiteren Einwirkung der Entladung entzogen werden. In den verdünnten Lösungen finden nachweisbare Reaktionen nicht mehr statt; es gelingt, die löslichen Zwischenprodukte zu fixieren, um sie als Ausgangsprodukte neuer Versuche zu verwenden. So wird die bei lang andauernden Versuchen regelmässig eintretende Polymerisation oder Zersetzung der empfindlichen organischen Zwischenprodukte vermieden.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den natürlichen Assimilationsbedingungen scheint in den Druckverhältnissen zu liegen. Zwar sind die Flüssigkeiten nur mit ihrem von der Temperatur abhängenden Partialdruck als Dämpfe im Entladungsraum, die Gase jedoch befinden sich unter Atmosphärendruck, bzw. unter einem noch unwesentlich höheren Druck. Diese Verschiedenheit, speziell für die Kohlensäure, scheint aber grösser, als sie ist. Denn ist es keine Frage, dass die Kohlensäure an den Assimi-

1) Bull. soc. chim. [2] 39, 308 (1883).

2) Essai de Mécanique chimique II, 366 (1879).

3) Bull. de l'Ac. roy. d. Belg. [3] 34, 269 (1897) und a. a. O.

4) Bull. de l'Ac. roy. d. Belg. [3] 35, 547 (1898).

5) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 30, 135 (1897).

1) Bull. de l'Acad. roy. de Belg. [3] 34, 269 (1897).

lationsorganen der Pflanze in weit höherer Konzentration vorhanden ist, als ihrem Partialdruck in der Atmosphäre entspricht: nicht allein der Lösungsvorgang konzentriert die Kohlensäure an diesen Stellen, sondern nach den interessanten Beobachtungen von Siegfried¹⁾ wohl vor allem die chemische Bindung der Kohlensäure an amphotere Eiweisskörper. Ich musste, um in meinen kleinen Apparaten, deren Grösse durch die elektrische Anlage begrenzt war, brauchbare Stoffausbeuten zu erhalten, die Menge der Reaktionskomponenten möglichst gross wählen. Deshalb und um später gesondert den Einfluss verdünnender Medien zu untersuchen, benutzte ich vorerst reine Gase unter den erwähnten Drucken.

Bezüglich der Verschiebung sämtlicher Versuchsbedingungen, welche die Uebertragung des chemischen Vorganges aus der organisierten lebenden Zelle in den künstlichen Laboratoriumsapparat notwendig mit sich führt, soll ausser der bereits erörterten Wahl der stillen Entladung an Stelle des Lichtes als Energiequelle noch ein Punkt besonders hervorgehoben werden: das Fehlen der Katalysatoren oder Enzyme. Zweifellos spielen die letzteren bei der Assimilation eine grosse Rolle. Aber ihre schon durch unsere Unkenntnis erzwungene Abwesenheit bei meinen Versuchen ist dem Ziele der Untersuchung vorläufig nicht ungünstig. Wirken die Enzyme in der Natur tatsächlich rein katalytisch — es liegen keine Anhaltspunkte vor, das zu bezweifeln —, so besteht ihre Wirksamkeit lediglich in der Veränderung und für die Assimilationsvorgänge zweifellos in der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Dann werden sich die Reaktionen, sofern sie unter den Versuchsbedingungen möglich sind, auch ohne Katalysatoren, nur sehr langsam, abspielen. Dadurch ist einerseits die Wahrscheinlichkeit, die Zwischenprodukte zu fassen, trotz der zu erwartenden schlechten Stoffausbeuten erhöht, anderseits wird die experimentelle Aufgabe, die Wirkungsweise verschiedener Katalysatoren — anorganischer, organischer und enzymatischer — zu ermitteln, nicht vorzeitig kompliziert.

II.

Bei meinen Versuchen bin ich noch nicht aller Schwierigkeiten — es handelt sich zumeist um analytische — Herr geworden. In dieser Richtung unabgeschlossene Versuchsreihen lasse ich bei Seite.

1. Kohlensäure und Wasser. Bei der Einwirkung der stillen Entladung auf feuchte Kohlensäure entstehen, wie bereits bekannt ist²⁾,

1) Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie 44, 85 (1905).

