

des Phosphoreszenzlichtes von gelbgrün nach gelb, schien aber die Intensität etwas zu vermindern.

Durch die Angaben von Niewenglowski¹⁾, W. Arnold²⁾ und Anderen wurden wir veranlasst, zu prüfen, ob die phosphorescirenden Blenden Becquerel-Strahlen aussenden. Aber auch nach intensiver Tagesbelichtung oder nach 5 Minuten langem Bestrahlen mit durch eine Quarzlinse concentrirtem Bogenlicht (20 Ampère) liessen alle unsere Proben weder am Elster-Geitel-Elektroskop noch auf der photographischen Platte mit zwischengelegtem, schwarzem, lichtdichtem Papier auch nur den geringsten Effect beobachten. Selbst wenn die Blenden durch intensive Kathodenstrahlen zu sehr starker grüner Phosphoreszenz gebracht waren, zeigten sie gleich danach dennoch keine Spur von radioactiven Wirkungen. Ebenso wenig erhielten wir solche mit stark geglühtem Calciumwolframat, das namentlich bei Gegenwart von Spuren Wismuth oder Kupfer gegen Becquerel- und Kathoden-Strahlen empfindlich ist. Im Kathodenraum leuchteten solche Präparate so hell blau, dass man dabei kleine Druckschrift bequem lesen konnte; aber auch unmittelbar danach war weder α - noch β -Activität vorhanden.

Nur mit Balmain'scher Masse (Spuren von Wismuth und Alkalisalz enthaltendem Schwefelcalcium) erhielten wir bisweilen Andeutungen von einer schwarzes Papier oder dünne Aluminiumfolie durchdringenden Wirkung; da aber aus diesem Phosphor an der Luft fortwährend etwas Schwefelwasserstoff entweicht, so müssen wir Letzterem diese scheinbaren Effecte zuschreiben.

524. H. Euler: Zur Kenntniss der Assimilationsvorgänge. I.

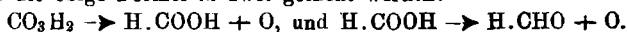
(Eingegangen am 13. August 1904.)

Nach einer von Baeyer³⁾ ausgesprochenen Hypothese wird allgemein angenommen, dass der Formaldehyd das erste Assimilationsproduct der Kohlensäure in den grünen Pflanzentheilen bildet. Die Reaction wird am einfachsten durch die Gleichung $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H.CHO} + \text{O}_2$ formulirt⁴⁾.

¹⁾ Compt. rend. 122, 384 [1896].

²⁾ Wiedemann's Ann. 61, 316 [1897]. ³⁾ Diese Berichte 3, 68 [1870].

⁴⁾ Nimmt man an, dass bei der Bildung von Formaldehyd als Zwischenproduct Ameisensäure auftritt (Erlenmeyer, diese Berichte 10, 634 [1877]), so kann die obige Formel in zwei getheilt werden:



Bekanntlich geschieht diese Assimilation nur unter der Einwirkung der Lichtstrahlen, und durch diese wichtigste Ver wandelung der strahlenden in chemische Energie gewinnt diese Reaction für die theoretische Chemie keine geringere Bedeutung, als sie für die Biologie besitzt.

Beim Beginn einer systematischen Untersuchung, deren erste präparative Resultate demnächst mitgetheilt werden sollen, lagen eine Reihe von einzelnen Versuchen und Angaben vor, welche nachgeprüft und ergänzt werden mussten, ehe sie zum Ausgangspunkt weiterer Forschung dienen konnten.

Die Angaben früherer Autoren, sodann die Resultate meiner Nachprüfungen und der daraus sich ergebende Stand unserer Kenntnisse über Bildung und Rolle des Formaldehyds sollen hier kurz mitgetheilt werden.

In biologischer Hinsicht kommen folgende Punkte in Betracht:

1. Festgestellt ist, dass die Kohlensäure nur unter der directen Einwirkung von Lichtstrahlen assimilirt wird. Dass dies in der höheren lebenden Pflanze nur durch die chlorophyllhaltigen Zellen geschieht, ist zwar nicht sichergestellt¹⁾, aber jedenfalls sehr wahrscheinlich. Nicht entschieden ist, ob die Chlorophyllsubstanzen diese Function auch ausserhalb der lebenden Zelle ausüben können²⁾.

