

aber ebenso wie diese einen grundsätzlichen Fehler, denn es ist dabei — wie scheinbar auch bei anderen bisherigen Berechnungen — unberücksichtigt geblieben, daß bei den in Frage kommenden Temperaturen Kohlendioxyd und Wasser weitgehend dissoziert sind. Wie groß diese Dissoziation ist, ist aus der nebenstehenden Abbildung zu entnehmen. Im unteren Teile derselben ist der Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd oder Wasser als Funktion der Temperatur für 760 mm Druck eingetragen⁵⁾. Im Beispiel der Kohlenoxydverbrennung beträgt bei der dem Punkt C entsprechenden Temperatur von 4850° der Dissoziationsgrad fast 99%, d. h. auf 1 Teil wirklich sich bildender Kohlensäure bleiben 99 Teile unverbranntes Gemisch übrig, die mit auf die Verbrennungstemperatur zu erwärmen sind und hierzu nach dem Diagramm $\frac{3}{2} \cdot \frac{99}{1} \cdot 44500 = 6620000$ cal. erforderlich würden. Da nur 68000 cal. zur Verfügung stehen, muß also die Verbrennungstemperatur ganz bedeutend niedriger liegen.

Um die richtige Verbrennungstemperatur zu ermitteln, muß man die nicht vereinigten Anteile des Gemisches in gleicher Weise in Rechnung stellen, wie einen Zusatz indifferenter Gase.

Die Anzahl Mole zweiatomiger Gase, die auf 1 Mol tatsächlich entstandener Kohlensäure (oder Wasser) kommen, beträgt bei der Verbrennung von reinem Kohlenoxyd oder Wasserstoff $n = \frac{1,5x}{1-x}$. Sind außerdem a Mole fremder Gase vorhanden (bei Verbrennung mit Luft ist z. B. $a = 1,89$ Mole N₂ + A) so ist $n = \frac{1,5x+a}{1-x}$. Entsteht bei der Verbrennung gleichzeitig Kohlendioxyd und Wasser (Verbrennung von Kohlenwasserstoffen), so ist zu berücksichtigen, daß infolge des geringeren Partialdrucks die Dissoziation von Kohlendioxyd und Wasser zunimmt — ebenso wie bei der Anwesenheit von Fremdgasen — daß aber ferner der beiden Reaktionen gemeinsame Sauerstoff die Dissoziation zurückdrängt. Ist x der Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd, y der von Wasser, und kommen nach der Reaktionsgleichung m Mole Wasser auf 1 Mol Kohlendioxyd, so ist

$$n = \frac{1,5(x+my)+a}{1+m-(x+my)} \quad (1)$$

bezogen, ebenso wie auch die Wärmetönung, auf 1 Mol Verbrennungsmischung (CO₂ + mH₂O). x und y sind mit den Dissoziationsgraden x_0 und y_0 der reinen Gase durch die Gleichungen verknüpft:

$$\left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \frac{x+my}{x+my+2(1+m+a)} = \frac{x_0^3}{2(1-x_0)^2 \left(1 + \frac{x_0}{2} \right)} = K_1 \quad (2)$$

und

$$\left(\frac{y}{1-y} \right)^2 \frac{x+my}{x+my+2(1+m+a)} = \frac{y_0^3}{2(1-y_0)^2 \left(1 + \frac{y_0}{2} \right)} = K_2, \quad (3)$$

wobei

$$\frac{y}{1-y} = \frac{x}{1-x} \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}. \quad (4)$$

Die Ermittlung der Verbrennungstemperatur wird auf diese Weise etwas kompliziert, immerhin gelangt man durch Probieren unschwer zu dem gewünschten Ergebnis. Man nimmt zunächst einen auf Grund des Diagramms geschätzten Wert für t an und entnimmt dem unteren Schaubild die zugehörigen Werte für x_0 und y_0 . Zur Berechnung von x und y nach Gleichung (2) und (3) wird man sich wieder mit einer Näherungsrechnung mittels Probierens begnügen müssen. Mit dem schließlich gefundenen n berechnet man den zu t gehörigen Energieinhalt J aus dem oberen Schaubild. Die Rechnung ist solange mit geänderten t -Werten zu wiederholen, bis J_t gleich der Verbrennungswärme ist.