2) Berthelot, Essai de Mécanique chimique 2, 377 (1879); Losanitsch und Jovitschitsch, Ber. d.

Kohlenoxyd, Ameisensäure, Wasserstoffperoxyd und Sauerstoff; Formaldehyd tritt nicht auf. Von den für die Ameisensäurebildung möglichen Reaktionen:

stellt die zweite Form den Vorgang dar. Der Zerfall der Kohlensäure ist stets der primäre Prozess. Unterbricht man nämlich den Versuch nach kurzer Zeit, so ist noch keine Spur Ameisensäure entstanden, und das Verhältnis des Kohlenoxydvolumens zu dem des Sauerstoffes ist genau 2:1. Bei fortgesetztem Versuch ändert sich das Verhältnis und es findet sich Ameisensäure. Ihre Menge ist aber immer sehr gering. Denn bei Atmosphärendruck tritt, wenn die Zersetzung der Kohlensäure erst wenig vorgeschritten ist, Gleichgewicht ein (bei 3 bis 10 mm Quecksilber zerfällt nach Versuchen von Normann Collie¹⁾ die Kohlensäure bis zu 70%), und dieses Gleichgewicht wird durch die Ameisensäure- und Peroxydbildung nur langsam zu Gunsten eines weiteren Zerfalles der Kohlensäure gestört. In der Natur aber wird der Sauerstoff sofort aus dem Reaktionssystem durch sein Entweichen in die Atmosphäre, so weit er nicht in Oxydationsvorgängen verbraucht wird, entfernt und so das Gleichgewicht stets in einem der Kohlensäurespaltung günstigen Sinne verschoben. Aus diesen Gründen ist die Kohlensäure ein ungeeignetes Ausgangsmaterial. Es ist geboten, entweder direkt von sauerstofffreiem Kohlenoxyd auszugehen oder der Kohlensäure einen Depolarisator für Sauerstoff sogleich zuzusetzen. Beide Wege wurden eingeschlagen.

2. Kohlenoxyd und Wasser. Maquenne²⁾ hat bei der Einwirkung der Entladung ausser Ameisensäure stets Kohlensäure und Wasserstoff erhalten. Diese Beobachtung ist richtig, aber nicht vollständig: es entsteht neben der Ameisensäure Formaldehyd. Es muss also auch aus Kohlensäure und Wasser Formaldehyd entstehen, sobald man durch Entfernung des Sauerstoffes für eine Störung des Gleichgewichtes und eine Fortsetzung der Kohlenoxydbildung sorgt. Die Bildung des Formaldehyds verläuft nach der Reaktion:

Der Wasserstoff ist das Spaltungsprodukt des Wassers durch Kohlenoxyd, das in Kohlensäure übergeht.

Stoklasa hat bei lang fortgesetzter Gärung Wasserstoff erhalten. Es liegt nahe, anzunehmen,

Deutsch. chem. Gesellsch. 30, 135 (1897); Löb, Sitzungsbericht d. niederrhein. Gesellsch. für Natur u. Heilkunde 1903 u. a.

1) Journ. of chem. Soc. 465, 1063 (1901).

2) Bull. soc. chim. [2] 39, 308 (1883).

dass auch hier das Endprodukt der Gärung, die Kohlensäure, weiter zum Teil in Sauerstoff und Kohlenoxyd gespalten wird und letzteres unter Regeneration der Kohlensäure die Wasserstoffbildung bewirkt.

Das Kohlenoxyd ist der Ausgangspunkt zweier für den Assimilationsvorgang wichtiger Substanzen, des Formaldehyds und der Ameisensäure, die demnach nächst dem Kohlenoxyd als erste Reduktionsprodukte der feuchten Kohlensäure angesehen werden müssen.

In dem Gasgemisch nach Beendigung des Versuches sind Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Um die Wechselwirkung dieser Gase unter dem Einfluss der Entladung genauer kennen zu lernen, wurde das Verhalten von feuchter Kohlensäure und Wasserstoff, sowie von feuchtem Kohlenoxyd und Wasserstoff untersucht.

