

Im Kaliammonsalpeter hat man das besonders hochwertige Ammonnitrat, das in reiner Form wegen seiner ungenügenden Lagerbeständigkeit als Düngemittel nicht geeignet ist, durch Umsetzen mit Kalisalzen als Düngemittel brauchbar gemacht. Der Kaliammonsalpeter enthält neben Kali Stickstoff, zur Hälfte in der rasch wirkenden Nitratform, zur Hälfte in der nachhaltig wirkenden Ammoniakform. Ein Düngesalz, das den Stickstoff ebenfalls in Nitrat- und Ammoniakform jedoch ohne Kali enthält, ist der Leunasalpeter, im wesentlichen ein Doppelsalz aus Ammonsulfat und Ammonnitrat.

Schließlich sind hier noch die verschiedenen Nitrophoska-Volldünger zu nennen. Es sind dies Düngemittel, die durch teilweise Umsetzung wechselnder Mengen von Ammonnitrat mit Kalisalz und Ammonphosphat erhalten werden. Sie enthalten die drei Hauptnährstoffe jeweils in einem Verhältnis, das die volle Auswirkung des Stickstoffs sicherstellt. Während die Nitrats in erster Linie als Kopfdünger in Frage kommen, eignen sich die verschiedenen Nitrophoskasorten sämtlich in gleicher Weise für Grund- wie Kopfdüngung.

Die Entwicklung der deutschen Stickstoffindustrie hat dazu geführt, daß der Stickstoff heute billiger zur Verfügung gestellt werden kann als früher. So kostet zurzeit bei waggonweiser Lieferung 1 kg Stickstoff im Chilesalpeter frachtfrei deutscher Verbraucher durchschnittlich etwa 1,35 M., im deutschen Natronsalpeter aber nur 1,23 M. Der Stickstoff im Natronsalpeter ist also um 9% billiger als im Chilesalpeter. Der deutsche Kalksalpeter, der nach den Erfahrungen führender Wissenschaftler und Praktiker dem Chilesalpeter und dem deutschen Natronsalpeter in der Stickstoffwirkung vollkommen gleichzusetzen ist, kostet pro Kilogramm Stickstoff zurzeit 1,13 M., ist also sogar um 16% billiger als der Stickstoff im Chilesalpeter. Der Stickstoff im schwefelsauren Ammoniak, der vor dem Kriege 1,32 M. kostete, hat jetzt einen Preis von 0,95 M., ist demnach gegenwärtig um 28% billiger als vor dem Kriege. Abgesehen von diesen Preisermäßigungen hat die Errichtung der deutschen synthetischen Stickstoffindustrie auch dazu geführt, daß der Landwirtschaft der Stickstoff heute in einer Mannigfaltigkeit von Formen und Bindungen zur Verfügung gestellt wird, die viel weitergehende Rücksichtnahme auf Pflanzen, Boden und Klima bei der Wahl des Düngers gestattet als ehemals. [A. 38.]

## Die Rolle des Kaliums beim Aufbau der Kohlehydrate.

Von Dr. A. JACOB, Berlin-Nikolassee.

Wissenschaftliche Abteilung des Deutschen Kalisyndikats.

(Eingeg. 10. März 1928.)

Die Theorie, daß das Element Kalium bei der Bildung der Kohlehydrate in der lebenden Pflanze mitwirkt, wurde schon von Liebig aufgestellt, der annahm, das Kali sei mit den Kohlehydraten „vergesellschaftet“. Hellriegel, Wilfarth und Wimmer konnten diese Ansicht experimentell bestätigen. Sie fanden bei Gefäßversuchen zu Zuckerrüben, daß sich nur eine kleine und sehr zuckerarme Rübe bildet, wenn die Rübe an starkem Kalimangel leidet. Sie stellten weiter fest, daß die gebildete Menge Zucker in einem bestimmten Zusammenhang mit dem aufgenommenen Kalium steht, und zwar entsprach 1 g Kaliumoxyd ungefähr einer Zuckerbildung von 25 g<sup>1)</sup>.