Auf diese Weise sind für einige Reaktionen die Maximaltemperaturen ermittelt und in der Tabelle zusammengestellt worden. Die Werte weichen von den meisten bisher veröffentlichten stark ab; die Temperaturen, insbesondere die für die Verbrennung mit reinem Sauerstoff, ergeben sich sehr viel niedriger, was indessen mit allen sonstigen Erfahrungen durchaus übereinstimmt.

Reaktion und Wärmetönung ^{*)}	Verbrennungswärme pro cbm Verbr.-Produkt (15°, 1 at)	Verbrennung mit O ₂				Verbrennung mit Luft			
		t max.	100 x	100 y	t Bronn	t max.	100 x	100 y	t Bronn
1. H ₂ + 1/2 O ₂ = H ₂ O	57600 cal.	2360 cal.	3150°	—	28,2	3900°	2130°	—	4,4
2. CO + 1/2 O ₂ = CO ₂	68000	2790 "	2675°	50,5	—	5000°	2095°	15,4	—
3. 1/3 CH ₄ + 2/3 O ₂ = 1/3 CO ₂ + 2/3 H ₂ O	63600	2610 "	3020°	79,4	19,2	4400°	1950°	12,5	1,7
4. 1/3 C ₂ H ₆ + 5/6 O ₂ = 2/3 CO ₂ + 1/3 H ₂ O	100700	4120 "	3105°	80,5	20,3	6200°	2200°	26,4	4,3
5. 1/3 C ₂ H ₂ + 1/3 O ₂ = 2/3 CO + 1/3 H ₂	35500	1510 "	4030°	—	—	—	—	—	—
6. Leuchtgas + 0,65 O ₂ = 0,3 CO ₂ + 0,7 H ₂ O	64000	2620 "	3030°	80,6	20,2	—	1975°	14	1,9

*) Bei konst. Druck und Zimmertemperatur, aber bezogen auf Wasser dampf. Die Temperaturen sind auf 5–10° genau ausgerechnet.

Genaue Experimentaluntersuchungen sind meines Wissens bisher nur über die Flammentemperatur bei der Verbrennung von Leuchtgas im Bunsenbrenner ausgeführt worden, dessen Höchsttemperatur zu rund 1800° C gemessen wurde⁶⁾, während sich mit der von Berkenbusch⁷⁾ angegebenen Leuchtgaszusammensetzung bei Verbrennung ohne Luftüberschluß (und ohne Berücksichtigung der Verluste) eine Temperatur von 1975° errechnet, in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment.

Aus der Zusammensetzung der Flammengase haben Haber und Hodsmann⁸⁾ die Maximaltemperaturen bei den Reaktionen 1, 2 und 4 zu etwas über 2800°, 2600° und 3000° indirekt ermittelt.

Ferner ist von Kurlbaum⁹⁾ die Temperatur der Acetylen-Sauerstoff-Schweißflamme zu etwa 3200–3400° gemessen worden. Die hier stattfindende Reaktion ist, da mit nahezu gleichen Volumina Sauerstoff und Acetylen gearbeitet wird, die an fünfter Stelle in der Tabelle behandelte unvollständige Verbrennung zu Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die dem Diagramm zu entnehmende Temperatur von 4030° muß infolge der Spaltung von H₂ in die Atome (H₂ = 2H = 90000 cal.), ferner infolge von Wärmeverlusten durch Strahlung und Wärmeabgabe an die umgebende Luft, sowie durch einen geringen Sauerstoffüberschuß stark erniedrigt werden, was die Differenz gegen die Beobachtung erklärt. Bemerkenswert ist, daß bei dieser unvollständigen Verbrennung eine wesentlich höhere Temperatur erreicht wird als bei der „vollständigen“. Der Grund ist natürlich, daß bei letzterer nur ein verhältnismäßig geringer Bruchteil CO₂ und H₂O gebildet wird. Vermischt man das bei der Reaktion 5 erhaltene Gemisch von CO + H₂ mit 1/2 Mol O₂ von Zimmertemperatur, so steigt die Temperatur, die nach der Mischung 2700° betragen würde, bei der Weiterverbrennung nur noch um 400°. Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Reihen-

