

## Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge.

Von

**Hans Euler.**

(Der Redaktion zugegangen am 5. Februar 1909.)

Vor kurzer Zeit ist E. Baur,<sup>1)</sup> ausgehend von Messungen über die photochemische Reduktion des Ferrioxalates, zu dem Schluß gelangt, daß Oxalsäure die erste regelmäßige Durchgangsstufe bei der Kohlensäure-assimilation darstellt. Er nimmt damit eine bereits von Liebig vertretene Hypothese wieder auf, nach welcher den gewöhnlichen Pflanzensamen diese Rolle zukommt.

Die Ergebnisse von Baur's Potentialmessungen sind an sich gewiß sehr bemerkenswert; anderseits muß aber betont werden, daß die biologischen Tatsachen, welche Baur anführt, keine Stütze für seine Auffassung liefern. Während man nämlich über ein eventuelles intermediäres Auftreten von Oxalsäure bei der Kohlensäurereduktion in grünen Mesophyten nur schwer biologische Anhaltspunkte gewinnen kann, gibt es bekanntlich einen Pflanzentypus, wo organische Säuren in beträchtlicher Menge vorkommen und wo ihr Erscheinen sowie ihr Verschwinden sich gut verfolgen läßt, nämlich die Fettpflanzen, besonders die Crassulaceen. Diese Familie wird auch von Baur als Beispiel erwähnt.

Nun liegen gerade über die täglichen Schwankungen des Säuregehaltes, sowie über dessen Beeinflussung durch äußere Faktoren wie Licht, Wärme und Zusammensetzung der Atmosphäre, ausführliche biologische Untersuchungen von Mayer,<sup>2)</sup> Kraus,<sup>3)</sup> de Vries,<sup>4)</sup> Warburg,<sup>5)</sup> Aubert<sup>6)</sup> u. a. vor, auf welche in bezug auf Einzelheiten verwiesen sei. Allgemein hat sich dabei herausgestellt, wie schon Heyne 1819 entdeckt hatte, daß die Acidität der Succulenten am Tageslicht allmählich verschwindet und gegen Abend völlig aufgehoben werden kann, nachts aber

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikalische Chemie Bd. LXIII, S. 683 (1908).

<sup>2)</sup> Landw. Versuchsstationen Bd. XVIII, S. 410 (1875); Bd. XXI S. 227 (1878); Bd. XXX, S. 217 (1884).

<sup>3)</sup> Stoffwechsel bei den Crassulaceen 1886.

<sup>4)</sup> Bot. Ztg. 1884.

<sup>5)</sup> Unters. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, S. 75 (1886).

<sup>6)</sup> C. r., Bd. CXII, S. 674 (1891).

wiederkehrt. Eine Säurebildung tritt nur nach vorhergehender Behichtung ein; weil die Pflanze in kohlenstofffreier Luft, so wird weniger Säure gebildet, als in kohlenstoffhaltiger Atmosphäre. Diese Befunde darf man aber keineswegs so deuten, als entstünden die Pflanzensäuren selbst im Licht aus Kohlenstoff, vielmehr handelt es sich offenbar um eine Nachwirkung, und der bestehende Zusammenhang mit den Assimilationsbedingungen, Licht und Kohlenstoff, ist nur ein mittelbarer; es läßt sich ungezwungen erklären, wenn man daran festhält, daß die bei der Kohlenstoffassimilation zunächst entstehenden Kohlehydrate Material zur Pflanzensäurebildung sind.

Nun ist die vorherrschende Pflanzensäure bei den Crassulaceen bekanntlich Äpfelsäure, bei anderen Fettpflanzen kann jedoch Oxalsäure vorwalten (*Mesembryanthemum*) und das Auftreten dieser Säuren ist nach allem, was man weiß, ein vollständig analoges. Für Äpfelsäure läßt sich unter keinen Umständen Kohlenstoff als direkte Muttersubstanz denken und schon dadurch wird auch für die Oxalsäure der Pflanzen dieser Ursprung wenig wahrscheinlich.

Vielmehr spricht alles dafür, daß die Pflanzensäuren Zwischenprodukte bei der Atmung sind und zwar bei der Veratmung von Kohlehydraten (Zucker). Bei den Succulenten bildet die Atmung zusammen mit der Kohlenstoffassimilation gewissermaßen einen Kreisprozeß, indem organische Säuren, aus Zucker durch unvollständige Oxydation hervorgegangen ihrerseits, besonders kräftig am Licht, unter Bildung von Kohlendioxyd zerfallen.<sup>1)</sup>

Ich habe dann ferner mit einigen Worten auf die Ansicht Baur's zurückzukommen, es sei die Bildung von Formaldehyd bei der Assimilation in neuerer Zeit fast zur Gewißheit geworden, weil der Nachweis von Formaldehyd in lebenden Blättern geglückt sei und Usher und Priestley diesen Stoff durch Vermittlung von Chlorophyllauszug aus Kohlenstoff im Licht erhalten haben sollten.