Eine ähnliche maßgebende Wirkung der Kalidüngung auf die Produktion von Kohlehydraten wurde bei den klassischen Versuchen der englischen Versuchstation Rothamsted beobachtet, Runkelrüben ergaben daselbst im Durchschnitt mehrerer Jahre die folgenden Erträge:

|                 | ohne Kali | mit Kali |
|-----------------|-----------|----------|
| Blätter . . . . | 7,3       | 8,5      |
| Wurzeln . . . . | 14,7      | 40,1     |

Die Wirkung der Kalidüngung äußerte sich also darin, daß sie eine außerordentliche Vermehrung der Wirksamkeit des Blattes als eines Organes für die Bildung von Kohlehydraten durch Assimilation bedingte<sup>2)</sup>.

In der landwirtschaftlichen Praxis bestätigt sich diese Ansicht von der nützlichen Wirkung der Kalidüngung auf die Bildung von Kohlehydraten dadurch, daß man stets eine besonders günstige Wirkung des Kalis bei allen den Pflanzen beobachtet, bei denen es auf die Bildung von Kohlehydraten ankommt, also z. B. Kartoffeln, Rüben, Obst, Baumwolle usw. Die Mitwirkung des Elementes Kalium bei der Bildung der Kohlehydrate kann nach all diesen Versuchen als empirisch

nachgewiesen betrachtet werden. Da nun aber Kalium kein Bestandteil der Kohlehydrate ist, hat man sich noch keine rechte Vorstellung davon bilden können, in welcher Weise das Kalium zu dem Prozeß der Assimilation, bei dem es nachgewiesenermaßen diese große Bedeutung hat, herangezogen wird. Für die Zwecke der praktischen Düngerlehre würde es aber sicher sehr wertvoll sein, näheren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu gewinnen, da dies die Voraussetzung für eine möglichst günstige Beeinflussung derselben ist. Im folgenden soll daher ein Versuch gemacht werden, in den Mechanismus der Mitwirkung des Kaliums bei der Assimilation auf Grund der neuesten Vorstellungen über den Bau der Atome Einblick zu gewinnen.

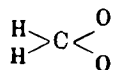
Die Summe der Grundreaktionen, welche aus Kohlendioxyd und Wasser Kohlehydrate aufbauen, läßt sich ausdrücken durch die Gleichung  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 112\,300 \text{ cal} = \text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$ . Diese Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß zu ihrer Durchführung eine sehr hohe Energiezufuhr benötigt wird. Diese Energie, welche die Pflanze befähigt, bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff aus dem Kohlendioxyd abzuspalten, entstammt dem Lichte, wie daraus hervorgeht, daß die Assimilation nur im Lichte vor sich geht. Die Lösung des Problems, Lichtenergie in diesem Ausmaße in chemische Energie überzuführen, ist der Chemie bisher noch nicht gelungen, und eine Erklärung der Art und Weise der Energiezuführung bei der Assimilation ist daher äußerst schwierig. Es sind im Laufe der Jahre mannigfache Theorien über diesen Assimilationsprozeß aufgestellt worden; wir wollen uns hier darauf beschränken, die neuesten Theorien wiederzugeben, welche sich auf die von Willstätter erforschte Konstitution des Chlorophylls begründen<sup>3)</sup>. Willstätter und Stoll hatten erkannt, daß das Chlorophyll eine Magnesiumverbindung ist, und es lag daher nahe, dem Chlorophyll

<sup>1)</sup> Hellriegel, Wilfarth u. Wimmer, Arbeiten der D. L. G., Heft 34.

<sup>2)</sup> Russell, Soil Conditions and Plant Growth, London 1921, S. 70.

<sup>3)</sup> Willstätter, Untersuchungen über das Chlorophyll, Berlin 1913. — Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918.

