

In der nachstehenden Untersuchung wird gezeigt, daß kolloides Chlorophyll mit Kohlendioxyd ein dissoziierendes Additionsprodukt bildet. Auf diese Beobachtung gründet sich eine Erklärung der Assimilation: das absorbierte Licht leistet im Chlorophyll-Molekül selbst, dessen Bestandteil die Kohlensäure durch ihre Anlagerung an den Magnesiumkomplex wird, seine chemische Arbeit, indem es durch eine Neugruppierung der Valenzen die Kohlensäure in eine für freiwilligen Zerfall geeignete Form isomerisiert.

Es läßt sich durch die Bestimmung des assimilatorischen Koeffizienten nicht entscheiden, ob am Chlorophyll selbst in einem Hube die Umwandlung der Kohlensäure unter Energieaufnahme erfolgt oder in mehreren Stufen, aber es ist zu schließen, daß das Chlorophyll erst dann, wenn aus einem Molekül Kohlendioxyd der gesamte Sauerstoff entbunden worden ist, für die Aufnahme und Umformung eines neuen Moleküls Kohlensäure frei wird.

232. Richard Willstätter und Arthur Stoll: Über das Verhalten des kolloiden Chlorophylls gegen Kohlensäure. (Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, dritte vorläufige Mitteilung ¹⁾).

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1917.)

Bildung einer dissoziierbaren Kohlensäure-Verbindung des Chlorophylls²⁾.

Die Lösungen von Chlorophyll in organischen Solvenzien reagieren nicht mit Kohlensäureanhydrid; bei vergleichsweiser Bestimmung der Absorption des Gases in reinem Alkohol und in alkoholischen Chlorophyll-Lösungen zeigt sich keine Erhöhung der Löslichkeit

¹⁾ Die noch unvollständigen ersten Versuche über die Bildung der dissoziierbaren Kohlensäure-Verbindung des Chlorophylls sind in den Sitzungsberichten der Preuß. Akad. d. Wissensch. 1915, 322 und zwar S. 338 in Kürze beschrieben worden. Die vorliegende Mitteilung gibt auszugsweise, unter Verzicht auf die Beschreibung der Arbeitsmethode und andere experimentelle Einzelheiten, die Ergebnisse der Arbeit wieder, die in den »Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure« (Verlag von J. Springer, Berlin) als IV. Abhandlung (S. 226—314) veröffentlicht wird.

²⁾ Die Absorption von Kohlensäure durch kolloides Chlorophyll wurde vor kurzem ohne Berücksichtigung unserer in den Sitzungsberichten der Preußischen Akademie veröffentlichten Mitteilung in einer Arbeit von R.

durch Chlorophyll. Davon verschieden ist das Verhalten der kolloiden Lösung von Chlorophyll in Wasser gegen die Kohlensäure. Die komplexe Bindung des Magnesiums ist sogar gegen Kohlensäure empfindlich und wird zerstört. Beim Einleiten von unverdünntem und ebenso, nur entsprechend langsamer, von verdünntem Kohlendioxid in die kolloide Lösung wird das Chlorophyll in Magnesiumcarbonat und Phäophytin gespalten, das ausgeflockt wird. Diesen Vorgang drückt für die Komponente a des Chlorophylls die folgende Gleichung aus:



Nicht nur 20- und 5-proz. Kohlensäure wirkt so, sondern sogar das sehr verdünnte Kohlendioxid der atmosphärischen Luft reagiert, allerdings nur langsam, in derselben Weise.

Um die Einwirkung der Kohlensäure genauer kennen zu lernen, wird das Verhalten der kolloiden Chlorophyll-Lösung gegen Kohlendioxid in einem Gasabsorptionsapparat geprüft. Wir vergleichen die Löslichkeit des Gases in Wasser und in der Chlorophyll-Lösung und finden sie durch das Chlorophyll erhöht. Es ist allerdings bekannt, daß die Löslichkeit von Gasen durch Kolloide, z. B. Kieselsäure, Eisenhydroxyd und Gelatine in positivem oder negativem Sinne beeinflusst werden kann¹⁾. Der am Chlorophyll beobachtete Vorgang ist aber von anderer Größenordnung als bei der Kieselsäure und nicht von derselben Art. Die Aufnahme der Kohlensäure schreitet bis zum stöchiometrischen Betrage fort. Sie erreicht die Grenze bei zwei Molekülen Kohlendioxid, nämlich nach der Abspaltung des Magnesiums als Magnesiumbicarbonat. Auch hier ist die Aufnahme der Kohlensäure durch die Chlorophyll-Lösung nicht unbedingt an den kolloiden Zustand geknüpft. Oft scheiden konzentriertere kolloide Lösungen im Laufe der Versuche das Chlorophyll in geringerer Dispersität ab und zwar, wie das Verhalten gegen Lösungsmittel zeigte, mit Verlust seines kolloiden Zustandes; die Ausflockung hat aber nicht die Entbindung des absorbierten Gases zur Folge.