folge der Gase nach der Verbrennungstemperatur gegen frühere Berechnungen abweicht. Von Reaktion 5 abgesehen, findet man die höchste Verbrennungstemperatur bei H₂.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren zur graphischen Ermittlung von Verbrennungstemperaturen angegeben und unter Berücksichtigung der Dissoziation von Wasser und Kohlendioxyd die Maximaltemperatur für einige Verbrennungsreaktionen berechnet. Die gefundenen Werte liegen zumeist wesentlich niedriger als die früheren Berechnungen.

[A. 231.]

Über die Fähigkeit der grünen Pflanzen, Formaldehyd im Dunkeln zu fixieren und polymerisieren. Ein Beitrag zur Kenntnis der pflanzlichen Kohlenstoff-Assimilation.

Vorgetragen auf der Hundertjahrfeier deutscher Naturforscher und Ärzte.

Von TH. SABALITSCHKA, Berlin-Steglitz.

(Eingeg. am 25.9. 1922.)

Assimilation ist die Umwandlung anorganischer Substanz im Pflanzenkörper zu organischer, zu Pflanzensubstanz. Der Ammoniak- und Nitratstickstoff wird im Pflanzenkörper zu Eiweiß, die Phosphorsäure zu Nucleoproteiden und Lecithin, die Kohlensäure zu Kohlehydrat. Die Assimilation des Kohlenstoffes findet in den grünen Pflanzenteilen statt, und zwar mit Hilfe des Lichtes, welches das Chlorophyll absorbiert. Der Entdecker der Kohlenstoffassimilation ist der Holländer Ingenhousz in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts. Später erkannte dann Sachs, daß die Verarbeitung der von den Pflanzen aus der Luft aufgenommenen Kohlensäure in den Chlorophyllkörnern erfolgt, und daß dort als erstes sichtbares Produkt Stärke auftritt. Diese ist unter dem Mikroskop zu sehen; man entfernt das Chlorophyll durch Extraktion mit Alkohol und setzt sodann Jodlösung zu, welche die Stärke blau färbt. Somit war die Ausgangsstanz und das Endprodukt der Kohlenstoffaufnahme im Pflanzenkörper ermittelt, nämlich Kohlendioxyd und Stärke, auch der Ort der Zersetzung der Kohlensäure.

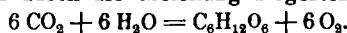
⁵⁾ Nach Bjerrum, Ztschr. f. phys. Chemie 79, 525 u. 543 [1912].

⁶⁾ Berkenbusch, Ann. d. Phys. 67, 649 [1899]; Waggner, ibid. 58, 579 [1896]; E. Schmidt a. a. O. 29, 971 [1908]; und H. Kohn a. a. O. 44, 749 [1914].

⁷⁾ Z. f. physik. Chemie 67, 343 [1909]. Dort sind auch bereits die Maximaltemperaturen kalorimetrisch berechnet worden, jedoch mit den inzwischen überholten Werten von Langen für die spez. Wärmen.

⁸⁾ Siehe Ludwig, Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner, Ber. des Versuchsfeldes für Werkzeugmasch. a. d. T. H. Berlin Nr. 2, Berlin 1912, S. 28.

Nun ist aber von Kohlendioxyd zu Stärke ein weiter Weg. Die verschiedensten Zwischenprodukte können bei dieser Metamorphose auftreten. Daß die unmittelbare Vorstufe der Stärke ein niedrigeres Kohlehydrat als diese ist, z. B. Glucose, ist verständlich. Die Assimilation wird dann durch die Gleichung dargestellt.