ähnliche Fähigkeiten zur Synthese zuzuschreiben, wie sie den organischen Magnesiumverbindungen vielfach zukommen. Willstätter und Stoll nahmen an, daß das Chlorophyllmolekül die Fähigkeit hat, Kohlendioxyd und Wasser anzulagern. Aus dieser Anlagerungsverbindung kann sich nach ihrer Ansicht nach gewissen Umlagerungen derselben ein Peroxyd der Formel



abspalten, aus welchem Sauerstoff unter Bildung von Formaldehyd entweicht. Diese Umlagerung des Moleküls erfolgt nach der Theorie von Willstätter und Stoll unter dem Einfluß strahlender Energie, und sie versuchten, durch reaktionskinetische Untersuchungen den Mechanismus der Photosynthese näher aufzuklären.

Auf der Grundlage der von Willstätter gefundenen Ergebnisse ist es Warburg gelungen, durch theoretische Überlegungen über den Mechanismus des Assimilationsvorganges wertvolle Beiträge zur Erkenntnis dieses Vorganges zu liefern<sup>4)</sup>. Bei seinen Untersuchungen erwies es sich als wahrscheinlich, daß bei der Assimilation neben Reaktionen, die durch das Licht beeinflusst werden, noch andere einhergehen, die sich auch im Dunkel vollziehen. Bei niedriger Strahlungsintensität war es aber die photochemische Teilreaktion, welche die Geschwindigkeit des ganzen Prozesses beherrschte.

Warburg versuchte insbesondere, die Energetik der Kohlensäureassimilation im Sinne der Quantentheorie aufzuklären. Dabei stellte sich heraus, daß die Energie des Elementarquantums in keinem Spektralbezirk auch nur annähernd ausreicht, um die völlige Reduktion eines Moleküls Kohlensäure zu ermöglichen. Er nimmt daher an, daß die Reaktion stufenweise vor sich geht, indem verschiedene aktivierte Chlorophyllmoleküle nacheinander mit dem Kohlensäuremolekül reagieren.

Holluta<sup>5)</sup>, der eine erschöpfende Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der Theorien von der Assimilation gibt, stellt sich im allgemeinen auf den Boden der Theorie von Warburg. Nach seiner Ansicht wird die Kohlensäure unter Mitwirkung strahlender Energie bis zur Stufe der Kohlehydrate meßbar langsam reduziert in einer Stufenreaktion, an welcher Licht- und Dunkelreaktionen beteiligt sind. Zunächst wird das Chlorophyll durch Bestrahlung chemisch aktiviert: Chlorophyll + Energie = aktiviertes Chlorophyll. Das aktivierte Chlorophyll nimmt in einer Dunkelreaktion die Kohlensäure auf. Unter abermaliger Aufnahme von Strahlungsenergie lagert sich die Verbindung von Kohlensäure mit Chlorophyll um, und die so entstandene Verbindung spaltet sich unter dem Einflusse strahlender Energie in Chlorophyll und Formaldehyd-Peroxyd. Die weiteren Vorgänge, die Überführung von Formaldehyd zu Kohlehydrat, gehen wieder im Dunkel, teilweise unter dem Einfluß von Katalysatoren, vor sich. Holluta weist selbst darauf hin, daß dieses Schema noch der experimentellen Aufklärung bedarf. Es ist von ihm hauptsächlich deswegen aufgestellt worden, um den Vorgang der Energieaufnahme aus dem Lichte zu erklären, da er Bedenken gegen das komplizierte System von Folgereaktionen hat, welches nach Warburg anzunehmen ist.

<sup>4)</sup> Warburg, Biochem. Ztschr. Bd. 100, 103.

<sup>5)</sup> Holluta, Die neueren Anschauungen über die Dynamik und Energetik der Kohlensäureassimilation, Stuttgart 1926.