2. Formaldehyd wirkt schon in recht geringer Menge als Gift; andererseits werden geringe Mengen Formaldehyd, wenn sie von gewissen Pflanzen ertragen werden, auch im Licht nicht verarbeitet³⁾. Es kann also der Formaldehyd nur als ein schnell verschwindendes und demgemäss schnell sich bildendes Zwischenproduct auftreten, das in jedem Augenblick nur in sehr geringer Concentration vorhanden ist.

3. In gewissem Gegensatz hierzu steht das Resultat, zu welchem G. Polacci nach seinen Versuchen gelangt ist, dass freier Formaldehyd in nachweisbaren Mengen in den Pflanzen vorhanden ist. Nach dem Referat⁴⁾ über diese Untersuchung, welche mir im Original nicht zugänglich gewesen ist, hat der Verfasser Blätter, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen waren, mit Wasser verrieben und extrahirt, worauf der Extract destillirt wurde. Im ersten Theil des Destillates wies Polacci Formaldehyd mit verschiedenen Reagentien nach; nämlich u. a. mit Codein und Schwefelsäure (wobei geringe

¹⁾ Eine photosynthetische Kohlenstoff-Assimilation ohne Chlorophyll hat Engelmann bei den Purpurbacterien festgestellt.

²⁾ Siehe R. O. Herzog's (Zeitschr. für physiolog. Chem. 35, 459) Wiederholung der Versuche von Friedel (Compt. rend. 132, 1131) und Macchiati, (Rév. gén. bot. 15, 20 [1903]).

³⁾ Treboux, Flora 92, 93 [1903].

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1899 II, 381. Bull. chim. Farm. 38, 601 [1899].

Mengen Formaldehyd Violettfärbung hervorrufen) und mit Anilin (weisse Färbung durch Methylenanilin).

Von diesen Reactionen ist wohl diejenige mit Anilin als die sicherste anzusehen¹⁾ und in vorliegendem Falle, wo es sich um ein Destillat handelt, das alle möglichen pflanzlichen Bestandtheile und Zersetzungsproducte enthalten kann, jedenfalls empfindlichen Farbreactionen vorzuziehen.

Bei entsprechenden Versuchen, die ich mit Kartoffelblättern (in wenig Wasser verrieben) angestellt habe, konnte ich die Resultate Hrn. Polacci's insofern bestätigen, als im ersten Theil des Destillates mit einer gesättigten, wässrigen Anilininlösung eine starke, im zweiten Theil eine schwache, im dritten Theil eine eben noch wahrnehmbare Trübung auftrat. Ausserdem trat die Trübung im undestillirten Extract, allerdings schwach, auf, dagegen nicht mehr im Rückstand.

Was die Deutung dieses Ergebnisses betrifft, so liegt hier meiner Ansicht nach noch kein bindender Beweis für die Anwesenheit von Formol im Destillat vor, da die Trübung zu gering ist, um als Methylenanilin identificirt werden zu können, und auch von anderen, in dieser Hinsicht unbekannten flüchtigen Bestandtheilen hervorgerufen sein kann.

Aber, auch wenn man durch das Zusammenfallen der vielen, von Hrn. Polacci angegebenen Reactionen das Auftreten von Formol im Destillat als wahrscheinlich ansieht, so ist doch keineswegs bewiesen, dass die entsprechende Menge Formol frei in der Pflanze vorhanden war. Wenn Formaldehyd in der Pflanze vorkommt, muss er, wie aus früheren Versuchen²⁾ und meinen eigenen hervorgeht, mit Eiweiss und Aminokörpern der Pflanze zu Condensationsproducten zusammentreten, welche, so viel bis jetzt bekannt ist, von Wasser weitgehend zersetzt werden. Ich habe mich davon beim Methylenasparagin überzeugt; eine ausführlichere Bearbeitung der Frage nach der Dissociation der Formaldehyd-Eiweiss-Producte ist hier in Angriff genommen. Es ist demnach wenigstens sehr möglich, dass der Formaldehyd bei obigem Versuch erst bei der Destillation aus solchen Condensationsproducten freigemacht worden ist.