Die Reaktion des Chlorophylls mit der Kohlensäure ist beendet, wenn das Chlorophyll vollständig zersetzt ist. Sie ist aber nicht eine einfache Zersetzung, sondern der Verlauf der Reaktion ist bemerkenswert durch die Bildung eines Zwischenprodukts, einer Verbindung

Kremann und N. Schniderschitsch untersucht (M. 37, 659 [1916], Dezemberheft). Den Autoren gelang es nicht, die Aufnahme von Kohlensäure durch Chlorophyll zu beobachten. Die Schuld an diesem Mißlingen des Versuchs ist der Verwendung von Chlorophyll in ganz unreinem Zustand, in unbekannter Menge und in gefällter Form zuzuschreiben.

¹⁾ Vergl. A. Findlay und H. J. M. Creighton, Soc. 97, 536 [1910].

von Chlorophyll mit Kohlensäure, welche dissoziierbar ist und bei der Dissoziation Chlorophyll zurückzubilden vermag.

Wenn man die Chlorophyll-Lösung im Gasabsorptionsapparat einen Teil der zur Absättigung erforderlichen Kohlensäure aufnehmen läßt und dann das Chlorophyll aus der kolloiden Flüssigkeit in Äther überführt, isoliert und verascht, so findet man den Magnesiumgehalt zu hoch gegenüber der Annahme, daß die Kohlensäure das Äquivalentgewicht von Magnesium abgespalten habe, sogar mit der, wie sich zeigt, zu ungünstigen Voraussetzung der vollständigen Bildung von Magnesiumbicarbonat.

Bildung, Dissoziation und Zersetzung der Kohlensäure-
Verbindung.

Temperatur	Versuchsdauer	Präparat	Absorbiertes CO ₂ in Proz. eines Mols	Abspaltung von Mg in Proz.	Verbrauchtes CO ₂ in Proz. ber. für Mg(HCO ₃) ₂
0°	35 Min.	Chlorophyll a	22	6	12
0°	3 Stdn.	» b	18	3	6
0°	18 »	» b	24	5	10
0°	5 »	» a	41	16	32
0°	19 »	» a + b	60	13 ¹ / ₂	27
15°	48 »	» b	81	27	54

Hieraus ist zu schließen, daß der Zersetzung des Chlorophylls eine Addition vorangeht.

Einen tieferen Einblick in die Natur des Additionsprodukts wird man gewinnen, wenn man die Entbindung der Kohlensäure aus der Chlorophyll-Lösung untersucht und sie mit der Absorption vergleicht. Die mit Kohlendioxyd gesättigte Flüssigkeit wird möglichst rasch unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in einen Kolben übergeführt, in welchem man sie durch einen Strom kohlenstofffreier Luft entgast; die Kohlensäure wird absorbiert und gewogen. Zunächst fanden wir beim Eliminieren der Kohlensäure aus der Chlorophyll-Lösung niedrigere Werte als für das gleiche Volumen Wasser, da während der Operation die gelöste Kohlensäure weiter zersetzend auf Chlorophyll gewirkt hat. Die Empfindlichkeit des Chlorophylls stört die Messung und macht die Erklärung der erhaltenen Werte komplizierter als bei den Absorptionerscheinungen des Blutes oder des reinen Hämoglobins. Es war eine Verbesserung, die Kohlensäure bei 0° auszutreiben und noch zweckmäßiger, schon die Absorption bei 0° vorzunehmen. Durch die Erhöhung der Konzentration der

Kohlensäure wird ihre Addition an das Chlorophyll begünstigt, auch wird die Zersetzung der Kohlensäure-Verbindung des Chlorophylls bei der niedrigeren Temperatur so verlangsamt, daß die Beobachtung der primären Reaktion nicht mehr gestört ist. Das gilt um so mehr, wenn wir die Versuchsdauer abkürzen und uns mit der Absorption eines Teils der möglichen Menge Kohlendioxyd begnügen. Die Flüssigkeit behält unter diesen Umständen die Chlorophyllfarbe unverändert.

Die Entbindung der Kohlensäure vom Chlorophyll nimmt einen glatteren Verlauf in alkoholischer Lösung als in wäßriger. Wir lassen nach der Absorption die Flüssigkeit in das vierfache Volumen Alkohol von 0° einfließen und bestimmen durch Wägen das Kohlendioxyd, welches sich durch einen Luftstrom verdrängen läßt, und dasjenige, welches erst durch den Zusatz von Mineralsäure freigemacht wird. Die gesamte Menge der absorbierten Kohlensäure wird schon bei der Erniedrigung des Teildruckes entbunden, das Chlorophyll zurückgebildet. Die entstehende Lösung zeigt bei kolorimetrischem Vergleich reine Chlorophyllfarbe. Bei darauffolgender Zersetzung mit Mineralsäure tritt kein oder fast kein Kohlendioxyd mehr auf. Dies gilt außer für alle Versuche bei 0° von kurzer Dauer auch für lang und sogar sehr lang dauernde Versuche bei Chlorophyll b. Die Komponente a addiert Kohlensäure rascher, und sie wird leichter zersetzt; bei mehrstündiger Dauer der Absorption verliert sie einen erheblichen Teil des Magnesiums.

Aufnahme und Wiederabgabe von Kohlendioxyd durch kolloides Chlorophyll.