Das Wasser ist in der Pflanze alle vorhanden und wird von der Wurzel her fortwährend ergänzt. Es ist auch experimentell festgestellt, daß bei Anreicherung von Zucker in der Pflanze durch künstliche Zufuhr von außen dessen Umwandlung in Stärke stattfindet. Die Pflanze ist somit zur Überführung von Zucker in Stärke befähigt, die Stärkebildung ist die Folge einer Anreicherung an Zucker. Viele Monokotyledonen bilden bei der normalen Assimilation überhaupt keine Stärke, sondern nur Zucker.

Wie entsteht nun aber der Zucker, die Glucose nämlich, aus dem Kohlendioxyd? Wie wird das Kohlendioxyd unter Abspaltung der beiden Sauerstoffatome zum Kohlenstoff oder zum Kohlehydrat, das ja dem Kohlenstoff gleichwertig ist, reduziert? Daß das von dem Chlorophyll absorbierte Licht die treibende Kraft zu dieser Reduktion liefert, ist bereits gesagt. Welchen Verlauf aber die Reduktion nimmt, welche Zwischenprodukte dabei auftreten, das ist eine heute noch nicht endgültig entschiedene Frage. Zu ihrer Lösung beizutragen, ist mein und meiner Mitarbeiter Bestreben.

E. Baur nimmt Oxalsäure, K. A. Hoffmann und Schumpelt nehmen Ameisensäure, Fink und Löb Glykolaldehyd als Zwischenprodukt der Umwandlung der Kohlensäure zu Zucker an. Schon vorher hatte A. v. Baeyer angeregt durch Butlerows Formaldehydkondensation, seine Formaldehydhypothese aufgestellt, nach welcher Formaldehyd als Zwischenprodukt bei der Metamorphose von Kohlendioxyd zu Stärke auftritt. Die Formaldehyd-Assimilationshypothese hat ohne Zweifel für den Chemiker etwas Bestechendes; schon ihr einfacher Reaktionsmechanismus wirkt imponierend. Verschiedene Forscher versuchten die Formaldehydhypothese experimentell zu stützen. Dabei ging man dreierlei Wege. Man bemühte sich, die Gegenwart von Formaldehyd in den Pflanzen nachzuweisen, man studierte das Verhältnis des von der Pflanze bei der Assimilation aufgenommenen Kohlendioxyds zum abgegebenen Sauerstoff und endlich führte man auch Ernährungsversuche mit Formaldehyd an Pflanzen aus. Formaldehyd konnte bis heute noch nicht mit Sicherheit in den Pflanzen nachgewiesen werden. Curtius und Franzen mußten ihre Mitteilung von einem gelungenen Formaldehydnachweis später selbst widerrufen. R. Willstätter und A. Stoll betonen, daß der Nachweis von Formaldehyd in den Pflanzen ohne Bedeutung für die Formaldehyd-Assimilationshypothese sei. Gelingt es in der Tat, Formaldehyd in den Pflanzen nachzuweisen, so kann dieser auch auf andere Weise entstanden sein und nicht durch Desoxydation der Kohlensäure. Hat doch Spoehr gezeigt, daß Formaldehyd sich bei der Photolyse von Glykolsäure, Äpfelsäure und Essigsäure bildet. R. Willstätter und A. Stoll stellen fest, daß in gesteigerter und langdauernder Assimilation der Assimilationsquotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$, ausgedrückt durch die Volumina der beiden Gase, konstant bleibt und genau 1 beträgt. Das heißt, der gesamte Sauerstoff des Kohlendioxyds wird bei der Assimilation entbunden. Erst wenn die Formaldehydstufe erreicht ist, kann ein neues Molekül Kohlendioxyd mit dem Chlorophyll reagieren. Ein Zwischenprodukt von höherer Oxydationsstufe kommt frei nicht vor. Eine der Desoxydationsstufe des Formaldehyds entsprechende Substanz ist auf jeden Fall das Endprodukt der Reduktion der Kohlensäure, vielleicht überhaupt das erste und letzte Produkt der Assimilation; das Ergebnis der Versuche von R. Willstätter und A. Stoll spricht für die Formaldehyd-Assimilationshypothese.