Auch die von Holluta aufgestellte Formulierung vermag aber nicht völlig zu befriedigen, da sie einen dreimaligen Eingriff der Lichtenergie in den Reaktionsverlauf an verschiedenen Stellen desselben voraussetzt. Ein Weg, diese Schwierigkeit zu vermeiden, scheint darin gegeben zu sein, daß man eine Mitwirkung des Kaliums bei der Photosynthese zur Erklärung heranzieht. Eine derartige Annahme liegt sehr nahe, wenn man berücksichtigt, daß das Kali nicht nur an und für sich bei dem Assimilationsprozeß maßgebend beteiligt ist, sondern daß die Mitwirkung des Kalis in engem Zusammenhang mit der Ausnützung der Lichtenergie steht, wie vor allem die Untersuchungen der englischen Versuchsstation Rothamsted nachgewiesen haben<sup>6)</sup>.

Bei diesen langjährigen Dauerversuchen stellte sich heraus, daß die Kaliwirkung in den einzelnen Jahren sehr verschieden ist. Das Kali hatte vor allem in Jahren mit ungünstiger Witterung einen besonders günstigen Einfluß. Wenn z. B. den Kartoffeln nur wenig Kali gegeben war, zeigte sich die Kartoffelernte sehr stark abhängig von der Menge Sonnenschein, die ihr während ihrer Wachstumsperiode zur Verfügung stand. In der nachstehenden Tabelle, in der die Jahre nach der Anzahl von Stunden Sonnenschein in den Monaten Juli bis Oktober angeordnet sind, ändert sich in Abwesenheit von Kali die Erntemenge ziemlich regelmäßig mit der Anzahl von Sonnenscheinstunden. Bei den Parzellen jedoch, welche Kali erhalten hatten, ist der Rückgang der Ernte, der durch den Mangel an Sonnenschein bewirkt wurde, ganz wesentlich geringer.

Ertrag an Kartoffeln in dz je ha in nach Sonnenscheinstunden während der Monate Juli bis Oktober angeordneten Jahren.

|   | 1922  | 1925  | 1926 | 1924  | 1923  |
|---|-------|-------|------|-------|-------|
| Zahl der Sonnenscheinstunden von Juli bis Oktober . | 519   | 544   | 578  | 603   | 708   |
| Kartoffelertrag ohne Kali .                         | 62,0  | 126,3 | —    | 155,6 | 244,0 |
| Kartoffelertrag mit Kali .                          | 208,3 | 246,5 | —    | 182,8 | 307,5 |

Sir John Russell zieht daraus die Folgerung, daß das Kali irgendwie in der Lage ist, den Mangel an Sonnenschein auszugleichen. Auf alle Fälle deutet diese Erscheinung darauf hin, daß die Beteiligung des Kaliums am Wachstumsprozeß der Pflanze mit der Wirkung des Lichtes in unmittelbarem Zusammenhang steht, und es liegt nahe, anzunehmen, daß der vermehrte Kaligehalt der auf den mit Kali gedüngten Parzellen wachsenden Pflanzen dieselben befähigt hat, die Energie des Sonnenlichtes besser zu verwerten, so daß auf diese Weise der sonst unvermeidliche Ernterückgang vermieden wurde.

Auch anderweit ist beobachtet worden, daß die Kaliumaufnahme der Pflanzen in Jahren mit geringerer Sonnenscheinintensität besonders stark zu sein pflegt. Dies legt ebenfalls den Schluß nahe, daß die Pflanze unter diesen Verhältnissen bestrebt ist, durch verstärkte Kaliumaufnahme ihren Apparat zur Verwertung der Lichtenergie zu verbessern, um dadurch zu einer stärkeren Ausnutzung der geringen zur Verfügung stehenden Lichtmenge befähigt zu werden.

Noch eindringlicher und direkter wird auf den Zusammenhang des Kaliums mit der Belichtung der Pflanze durch die mikrochemischen Untersuchungen von Stoklasa hingewiesen<sup>7)</sup>. Stoklasa, der ebenfalls der Ansicht ist, daß das Kalium bei der Photosynthese maßgebend beteiligt ist, sieht dies schon dadurch nach-

<sup>6)</sup> Russell, Vortrag auf dem VII. Kalitag, Berlin 1926 (Mitteilungen der Deutsch. landwirtsch. Ges., Stück 13.) Vgl. auch S. 312 dieses Heftes.