¹⁾ Ich kann die Angabe Trillat's (Bull. soc. chim. de Paris 9, 305) über die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaction bestätigen, wonach noch 1 Theil Formaldehyd in 20000 Theilen Wasser nachgewiesen werden kann.

²⁾ F. Blum, Zeitschr. für physiolog. Chem. 22, 127 [1896]. H. Schiff, Ann. d. Chem. 310, 25 [1899]. Siehe auch die Arbeiten von E. Schulze und N. Castoro, Zeitschr. für physiolog. Chem. 38, 199 [1903] und 41, 455 [1904].

Ob die ausserordentlich geringe Trübung, welche im Extract vor der Destillation wahrgenommen wurde, von einer entsprechenden Spur freien Formaldehyds in Gegenwart von Eiweisskörpern bedingt sein kann, muss erst durch weitere Versuche entschieden werden. Erwähnt seien noch entsprechende Versuche, welche mit trockenem Heu angestellt wurden, wo wohl niemand die Gegenwart von freiem Formol annehmen wird; auch in den Destillaten dieser Extracte wurden schwache Trübungen mit Anilininlösung beobachtet.

Von den chemischen Daten scheinen folgende die wichtigsten zu sein:

1. Die auffallenden Resultate von A. Bach¹⁾, welcher angiebt, Kohlensäure ohne Mitwirkung von Chlorophyllsubstanz in einer Lösung von Urannitrat zu Formaldehyd reducirt zu haben.

»Ich habe einen Strom gut gereinigter Kohlensäure in zwei Flaschen durch eine Lösung von 1.5-procentigem Uranacetat geleitet und dieselben der directen Sonnenstrahlung ausgesetzt. Die erste dieser Flaschen war mit schwarzem Papier umhüllt worden, um die ganze Strahlung aufzufangen. Ein Theil der gleichen Lösung wurde in einer verschlossenen Flasche gleichzeitig mit den beiden anderen dem Sonnenlichte ausgesetzt. Bei den zahlreichen Versuchen, welche ich mit einem solchermaassen angestellten Apparat angestellt habe, habe ich jedesmal festgestellt, dass die braune und klare Lösung 20–30 Minuten nach dem Anfang der Operation sich in der bestrahlten Flasche zu trüben begann und einen mehr oder weniger grünlichen Ton annahm. Nach Verlauf einer gewissen Zeit vermehrte sich die Trübung, und es bildete sich nach Unterbrechung des Kohlensäurestromes ein geringer Niederschlag, zum Theil hellbraun, zum Theil violettbraun, welcher, auf ein Filter gebracht und gewaschen, eine violette Farbe annahm. Auf dem Filter sich selbst überlassen, färbte er sich gelb und verwandelte sich in Uranihydroxyd (hydrate uranique). Er löste sich in Essigsäure, indem er auf dem Filter einen bräunlichen Flecken zurückliess, welcher, unlöslich im Ueberschuss von Essigsäure, durch Zufügung eines Tropfens Salzsäure verschwand. Es war also eine Mischung von Urani- und Urano-Hydroxyd, analog derjenigen, welche man erhält, wenn man eine Lösung von Uranoxalat der Sonne aussetzt. Dieser Niederschlag enthielt höchstens eine Spur von Uranperoxyd, wie man zufolge dem in Essigsäure unlöslichen, bräunlichen Flecken annehmen könnte. In der mit grauem Papier umhüllten Flasche und in der verschlossenen Controllflasche war die Lösung völlig klar geblieben und hatte keinen Niederschlag abgesetzt. — Es ist offenbar, dass die Bildung des Niederschlags nur der vereinigten Einwirkung der Strahlung und der Kohlensäure zugeschrieben werden kann, da ohne Strahlung oder in Abwesenheit der Kohlensäure die Lösung keine Veränderung erfahren hatte.

¹⁾ Compt. rend. 116, 1145, 1389 [1893]; Arch. scient. phys. nat., Genève [4] 5, 401 [1898].