Was das Vorkommen des Formaldehyds in lebenden Blättern betrifft, so kann nach den einander widersprechenden Angaben verschiedener Forscher<sup>2)</sup> jedenfalls noch nicht von einem endgültigen Nachweis dieses Stoffes als allgemeiner Pflanzenbestandteil gesprochen werden. Andererseits scheint es Herrn Baur entgangen zu sein, daß die von ihm zitierten Schlüsse Ushers und Priestleys bereits und, wie ich glaube, in einwandfreier Weise durch A. Ewart<sup>3)</sup> widerlegt worden sind. Aus eigener Erfahrung kann ich die Ergebnisse von A. Ewart vollständig bestätigen.

<sup>1)</sup> Nach E. Gerbers Untersuchungen (*Ann. sc. nat. bot.* IV, 1897) ist es wahrscheinlich, daß bei diesem Zerfall neben Kohlenstoff Zucker gebildet wird, wie dies in reifenden Früchten sicher der Fall ist.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Bokorny, Pflügers Arch., Bd. CXXV (1908).

<sup>3)</sup> *Proc. Roy. Soc. B.*, Bd. LXXX, S. 30 (1908).

Bei den Versuchen, welche ich z. T. bereits im Sommer 1904 an- gestellt habe, deren Veröffentlichung aber wegen der ausschließlich negativen Art der Resultate unterblieben ist, habe ich mit wechselnden Kohlensäuredrucken und nicht nur mit Chlorophyllösungen, sondern, um möglichst deutliche Prüfungen auf Formaldehyd anstellen zu können, auch mit verdünnten Lösungen anderer fluorescierender Stoffe, wie Fluorescein und Chininsulfat gearbeitet. In keinem Fall hat sich Formaldehyd nach- weisen lassen und die Mengen Kohlensäure, welche möglicherweise durch Reduktion verschwunden waren, fielen selbst nach 30stündiger, intensiver Bestrahlung durch direktes Sonnenlicht in das Bereich der Versuchsfehler und betrug jedenfalls weniger als  $\frac{1}{2}\%$  der belichteten Gasmasse.

Schließlich noch eine tatsächliche Richtigstellung.

Nach den Versuchen von A. Bach<sup>1)</sup> galt die künstliche photo- chemische Reduktion der Kohlensäure einige Zeit lang als gelungen. Vor einigen Jahren habe ich indessen gezeigt,<sup>2)</sup> daß die von Bach beobachteten photochemischen Erscheinungen an Uranylsalzlösungen nichts mit einer Reduktion von Kohlensäure zu tun haben; dieselben treten nämlich in ganz ähnlicher Weise auch in Wasserstoff- und in Stickstoffatmosphäre auf. Meine Resultate wurden seitdem mehrfach bestätigt, zuerst von A. Bach selbst,<sup>3)</sup> dann von Polacci<sup>4)</sup> und Usher und Priestley.<sup>4)</sup>

Gelegentlich seiner Untersuchung über die photochemische Reduktion des Ferrioxalates hat nun E. Baur gefunden, daß aus der Bachschen Uranyllösung Wasserstoff im Licht entwickelt wird. Er äußert hierzu, daß dieser Befund im Gegensatz zu meinen Angaben stehe, indem ich das aus dem Uranylsalz abgeschiedene Gas für Sauerstoff gehalten haben soll (l. c. S. 689).

Die letztere Behauptung Baur's ist unrichtig. Ich habe mich überhaupt nie über die Natur dieses Gases geäußert. Nachdem nämlich durch meine erwähnte Versuche gezeigt worden war, daß das von Bach angegebene Verfahren nicht zum Nachweis einer künstlichen Reduktion von Kohlensäure geeignet ist, bestand für mich kein weiterer direkter Anlaß, auf die chemischen Umsetzungen näher einzugehen, welche Uranylsalze im Lichte erleiden.

<sup>1)</sup> C. r., Bd. CXVI, S. 1145, 1389 (1893); Arch. scient. nat. Genève, Bd. IX, Nr. 5, S. 401 (1898).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XXXVII, S. 3411 (1904); Ark. f. Kemi, Bd. I, S. 329 (1904).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XXXIX, S. 1672 (1906).

<sup>4)</sup> Proc. Roy. Soc. B., Bd. LXXVIII, S. 318 (1906).