<sup>7)</sup> Stoklasa, Biochem. Ztschr. Bd. 108.

gelegt, daß das Kali in der Pflanze sich an denjenigen Stellen anhäuft, an denen die Gelegenheit der Durchführung der Photosynthese geboten ist. Bei mikrochemischen Studien über die Lokalisation des Kalium-Ions in den Blättern verschiedener Kulturpflanzen fand er nicht nur stets das Kalium-Ion in den chlorophyllhaltigen Zellen vor, sondern er konnte auch konstatieren, daß die Verteilung des Kaliums ganz charakteristisch ist. Das unmittelbar unter der oberen Epidermis befindliche Palisadengewebe enthält das meiste Kalium; in den darunter gelegenen Geweben nimmt der Kaliumgehalt ab und steigt wieder im Schwammparenchym unter der unteren Blattepidermis. In den einzelnen Zellen kommt das meiste Kalium in der Umgebung der Chlorophyllkörper vor.

Die Wirkung der Lichtstrahlen bei der Photosynthese ist im Palisadengewebe unterhalb der oberen Blattepidermis am stärksten, und diese Zellen enthalten auch in der Tat das meiste Kalium. Je tiefer man in das Mesophyll hineindringt, um so schwächer wird die Wirkung der Lichtstrahlen, und der Kaliumgehalt der einzelnen Zellen nimmt ab. In der Zellschicht der unteren Epidermis wird die Intensität des Lichtes, das hier von unten eindringen kann, stärker, der Kaliumgehalt nimmt zu, aber nicht in dem Maße, wie bei der oberen Epidermis.

Den Grund für die Wirksamkeit des Elementes Kalium bei der Photosynthese sieht Stoklasa in der Radioaktivität dieses Elementes. Daß das Kalium Elektronen aussendet, wurde zuerst von I. I. Thomson im Jahre 1905 hervorgehoben. Die Kalisalze besitzen eine schwache Radioaktivität, die eine spezifische Atom-eigenschaft des Kaliums zu sein scheint. Wenn diese Aktivität auch sehr gering ist, so ist sie doch sicher nachgewiesen, und zwar läßt sich die photographische Platte bei längerer Einwirkung von Kalium schwärzen. Einen Hinweis auf die Radioaktivität des Kaliums bildet ferner das Auftreten von Helium in den Gasblasen, die in den Kalibergwerken vielfach in Steinsalzkristallen eingeschlossen gefunden werden. Auch der Umstand, daß das Kalium im periodischen System der Elemente nicht an der seinem Atomgewicht entsprechenden Stelle erscheint, dürfte damit in Zusammenhang stehen. Es ist außerordentlich merkwürdig, daß das Kalium die Eigenschaft der Radioaktivität zeigt, die sonst nur auf Elemente mit hohem Atomgewicht beschränkt ist, und es deutet dies darauf hin, daß das Kalium tatsächlich eine Sonderstellung unter den Elementen einnimmt.

Wenn Stoklasa diese Radioaktivität des Kaliums heranzieht, um die Wirkung des Kaliums zu erklären, so stützt er sich dabei auf die Beobachtung, daß er entsprechende Wirkungen, wie sie dem Kalium eigentümlich sind, auch durch Radiumemanation erzielen konnte. Er stellte hierzu Versuche mit Zuckerrüben an, bei denen er nach der Ernte die Blattrosetten ungefähr 5 cm über dem Rübenkopf abschnitt. Die Rüben wurden den Winter über sorgfältig aufbewahrt und im Frühjahr in Vegetationsgefäße eingesetzt, in denen sie alle Pflanzennährstoffe außer Kalium zur Verfügung hatten. Die erste Gruppe dieser Gefäße wurde in eine Dunkelkammer gebracht. Ein Teil der Gefäße wurde dort mit radiumemanationhaltigem Wasser begossen, die anderen Gefäße nur mit destilliertem Wasser. Während bei letzteren in der Dunkelkammer sich die Herzblätter nur sehr langsam entwickelten, wuchsen sie in jenen Gefäßen, welche Radiumemanation enthielten, üppig und bildeten große Rosetten. Durch mikrochemische Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß die etiolierte,