Entsteht in der Tat Formaldehyd als Zwischenprodukt bei der Umwandlung der Kohlensäure in Zucker und Stärke, dann müßte die Pflanze auch im Stande sein, Formaldehyd direkt zu ihrer Ernährung zu benutzen. Versuche in dieser Richtung führten Treboux, Bokorny, Grawe und Wieser und S. M. Baker aus. Das Ergebnis dieser Versuche war aber nicht eindeutig. Auch so weit sie auf eine Fähigkeit der Pflanze hinweisen, Formaldehyd zu ihrer Ernährung zu benutzen, sprechen ihnen R. Willstätter und A. Stoll eine Beweiskraft für die Richtigkeit der Baeyerschen Hypothese ab, da sie im Licht ausgeführt wurden. Es erscheint wahrscheinlich, daß Formaldehyd im Licht zuerst oxydiert, und die entstandene Säure photosynthetisch assimiliert wird. Wie berechtigt dieser Einwand von R. Willstätter und A. Stoll ist, zeigt die von mir neuerdings gemachte Beobachtung, daß die Wasserpest, *Elodea canadensis* im Licht Ameisensäure zum Aufbau von Stärke benutzen kann. Jacoby teilt mit, daß er bei der Kapuzinerkresse eine Erhöhung der Trockensubstanz durch Formaldehyd im Dunkeln beobachtet habe. Ob aber der Formaldehyd nur fixiert oder ob er von der Pflanze umgeformt wird und welche Stoffe bei dieser Umwandlung entstehen, darüber ist nichts bekannt.

Der Chemiker vermißt somit bis heute noch einen sehr wichtigen Beweis für die Richtigkeit der Baeyerschen Assimilationshypothese, nämlich den exakten Nachweis, daß die Pflanze im Dunkeln, d. h. ohne Energiezufuhr, Formaldehyd zu Zucker und Stärke polymerisieren kann. Die Lücke in den zur Stützung der Formaldehydhypothese durchgeführten Versuchen bemühe ich mich auszutüllen. Durch eine geeignete Apparatur gelang es mir, den oberirdischen Teilen der Pflanze, der Kapuzinerkresse nämlich, unter Abschluß von Kohlensäure Formaldehyd zuzuführen, ohne daß sich die Wurzeln in der Formaldehyd-

atmosphäre befanden. Unterirdische Organe der Pflanze sind nämlich gegen Formaldehyd empfindlicher als oberirdische. So konnte ich im Gegensatz zu Jacoby, der mit abgeschnittenen Blättern arbeitete, ganze Pflanzen zu meinen Versuchen verwenden. Der oberirdische Teil von zwei Pflanzen wurde in getrennte abgeschlossene Räume gebracht und den Pflanzen dort unter täglicher Erneuerung der Luft die Kohlensäure entzogen. Nachdem die Pflanzen mehrere Tage der Kohlensäure entbehrten, also gehungert hatten, bot man der einen Pflanze in der Atmosphäre geringe Mengen von Formaldehyd, der anderen Pflanze stand auch weiterhin weder Kohlensäure, noch Formaldehyd zur Verfügung. Zugleich wurde nunmehr vollkommen verdunkelt. Nach mehreren Tagen entnahm ich die Pflanzen der Apparatur, trennte sofort scharf die Blattspreite von den Blattstielen und bestimmte ihre Frischgewichte und ihre Flächen. Die Blattspreiten wurden hierauf möglichst schnell getrocknet, und dann ihr Gehalt an Zucker und Stärke ermittelt. Für je 100 qcm Blattfläche fand ich einmal:

	Zucker	Stärke
beim Formaldehydversuch	6,57 mg	14,9 mg
beim Kontrollversuch	2,29 mg	7,87 mg
und ein andermal		
beim Formaldehydversuch	7,13 mg	11,3 mg
beim Kontrollversuch	2,70 mg	7,16 mg
Für je 100 g Blattfrischgewicht berechneten sich einmal		