Diese Ergebnisse deutet Hr. Bach im Sinne seiner Hypothesen über die Zersetzung der Kohlensäure in den Pflanzen¹⁾. Ich habe mich nun zunächst überzeugen wollen, ob wirklich die Kohlensäure an der von Bach beschriebenen Reaction theilnimmt. Es wurden also die Bach'schen Versuche unter den von ihm angegebenen Bedingungen wiederholt. Seine Resultate bestätigten sich insofern, als wirklich nach Verlauf einer halben Stunde im mässig starken Sonnenlicht in der von Kohlensäure durchströmten Flasche die Trübung beginnt, während die gleichzeitig dem Sonnenlicht ausgesetzte verschlossene Flasche noch klar ist. Aber schon nach einer weiteren halben Stunde zeigt auch die verschlossene Flasche beginnende Trübung, und nach ein paar Stunden ist ein in beiden Flaschen ziemlich gleich erheblicher Niederschlag entstanden. Auf das Filter gebracht, oxydirten sich diese Niederschläge in der Luft zu rein gelbem Uranihydroxyd, das sich in Essigsäure ohne Rückstand auflöste. Ein brännlicher Fleck wurde auch bei wiederholten Versuchen nie beobachtet. Schon hiernach wurde es wahrscheinlich, dass die Trübung der Uranylacetatlösung nicht durch eine Zersetzung der Kohlensäure veranlasst war. Vielmehr beschleunigt der Kohlensäurestrom das Eintreten der Trübung dadurch, dass er aus der Uranylsalzlösung den Sauerstoff der Luft verjagt; schon geringe Mengen Sauerstoff verhindern nämlich die im Licht eintretende Reduction der Uranylacetatlösung, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde²⁾.

Es war also zu erwarten, dass der von Bach beobachtete Effect durch jeden beliebigen indifferenten Gasstrom hervorgerufen würde. Zur Prüfung wurde zuerst ein Versuch angestellt, bei welchem zwei Flaschen mit Uranylacetatlösung gleichzeitig dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, von denen eine von einem Strom reiner Kohlensäure, die andere von einem gleich schnellen Strom reinen Wasserstoffs durchflossen wurde. Nach einer Stunde hatte sich in beiden Fällen ein erheblicher Niederschlag gebildet, und zwar traten die ersten Spuren der Trübung in der von Wasserstoff durchspülten Flasche wenigstens ebenso schnell ein³⁾. Um die Möglichkeit einer chemischen Einwirkung des Gasstromes sicher auszuschliessen, wurde in einem darauf folgenden Versuch mit reinem Stickstoff experimentirt. Derselbe war dargestellt, indem ein langsamer Luftstrom über glü-

¹⁾ Arch. scient. phys. nat. [4] 5, 401 [1898].

²⁾ Schon das Durchleiten von Luft, welcher der Sauerstoff nicht vollständig entzogen ist, genügt, um die Reduction der Uranylsalzlösung im Sonnenlicht ausserordentlich zu verlangsamen bzw. aufzuheben.

³⁾ Ob Wasserstoff hierbei etwas reducirend wirkt, ist nicht weiter untersucht worden.

hendes Kupfer geleitet und dadurch vollständig von Sauerstoff befreit wurde. Das so erhaltene Gas wurde ferner durch Kalilauge von Kohlensäure und durch alkalische Pyrogallollösung von den letzten Spuren von Sauerstoff befreit und hierauf wieder mit Wasser gewaschen. Bei diesen entscheidenden Versuchen zeigte sich, dass die Trübung und Abscheidung von Urano-Uranhydroxyd beim Durchleiten von Stickstoff genau ebenso schnell eintrat wie beim Durchleiten von Kohlensäure. Zwischen den Fällungen konnte auch kein qualitativer Unterschied bemerkt werden.