3. Kohlensäure, Wasserstoff und Wasser. Nach Versuchen von Berthelot¹⁾ bildet sich durch stille Entladung in einem Gemisch der beiden Gase, wenn Wasserstoff in grossem Ueberschuss zugegen ist, ein Gemenge von Polymeren des Formaldehyds, teils in Wasser löslichen, teils unlöslichen, das die Fehlingsche Lösung nicht reduziert, wohl aber Silbernitrat, und bei höherer Temperatur unter Karamelgeruch verkohlt. Nebenbei entsteht Essigsäure. Berthelot spricht die Aldehydpolymeren als kohlehydratähnliche Stoffe an, jedoch ohne bestimmte Anhaltspunkte für diese Annahme mitzuteilen.

Bei meiner Versuchsanordnung in Gegenwart des die Zwischenprodukte absorbierenden Wassers entsteht keine Spur solcher Stoffe, es finden sich lediglich Kohlenoxyd, Formaldehyd und Ameisensäure als Reaktionsprodukte. Die Ameisensäuremenge ist gegenüber der in den Versuchen mit feuchtem Kohlenoxyd ohne Wasserstoff entstandenen gestiegen, so dass wahrscheinlich neben der Reaktion:

auch die Vereinigung von Kohlensäure und Wasserstoff

direkt zur Ameisensäure zu führen vermag. Die Bildung der letzteren aus Kohlensäure und Wasserstoff haben bereits Losanitsch und Jovitschitsch²⁾ beobachtet, die des Formaldehyds dagegen nicht.

4. Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasser. Bei der Einwirkung des Effluvioms auf Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehen nach Berthelots Angaben gleichfalls kohlehydratähnliche Stoffe, die bei verminderter Wasserstoffmenge den Oxycellulosen nahe stehen sollen.

Slosse¹⁾ will aus dem Gemenge dieser Gase einen kristallisierten Zucker erhalten haben. Seine experimentellen Angaben geben keinen genügenden Einblick in die Versuchsanordnung; mir ist die Darstellung eines Zuckers unter den verschiedensten Bedingungen, auch bei Ausschluss von Wasser, niemals geglückt. Jedoch ist, da Formaldehyd entsteht, bei Fehlen des Wassers die Möglichkeit seiner Polymerisation, die Losanitsch und Jovitschitsch schon beobachteten, vorhanden.

Mir lieferte die Reaktion abermals nur Formaldehyd und Ameisensäure, und trotz der Gegenwart des Wasserstoffs auch Kohlensäure in ganz beträchtlicher Menge durch die Zersetzung des Wassers durch Kohlenoxyd.

Bei dieser Kombination tritt der Formaldehyd gegenüber der Ameisensäure sehr in den Vordergrund, ein Zeichen dafür, dass die Vereinigung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff unter diesen Bedingungen schneller verläuft als mit Wasser.

5. Kohlensäure, Wasser und Sauerstoffdepolarisator. Die zweite, der natürlichen Synthese mehr angepasste Kombination besteht in der Verwendung feuchter Kohlensäure unter Zusatz eines den Sauerstoff chemisch aus dem System bringenden Stoffes, da die mechanische Entfernung des Sauerstoffs durch die Apparatur ausgeschlossen ist. Als Depolarisatoren wurden Aldehyde, wie Benzaldehyd und Salicylaldehyd, und leicht oxydable Stoffe, wie Pyrogallussäure, benutzt; alle mit dem gleichen Effekt. Im resultierenden Gasgemisch ist kein Sauerstoff, es tritt eine reichlichere Spaltung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und damit eine stärkere Bildung von Ameisensäure und Formaldehyd auf.

Genau die gleiche Rolle, wie diese leicht oxydablen Körper, spielt nun das Chlorophyll unter dem Einfluss der stillen Entladung. Nach Beendigung des Versuches war das Gasgemenge stets sauerstofffrei und die Ausbeute an Kohlenoxyd und Ameisensäure erheblich gewachsen. Wie viel Sauerstoff ein bestimmtes Quantum Chlorophyll zu binden vermag, ist noch nicht entschieden. Jedoch gibt die Tatsache der Sauerstoff-Fixierung durch Chlorophyll auch unabhängig von den quantitativen Beziehungen wichtige Fingerzeige für die physiologische Rolle des Chlorophylls.