reine Blattsubstanz nicht viel Kalium aufgenommen hatte. Dies spricht dafür, daß nicht eine katalytische Wirkung des Stoffes Kalium zur Erklärung seiner Beteiligung an der Photosynthese herangezogen werden kann, sondern daß für diesen Prozeß maßgebend die Energie ist, die in irgendeiner Weise von dem Kalium ausgesandt wird. Bei Belichtung verhielten sich die Gefäße mit und ohne Emanation umgekehrt. Die mit Emanation begossenen Gefäße blieben hier im Wachstum ganz wesentlich zurück. In diesem Falle enthielt die grüne Blattmasse große Mengen von Kalium, und Stoklasa nimmt an, daß die vom Kalium ausgesandte Strahlung in einem gewissen biologischen Gegensatz zu den Strahlen der Radiumemanation steht, so daß beide sich gegenseitig schädlich beeinflussen. Die Wirkung der radioaktiven Strahlen war in den Phasen am schädlichsten, wo die Chlorophyllapparate sich besonders üppig entwickelten und reich an Kalium waren.

Auf Grund dieser Überlegungen nimmt Stoklasa an, daß es die die ganze Zelle durchdringenden radioaktiven Strahlen des Kaliums sind, welche unter Mitwirkung des Chlorophylls, als des photodynamisch wirkenden Lichtüberträgers, den Mechanismus der Kohlen-säureassimilation beherrschen. Bei der von Stoklasa aufgestellten Theorie liegt aber ein gewisser Widerspruch darin, daß zur Auswertung der Radioaktivität des Kaliums, die doch vom Lichte unabhängig sein müßte, die Belichtung erforderlich ist, während die Emanation ihre Wirkung auch im Dunkel äußert. Daß Stoklasa die Radioaktivität als Erklärung für die vom Kalium betätigte Elektronenaus-sendung, in der er das wirksame Agens zur Durchführung der Photosynthese sieht, heranzieht, dürfte darin begründet sein, daß seine Forschungen aus einer Zeit stammen, in der man von dem inneren Aufbau der Atome noch nicht die Vorstellungen hatte, die man jetzt auf Grund des Bohrschen Atommodells besitzt, so daß es ihm nicht möglich war, einen engen Zusammenhang zwischen der Lichtenergie und der Energieaussendung des Kaliums anzunehmen. Mit sicherem Gefühl hat Stoklasa jedenfalls darauf hingewiesen, daß das Kalium an der Lieferung der für diesen Prozeß benötigten Energie beteiligt ist.

Auf Grundlage der neueren Atomlehre läßt sich die Theorie von Stoklasa dahin weiterentwickeln, daß man das Grundprinzip der Wirkung des Kaliums darin erblickt, daß dieses dank einer eigenartigen Struktur seines Atoms, die sich schon in der starken Energie, die bei Reaktionen mit Kalium frei wird, sowie in seiner Radioaktivität äußert, befähigt ist, die Energie des Lichtes gewissermaßen aufzuspeichern und in einer konzentrierten Form wieder von sich zu geben. Nach der von Bohr und seinen Nachfolgern entwickelten Theorie müssen wir uns den Aufbau der Atome so vorstellen, daß negativ geladene Elektronen die positiv geladenen Atomkerne auf gewissen Gleichgewichtsbahnen umkreisen. Daß diese Elektronen nicht unter der Wirkung der elektrostatischen Anziehung allmählich auf den positiven Atomkern zurückfallen, ist zu erklären durch die Plancksche Quantentheorie, nach der auch die Energie nicht ins unendliche teilbar, sondern aus kleinsten Teilchen, den Quanten, zusammengesetzt ist. Ein Elektron kann seine Bahn um den Atomkern nur in der Weise ändern, daß es einen Energiesprung um ein oder mehrere Quanten vornimmt. Während das Elektron, solange es auf seiner regulären Bahn um den Atomkern kreist, Energie weder aufnimmt noch abgibt, wird es dies in quantenmäßig definierten Beträgen tun, wenn es