In einer zweiten Mittheilung¹⁾ glaubte Hr. Bach weitere Beweise für die Reduction der Kohlensäure ausserhalb der Pflanzen beizubringen, indem er eine von Trillat²⁾ angegebene Methode zum Nachweis des Formaldehyds anzuwenden sucht. Er schreibt:

»Ich habe 15 cem Dimethylanilin in 300 cem Wasser aufgelöst, welches 15 cem Schwefelsäure enthielt, und ich habe die Lösung in drei Flaschen, a, b und c, der Sonne ausgesetzt. Die Flasche a blieb verschlossen, durch die beiden anderen habe ich einen Strom von Kohlensäure durchgeleitet, nachdem die Flasche c mit grauem Filtrirpapier umhüllt worden war. Nach Verlauf von zwei Stunden habe ich von jeder Flasche 2 cem Flüssigkeit aufgenommen. Ich habe mit Natronlauge neutralisirt, den Ueberschuss von Dimethylanilin durch mässiges Kochen verjagt, filtrirt, gewaschen und Bleisuperoxyd auf die mit Essigsäure befeuchteten Filter gestreut. Die Lösung a gab keine blaue Färbung; die Lösung b erzeugte eine intensiv blaue Färbung, hervorgerufen durch die Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, welches aus dem Dimethylanilin und Formaldehyd gebildet worden war; die Lösung c lieferte ebenfalls eine Blaufärbung, aber viel schwächer als die vorige. — Diese Reaction ist von ausserordentlicher Empfindlichkeit. Schon das sehr zerstreute Sonnenlicht, sogar die Strahlung einer Gasflamme genügt, um die Zersetzung der Kohlensäure in Gegenwart von Dimethylanilin hervorzurufen«.

Um mich von diesem Versuch zu überzeugen, habe ich wie Hr. Bach gearbeitet, also mit 3 Flaschen a (verschlossen und im Sonnenlicht), b (Kohlensäure im Sonnenlicht) und c (Kohlensäure im Dunkeln). Nach 2 Stunden Beleuchtung gab Flasche a deutliche Blaufärbung; Flasche b zeigte keine Färbung, Flasche c deutliche Färbung. Bei diesen den Bach'schen ganz entgegengesetzten Resultaten ist noch zu bemerken, dass zufälliger Weise der Inhalt der Flasche b nach der Neutralisation etwas länger gekocht wurde als die beiden übrigen, bei welchen das Erhitzen unmittelbar nach Verschwinden des Dimethylanilingeruches abgebrochen wurde. Zum Verständniss dieses Resultates schien es nöthig, das angewandte Dimethylanilin selbst auf

¹⁾ Compt. rend. 116, 1389 [1893].

²⁾ Compt. rend. 116, 891 [1893].

die betreffende Reaction zu prüfen: Die schwefelsaure Lösung wurde direct mit Natron neutralisirt und im übrigen wie oben behandelt. Diese Lösung, ebenso eine andere mit Wasser gekochte Probe gaben undeutliche Blaufärbung. Das bei diesen Versuchen nicht ganz frische Präparat wurde nun einer sorgfältigen Reinigung unterworfen, indem die umdestillirte Flüssigkeit ausgefroren wurde und nur die scharf abgesaugten Krystalle weiter verwendet wurden. Es zeigte sich dann, dass mit dem so gereinigten Präparat auch bei verschiedenen Versuchsbedingungen in keinem Fall eine Blaufärbung erhalten wurde.

Dagegen trat bei allen weniger reinen Fractionen des Präparates — immer unabhängig von Belichtung und Behandlung mit Kohlensäure — bei geeigneter Dauer des Kochens und Waschens immer eine Blaufärbung auf und zwar ganz auffallend stark beim Destillationsrückstand des Kahlbaum'schen Präparates.

Ich glaube hiermit gezeigt zu haben, dass Hr. Bach für seine Hypothese absolut keine Stütze beigebracht hat, dass also bis jetzt kein Katalysator gefunden ist, welcher, ähnlich dem Chlorophyll in den Pflanzen, die Reduction der Kohlensäure bewirkt bzw. beschleunigt.

Auf die elektrolytischen Versuche des Hrn. Bach (Compt. rend. 126, 479) einzugehen, liegt hier keine Veranlassung vor. Ueber die elektrolytische Reduction der Kohlensäure an Platinelektroden sind wir ausser durch die Versuche von A. v. Lieben (Wiener Monatshefte 16, 211 [1895]) durch eine neue Untersuchung von A. Coehn und St. Jahn (diese Ber. 37, 2836 [1904]) unterrichtet. Formaldehyd konnte in keinem Fall nachgewiesen werden.