6. Reduktionsprodukte der Kohlensäure, die für die Assimilation bei diesen Versuchen in Frage kommen, sind Ameisensäure und Formaldehyd. Es war deshalb notwendig, ihr Verhalten in Gegenwart von Wasser bei der stillen Entladung weiter zu verfolgen.

1) Compt. rend. 126, 609 (1898).

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 30, 135 (1897).

1) Bull. de l'Ac. roy. d. Belg. (3) 35, 547 (1898).

Formaldehyddampf, mit Wasserdampf gemischt, zerfällt, in etwas modifizierter Versuchsanordnung untersucht, vorwiegend in Kohlenoxyd und Wasserstoff, die Komponenten seiner Bildung. Ausserdem tritt in kleinerem Betrage Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Wasser und durch Reduktion des Formaldehyds Methan auf:

Ameisensäuredampf, mit Wasserdampf gemischt, verhält sich ganz ähnlich. Hauptsächlich tritt ein Zerfall in Wasserstoff und Kohlensäure, die, wie erwähnt, auch zu Ameisensäure zusammentreten, ein. Ferner entsteht aus der Kohlensäure Kohlenoxyd, das mit dem Wasserstoff Formaldehyd bildet, der weiter zum geringen Betrage zu Methan reduziert wird. Trioxymethylenbildung aus Formaldehyd zeigte sich, wenn Formaldehyd- und Wasserdampf ohne Einwirkung der Entladung unter sonst gleichen Bedingungen längere Zeit in Berührung blieben, ebenso wie unter dem Einfluss der elektrischen Schwingungen. Sonst wurde weder bei den Formaldehyd- noch den Ameisensäureversuchen das Auftreten polymerer Verbindungen beobachtet.

Als neues beachtenswertes Reduktionsprodukt ist Methan hinzugekommen, dessen Teilnahme an der Assimilation nach Stoklasas Vermutung nicht von der Hand zu weisen ist. Unterwirft man Methan und Wasser der stillen Entladung, so findet Abspaltung von Wasserstoff unter gleichzeitiger Kohlenoxydbildung statt, wahrscheinlich nach der Reaktion:

Damit ist wieder Gelegenheit zur Kohlensäure-, Formaldehyd- und Ameisensäurebildung gegeben, die sich, die beiden letzteren reichlich, vorfinden.

Liegt das Methan auf dem Wege, der von der Kohlensäure zum Kohlehydrat führt, so kann eine weitere Synthese nur unter neuer Beteiligung der Kohlensäure, bezw. ihrer sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte eintreten, etwa nach den Gleichungen:

- I. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{COOH}.$
- II. $\text{CH}_4 + \text{HCOOH} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2.$
- III. $\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}.$

Die Versuche, diese Vorgänge zu realisieren, sind noch nicht abgeschlossen.

Jedoch lässt sich schon aus der von Maquenne¹⁾ und de Hemptinne²⁾ festgestellten Tatsache, dass Essigsäure zum Teil in Methan und Kohlensäure zerfällt, mit Sicherheit auch der Eintritt des entgegengesetzten Prozesses der Essigsäurebildung folgern. Auch hat Berthelot³⁾ durch direkte Vereinigung von Kohlensäure und

Wasserstoff unter dem Einfluss der Entladung Essigsäure erhalten. Ferner ist von Losanitsch und Jovitschitsch¹⁾ nachgewiesen, dass Methan und Kohlenoxyd zu Acetaldehyd zusammentreten, eine Reaktion, die der Essigsäuresynthese aus Methan und Kohlensäure ganz analog ist.

Wie die Ameisensäure, so ist auch die Essigsäure im Pflanzenreich verbreitet; ebenso findet sie sich als Verbrennungsprodukt der Kohlehydrate bei der Gärung und in tierischen Säften, so dass sie jedenfalls als Zwischenprodukt des Assimilationsvorganges Berücksichtigung verdient.