aus einer Bahn in die andere übergeht. Unter dem Einfluß der Belichtung setzen die Atome die Energie der adsorbierten Strahlung in kinetische Energie ihrer Elektronen um. Die Energieaufnahme der Elektronen läßt dieselben aus einer engeren Bahn in entferntere Bahnen übergehen, ja, unter Umständen sogar das Atom verlassen. Dieses Austreten von Elektronen aus dem Atom unter dem Einfluß der Lichtstrahlen wird als *lichtelektrischer Effekt* oder *Photoeffekt* bezeichnet<sup>\*)</sup>. Die Elektronen, die unter dem Einfluß des Lichtes ausgeschleudert werden, haben ähnliche Eigenschaften wie Kathodenstrahlen, und es ist daher sehr naheliegend, daß sie in den Mechanismus chemischer Reaktionen eingreifen können. Durch das Bombardement mit Elektronen können die Bindungen im Molekül gelockert, beziehungsweise zerstört werden, so daß Reaktionsmöglichkeiten geschaffen werden, die sonst nicht bestehen. Der lichtelektrische Effekt könnte also in ähnlicher Weise zur Erklärung der Assimilation herangezogen werden, wie dies *Stoklasa* mit der Radioaktivität tut. Da das Kalium seine Wirkung nur im Lichte betätigt, während eine radioaktive Strahlung auch im Dunkeln wirken müßte, scheint es aber näherzuliegen, an Stelle der schwachen Radioaktivität des Kaliums eine Elektronenaussendung unter dem Einfluß des Lichtes heranzuziehen. Der Einwand, daß die Assimilation im Dunkeln deswegen nicht vor sich geht, weil für einen anderen Teil der Reaktion, der nicht mit dem Kalium zusammenhängt, das Licht benötigt wird, wird dadurch widerlegt, daß bei Gegenwart von Radiumemanation *Stoklasa* auch im Dunkeln ein befriedigendes Wachstum erzielte.

Verschiedene Umstände deuten darauf hin, daß das Kalium für die Auslösung eines lichtelektrischen Effektes besonders befähigt ist. Die Grenzwellenlängen, die in der Lage sind, den Photoeffekt zu erregen, pflegen um so höher zu sein, je elektropositiver ein Metall ist; bei dem stark elektropositiven Kalium ist daher anzunehmen, daß ein besonders großer Bereich von Lichtwellen zur Auslösung des Photoeffektes befähigt ist. Es ist sogar behauptet worden, daß schon die gewöhnliche Temperatúrausstrahlung bei Zimmertemperatur ausreichen soll, um Elektronen aus dem Kaliumatom abzuspalten; allerdings könnte dieses Freiwerden von Elektronen auch durch die Radioaktivität des Kaliums erklärt werden. Eine besondere Stellung hinsichtlich des Photoeffektes nimmt das Kalium, wie allerdings auch die anderen Alkalien, dadurch ein, daß es neben dem normalen Photoeffekt auch noch einen sogenannten selektiven Photoeffekt aufweist. Dieser selektive Photoeffekt kommt wahrscheinlich in der Weise zustande, daß gewisse Elektronen des Kaliumatoms durch das einfallende Licht zu besonders starken Resonanzschwingungen angeregt werden. Kolloidale Modifikationen von Kali, wie man sie durch Destillation der Metalle oder Zersetzung der Metallhydrüre mittels Kathodenstrahlen herstellt, zeigen eine besonders starke Ausbeute an Elektronen, denn wenn das Licht in Metallschichten von so kleinen Dimensionen zur Absorption gebracht wird, können natürlich auch diejenigen Elektronen entweichen, die sonst durch Absorption wieder eingefangen werden, wenn sie von dem einfallenden Licht in Freiheit gesetzt waren.