2. Ueber die umgekehrte Reaction, die Oxydation des Formaldehyds durch Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser hat M. Delépine¹⁾ Versuche angestellt; derselbe macht folgende Angaben:

1. In neutraler Lösung ist der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur (in Abwesenheit eines Katalysators) ohne Einwirkung auf eine Formaldehydlösung. 2. Eine 30-procentige Formollösung konnte 8-mal 8 Stunden auf 100° erhitzt werden, ohne dass eine Oxydation stattfand. Dagegen wird bei 200° der Sauerstoff der Luft total zur Oxydation des Formaldehyds verbraucht. 4. Auch in alkalischer Lösung findet in der Kälte keine Oxydation statt. Nach Verlauf eines Monats war die mit dem Formaldehyd in Contact befindliche Menge Sauerstoff ganz unverändert geblieben, dagegen hatte sich in dieser Zeit der Aldehyd in Formiat und Methylalkohol umgewandelt. 5. Wird (in neutraler Lösung) Platinschwamm als Katalysator angewendet, so gehen Formaldehyd und Sauerstoff total in Kohlensäure und Wasser über; dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Belichtung ab. »Mit wenigen Gramm Platinschwamm sind im Mittel 40—50

¹⁾ Bull. Soc. chim. de Paris 17, 938 [1897].

Tage erforderlich zur totalen Umsetzung von 50–100 ccm Sauerstoff in Kohlensäure. Es zeigte sich keine Spnr von Ameisensäure«.

Ich habe unter wechselnder Belichtung eine Reihe ähnlicher Versuche angestellt, wobei Sauerstoff die Formollösung durchströmte, und kann von den Resultaten Hrn. Delépine's die unter 1 und 2 angegebenen bestätigen. Was Punkt 5 betrifft, so sind die Angaben dieses Forschers so kurz, dass es schwer ist, sie zu prüfen; es müssen noch weitere Versuche entscheiden, unter welchen Umständen Delépine's Ergebnisse zutreffen. Jedenfalls liegt hier ein ausserordentlich wichtiger Punkt; er giebt uns einen Anhalt über die Lage des Gleichgewichtes zwischen den Componenten Kohlensäure, Wasser, Formaldehyd und Sauerstoff, welcher zuerst näher festgestellt werden muss.

Denn die Verschiebung dieses Gleichgewichtes durch das Licht ist die nächstliegende Vermuthung, deren Prüfung durch die jetzigen Ergebnisse gefordert wird. Im Dunkeln wird jedenfalls aus Kohlensäure praktisch kein Formaldehyd gebildet¹⁾. Unter dem Einfluss der Lichtstrahlen kann das Gleichgewicht,



zu Gunsten des Formaldehyds verschoben werden. Hierbei wird chemische Arbeit auf Kosten der absorbirten strahlenden Energie geleistet. In den Pflanzen wird dann noch die Assimilation erleichtert, indem der gebildete Formaldehyd sofort von den Eiweisstoffen gebunden wird.

Das zweite Problem liegt in der Aufklärung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Hier ist zu prüfen, ob der Katalysator Chlorophyll (durch oder mit Spuren von Eisen und Mangan) durch Absorption von Lichtenergie seine chemische Energie erhöht, indem er seinen Dissociationszustand, besonders seinen Sauerstoffdruck ändert. Messungen an Oxydationsketten werden vielleicht hierüber Aufschluss geben können. Des weiteren haben wir aber hier mit Enzymen zu rechnen, welche mit ihren specifischen Wirkungen die normalen chemischen Gleichgewichte herstellen mit einer Geschwindigkeit, welche sich noch gänzlich unserer Voraussage entzieht.

Stockholms Högskola.

¹⁾ Bestätigt sich die Angabe von H. Henriet über das allgemeine Vorkommen von Formaldehyd in der Luft, so liegt hier ein interessantes Ergebniss vor. *Compt. rend* 138, 1272 [1904].