	Zucker	Stärke
beim Formaldehydversuch	462 mg	1048 mg
beim Kontrollversuch	144 mg	495 mg
und ein andermal		
beim Formaldehydversuch	667 mg	1057 mg
beim Kontrollversuch	208 mg	550 mg

Die mit Formaldehyd behandelte Pflanze enthielt also wesentlich mehr Zucker und Stärke als die Pflanze, welcher Formaldehyd nicht zur Verfügung stand. Ähnliche Werte ergab eine Reihe von Versuchen gleicher Art und auch ein Versuch, der im Tageslicht ausgeführt war. Selbst wenn die Kontrollpflanze bereits nach dem mehr tägigen Hungern aus der Apparatur entnommen und sofort untersucht wurde, enthielt sie dennoch weniger Stärke, als die andere Pflanze, die sich noch weitere Tage im Dunkeln bei Gegenwart von Formaldehyd befand. Dies zeigt, daß die Pflanze befähigt war, ihren durch das mehr tägige Hungern erschöpften Vorrat an Stärke unter Ausnutzung des Formaldehyds wieder zu ergänzen; damit ist auch ein vielleicht vorhandenes Bedenken beseitigt, der Formaldehyd hemme die den Abbau der Stärke und des Zuckers bewirkenden Fermente in ihrer Tätigkeit, und es wäre so der höhere Gehalt der Formaldehydpflanze an Zucker und Stärke zu erklären.

Ähnliche Ernährungsversuche mit Formaldehyd führte ich auch mit der Wasserpest, *Elodea canadensis*, aus. Die Pflanzen wurden mehrere Tage im Dunkeln aufbewahrt, wobei ihr Stärkegehalt erheblich unter den normalen sank. Hierauf schied man die Pflanzen in drei Teile. Teil I wurde sofort untersucht, d. h. sein Gehalt an Zucker und Stärke bestimmt. Teil II ließ man noch weiter im Dunkeln und führte ihm Formaldehyd, im Wasser gelöst, zu. Teil III stellte man ebensolange im Dunkeln auf, aber ohne daß man ihm Formaldehyd zuführte. Nach zwölf Tagen wurde auch der Gehalt dieser beiden Pflanzen an Zucker und Stärke festgestellt. Bei einem zweiten Versuch bereitete man die zum Versuch zu verwendenden Pflanzen nicht im Dunkeln vor, sondern verminderte ihren Stärkegehalt durch Aufbewahren in kohlensäurefreiem Wasser, und zwar im Tageslicht. Auch dehnte man hier die Versuchsdauer noch länger aus und stellte nur den Stärkegehalt fest. Der Zuckergehalt war nämlich im ersten Versuch bei allen drei Teilen so gering, daß er hier vernachlässigt werden konnte. Je 100 g der vollkommen getrockneten Pflanzen enthielten:

	Versuch 1		Versuch 2	
	Zucker	Stärke	Zucker	Stärke
hungernde Pflanzen vor dem Versuch	192 mg	11240 mg	—	8100 mg
hungernde Pflanzen nach dem Versuch mit Formaldehyd	233 mg	10890 mg	—	10770 mg
hungernde Pflanzen nach dem Versuch ohne Formaldehyd	159 mg	6953 mg	—	7410 mg

Auch hier war, beim zweiten Versuch wenigstens, ein höherer Stärkegehalt der etiolierter Pflanzen nach der Behandlung mit Formaldehyd zu beobachten als vorher.

Durch diese Versuche ist erwiesen, daß sowohl die Kapuzinerkresse, wie auch die Wasserpest befähigt sind, im Dunkeln Formaldehyd zu fixieren und zu polymerisieren, und zwar in den chlorophyllhaltigen Teilen. Das Ergebnis dieser Versuche spricht für die Richtigkeit der Baeyerschen Assimilationshypothese, nach der Formaldehyd ein Zwischenprodukt ist bei der Umwandlung der Kohlensäure zu Stärke im Pflanzenkörper.