<sup>\*)</sup> R. Pohl und P. Pringsheim: Die lichtelektrischen Erscheinungen, Braunschweig 1914.

Der Lichteffect kommt nicht nur den reinen Metallen zu, sondern auch den Metallsalzen. Allerdings wird die Aussendung von Elektronen um so mehr erschwert, je elektronegativer das Atom ist, an welches das Metall gebunden ist. Da die Pflanze aus den Kalisalzen aber hauptsächlich das Kalium aufnimmt, während die Säure zurückgewiesen wird, könnte man immerhin annehmen, daß es in Verbindungsformen auftritt, welche die Möglichkeit des Auftretens des Photoeffektes nicht durch derartig starke Bindung verhindern.

In der Pflanze ist das Kalium in unmittelbarer Nähe des Chlorophylls abgelagert. Ein Photoeffekt braucht daher nach außen gar nicht in Erscheinung zu treten, wenn man sich vorstellt, daß die aus dem Kalium ausgeschleuderten Elektronen sofort von der Anlagerungsverbindung Chlorophyll-Kohlensäure eingefangen werden, die nach *Willstätter* anzunehmen ist. Bei ähnlichem Übergang eines lichtelektrisch befreiten Elektrons von einem Molekül zum anderen werden vielfach Fluoreszenzerscheinungen beobachtet; auch das Chlorophyll soll in der lebenden Pflanze nach *Noack* eine Fluoreszenzerscheinung zeigen.

Wenn die bis jetzt von den Physikern durchgeführten Untersuchungen über den lichtelektrischen Effekt des Kaliums an und für sich auch noch nicht dazu berechtigen, mit Bestimmtheit den lichtelektrischen Effekt als die Ursache der Kaliwirkung anzunehmen, so dürften sie doch auf alle Fälle dazu ermutigen, die Betätigung des Kaliums bei der Ausnutzung der Lichtenergie systematisch zu untersuchen; denn wenn sich die von uns aufgestellte Hypothese bestätigt, würde sie die oben gefundene Schwierigkeit aufklären, die darin besteht, daß die Energie des Lichtes nicht ausreicht, um quantenmäßig den Sprung von Kohlendioxid zum Formaldehyd zu erklären. Nach der lichtelektrischen Auffassung der Kaliwirkung würde diese dadurch zu erklären sein, daß eine Aufspeicherung der Lichtenergie im Kaliumatom stattfindet, welches durch Aussenden von Elektronen die Energie in konzentrierter Form, wie sie zur Durchführung der Reaktion nötig ist, wieder von sich gibt.

Eine Entscheidung darüber, ob die Annahme einer Mitwirkung des Kaliums bei der Ausnutzung der Lichtenergie berechtigt ist, setzt allerdings experimentell außerordentlich schwierige Untersuchungen voraus, bei denen anzustreben wäre, den Reaktionsmechanismus der Assimilation sowohl in seiner Abhängigkeit von der Belichtung wie auch von dem Kaliumgehalt der Chlorophyllzellen zu erfassen. Wenn es gelänge, das Kalium in einen gesetzmäßigen Zusammenhang mit der zugeführten Lichtenergie zu bringen, würde das Kalium nicht als Baustein der Pflanze, sondern als der die Wachstumsenergie liefernde Motor, der das ganze Leben der Pflanze beherrscht, zu betrachten sein. Für den Agrikulturchemiker würde eine derartige Gesetzmäßigkeit von großem Werte sein, um die Schwierigkeiten aufzuklären, welche es bietet, den analytisch bestimmten Gehalt eines Bodens an aufnehmbarem Kali in Beziehung zu dem tatsächlichen Kalibedarf der Pflanze zu bringen, der von der Witterung sehr stark abhängig ist. Neue Arbeitsziele würden sich damit der Agrikulturchemie bieten, um eine größere Sicherheit in der Vorhersage des Kalibedarfs unserer Ernten anzustreben und dadurch weiterzukommen bei der Lösung ihrer wichtigen Aufgabe, eine intensive Düngung auf rationeller Grundlage zu ermöglichen.