Durch weitere Reduktion der Essigsäure entsteht der Aethylalkohol, der sich, wie erwähnt, auch vielleicht aus Formaldehyd und Methan, ohne die Essigsäure zu berühren, bildet. Es ist wohl kein Zweifel, dass unter den möglichen Zwischenstufen der Assimilation nach unseren heutigen Erfahrungen der Alkohol eine hervorragende Stellung einnimmt. In welchem Sinne er als Reaktionsprodukt der feuchten Kohlensäure aufgefasst werden kann, ist soeben gezeigt worden. Für seine Rolle als Phase des von der Kohlensäure zum Kohlehydrat führenden Vorganges spricht in erster Linie die Tatsache, dass er ein regelmässiges Produkt der Gärung des Zuckers ist. Ferner findet er sich in nicht gegorenen Pflanzensäften²⁾, teils in freiem Zustande (in Heracleumfrüchten), teils in ätherischen Ölen als Esterradikal. In gleicher Weise dürfte der Methylalkohol, dessen direkte Synthese durch die Entladung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff:

Slosse³⁾ erwähnt, als Etappe auf den vielen verschiedenen, in der Natur möglichen und grossenteils wohl auch benutzten Wegen auftreten.

Jedoch habe ich die Schwierigkeit, in meiner Versuchsanordnung speziell die Bildung und Menge des Aethylalkohols festzustellen, noch nicht überwunden, so dass ich schliesslich, hier vorläufig eine Lücke überspringend, als Ausgangsprodukt der nächsten Versuche direkt den Aethylalkohol wählte, der als ein Endprodukt der alkoholischen Gärung, als Zwischenprodukt der tierischen Kohlehydratverbrennung, jedenfalls ein besonders wichtiger Faktor des umgekehrten Prozesses, der natürlichen Kohlehydratsynthese, ist. Es galt, zu ermitteln, ob ein Zusammenschluss von Kohlensäure und Alkohol zu Milchsäure, Methylglyoxal oder Zucker möglich ist:

1) l. c.

2) Ebermayer, Physiologische Chemie der Pflanzen 1, 126 (Berlin 1882).

3) Bull. d. l'Ac. roy. d. Belg. 35, 547 (1898). Siehe auch Maquenne, Compt. rend. 101, 1067 (1886); über den Befund von Methylalkohol im Destillate von Pflanzenblättern.

1) Bull. soc. chim. [2] 39, 306 (1883).

2) Zeitsch. f. physik. Chemie 25, 284 (1898).

3) Compt. rend. 126, 609 (1898).

- I. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$.
 II. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{COCO} + \text{H}_2\text{O}$.
 III. $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CO}_2 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$.

7. Alkohol und Wasser. Wässriger Alkohol gibt bei Ausschluss von Kohlensäure unter dem Einfluss der stillen Entladung keine Spur eines Kohlehydrates. Der Alkohol zersetzt sich teilweise in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Wasserstoff und sehr wenig Kohlensäure. Natürlich treten durch weitere Reaktion dieser Gase unter sich oder mit Wasser wieder Formaldehyd und Ameisensäure auf; gleichzeitig wird ein Teil des Alkohols zu Acetaldehyd oxydiert.

Alkohol, Wasser und Kohlensäure. In Gegenwart von Kohlensäure aber verläuft der Versuch ganz anders. Während bei ihrem Ausschluss in 16 Stunden nur 9,6 ccm Kohlensäure entwickelt wurden — die Hauptmenge des aus dem Alkohol stammenden Sauerstoffs wird zu seiner Oxydation zu Acetaldehyd, zur Formaldehyd-, bzw. Kohlenoxydbildung verbraucht —, sind nunmehr in der gleichen Zeit 193 ccm Kohlensäure verschwunden; Acetaldehyd ist, wenn überhaupt, nur in Spuren entstanden, während die Spaltung des Alkohols in Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff wohl auftritt und die Entstehung von Formaldehyd

und Ameisensäure veranlasst. Die Menge des Kohlenoxyds, das zum Teil aus der Kohlensäure stammt, ist erheblich gestiegen. Die Reaktionsflüssigkeit aber zeigt sämtliche Reaktionen eines Zuckers an. Beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbad hinterbleibt wenig sauer auf Lackmus reagierender Sirup, der in Wasser wieder gelöst die Polarisations Ebene nicht dreht, mit Natronlauge Gelbfärbung, mit Resorcin oder Diphenylamin und Schwefelsäure Rotfärbung, mit α -Naphtol und Schwefelsäure die charakteristische Farbreaktion gibt, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen kräftig reduziert und auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin alsbald ein in Nadeln aus verdünntem Alkohol kristallisierendes Osazon vom Schmelzpunkt 160 bis 164° liefert, das sich gegen 180° unter Aufschäumen zersetzt. Genauere Angaben über die Natur des Zuckers möchte ich noch vertagen. Es gelang mir bis jetzt, etwa 0,2 g des reinen Osazons zu isolieren.

Aus diesem allgemeinen Ueberblick dürfte trotz der noch vorhandenen Lücken mit Sicherheit hervorgehen, dass der Aufbau des Zuckers aus Kohlensäure und Wasser lediglich durch Zufuhr von Energie in geeigneter Form gelingt, dass eine künstliche Assimilation der Kohlensäure ohne Chlorophyll, Chloroplasten, ohne lebende Zelle und ohne Enzyme durchführbar ist.

Herr Privatdozent Dr. Johannes Brode-Berlin:

ÜBER DIE OXYDATION DES STICKSTOFFES IN DER HOCHSPANNUNGSFLAMME.

Wenn sich hochgespannte Elektrizität in einem regelmässigen Strome von etwa 0,1 Amp. in Luft entlädt, so erfolgt der Ausgleich der Elektrizität nicht in der Gestalt einer Funkenstrecke oder eines Lichtbogens, sondern in der Form einer Flamme. Diese Hochspannungsflamme ist meines Wissens zuerst von Spotiswoode¹⁾ beobachtet, es lassen sich in ihr, wie dieses von Muthmann und Hofer beschrieben²⁾ ist, drei Zonen beobachten. (Demonstration der Flamme)

Zone I: ein hell leuchtendes, bläuliches Lichtband, das nach oben ausgebogen ist;

Zone II: darüber ein breiterer bläulich grüner, nach oben strebender Teil, und

Zone III: eine fahl leuchtende, bräunliche, spitz nach oben steigende Schicht.

Das Aussehen der Flamme ist vom Elektrodenmaterial unabhängig; ich benutzte als Elektroden Iridium, Platin und Stifte Nernstscher Glühkörper, das Leuchten lässt sich also nicht auf abgesprengte Teilchen des Elektrodenmaterials zurückführen. Mit der Stromstärke ändert sich

die Flamme nur sehr wenig. Bei Vergrösserung der Elektrodenentfernung nimmt sie grössere Dimensionen an, besonders wächst Zone III stark an. Wenn diese Flamme in einem abgeschlossenen Luftraum brennt, so verwandelt sich die Luft bis zu einem gewissen Gleichgewicht in nitrose Gase, und umgekehrt wird, wenn wir den Raum, in welchem die Flamme brennt, mit Stickoxyd füllen, dieses bis zu demselben Gleichgewicht in N_2 und O_2 zersetzt. Die Gleichgewichtskonzentration an Stickoxyd ist abhängig vom Wattverbrauch der Flamme, der Art des benutzten Stromes, der Elektrodenentfernung, bei kleiner Elektrodenentfernung auch vom Elektrodenmaterial und von kühlenden Körpern, die wir in die Flamme hineinbringen. Ich will auf diese Verhältnisse nicht näher eingehen, sondern verweise diesbezüglich auf eine von mir verfasste Abhandlung¹⁾ und möchte hier nur die Vorgänge besprechen, welche sich in den einzelnen Flammteilen vollziehen. Ueberall wo wir die Erscheinung einer Flamme beobachten, dürfen wir bestimmte Prozesse chemischer oder physikalischer Art annehmen,

1) Proc. Royal Soc. 30, 174 (1886).

2) Chem. Ber. 36, 438–453 (1903).

1) Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1905.