Temperatur	Versuchsdauer	Präparat	Absorbiertes CO ₂ in Proz. eines Mols	Freiwillig. entbundenes CO ₂ in Proz. eines Mols
0°	50 Min.	Chlorophyll a	23	23
0°	5 Stdn.	» a	46	12
0°	18 »	» b	25	23
0°	71 »	» b	40	38

Die Entgasung in wäßriger Flüssigkeit gibt andere Resultate. Bei der Verminderung des Teildrucks von Kohlendioxyd erfolgt mehr oder minder weitgehende hydrolytische Chlorophyll-Zersetzung. Nachdem aber für 0° und eine gewisse Versuchsdauer mit der Methode der Entgasung in Alkohol gezeigt worden ist, daß das Chlorophyll noch kein Magnesium eingebüßt hat, ist bei anderen Verfahren der Aufarbeitung des Versuchs, bei einer anderen Entgasung der mit

Kohlensäure gesättigten Lösung, die beobachtete Zersetzung nicht dem Absorptionsversuche, sondern dem Dissoziationsversuche zur Last zu legen. Die Kohlensäure-Verbindung von Chlorophyll a zerfällt beim Entwickeln der Kohlensäure aus der wäßrigen Flüssigkeit quantitativ in Phäophytin a und Magnesiumcarbonat, das in allen Fällen als basische Verbindung der Formel $(MgCO_3)_2, Mg(OH)_2$ zurückbleibt; der entsprechende Zerfall erfolgt bei der Kohlensäure-Verbindung von Chlorophyll b nur teilweise, so daß hier doch beispielsweise mehr als die Hälfte des Chlorophylls regeneriert wird.

Zerfall der Kohlensäure-Verbindung in Wasser.

Temperatur	Versuchsdauer	Präparat	Verbindung des Chlorophylls mit Kohlensäure	Zersetzung des Chlorophylls
			%	%
0°	35 Min.	Chlorophyll a	27	27
0°	40 »	» a + b	23	16
0°	3 Stdn.	» b	18	7 $\frac{1}{2}$

Zwischen der Dissoziation in Alkohol, die für die beiden Komponenten des Chlorophylls ein zutreffendes Bild von der Absorptionserscheinung gibt, und der Entgasung in Wasser, die für sich allein bei Chlorophyll a ein ganz unrichtiges, bei b ein quantitativ unzutreffendes Ergebnis liefern würde, steht die Methode der Überführung des Chlorophylls aus der mit Kohlensäure bearbeiteten Lösung in Äther und Bestimmung des Zersetzungsgrades durch den Magnesiumgehalt; ein erheblicher Teil des Chlorophylls a und ein kleiner von b wird hier im Verlaufe der Dissoziation zerstört.

Von zahlreichen Versuchen der Kohlendioxyd-Absorption durch die kolloiden Chlorophyll-Lösungen und der Entgasung in Alkohol sollen hier nur einige Beispiele angeführt werden.

Erstes Beispiel. Mit Chlorophyll b. 0.770 g Substanz mit 103.32 ccm Wasser, die allein 177.62 ccm lösen, absorbierten bei 0° in 24 Stunden 181.47 ccm CO₂. Die Absorption durch das Chlorophyll betrug 3.85 ccm vom Teildruck 758.2 mm = 7.6 mg CO₂, das ist 22% eines Mols, bezogen auf den wirklichen Magnesiumgehalt des Präparats.

Nach dem Einfließen in Alkohol und Entgasung bewirkte der Zusatz von Schwefelsäure nur die Entbindung von 0.2 mg CO₂.

Zweites Beispiel. Mit Chlorophyll b. 0.697 g Substanz mit 103.35 ccm Wasser, die allein 177.67 ccm lösen, absorbierten bei 0° in 71 Stunden 184.57 ccm CO₂. Die Dispersität des Chlorophylls ist während des Versuchs

ungünstig, die Absorption sehr langsam geworden. Die durch das Chlorophyll bedingte Aufnahme von CO_2 betrug hier 6.90 ccm vom Teildruck 751.6 mm = 13.5 mg, das ist über 40 % eines Mols. Bei der Entgasung in Alkohol sind nur 0.4 mg durch Säure abspaltbares Kohlendioxyd zurückgeblieben.

Trotz der langen Versuchsdauer ist die Zersetzung in Phäophytin und Magnesiumcarbonat sehr gering gewesen, das Additionsprodukt von Chlorophyll zeigt also im kohlensäuregesättigten Wasser bei 0° große Beständigkeit.

Drittes Beispiel. Mit Chlorophyll b ¹⁾. 0.684 g Substanz in 103.82 ccm Wasser, die allein 178.49 ccm lösen, absorbierten bei 0° in 18 Stunden 182.66 ccm CO_2 vom Teildruck 755.3 mm = 0.3589 g. Nach 2 Stunden, als bereits der größere Teil der Kohlensäure aufgenommen war, wies die schön gelbgrüne kolloide Lösung noch keine Trübung auf, am nächsten Morgen war aber die Hauptmenge des Chlorophylls ausgeflockt. Die Absorption durch das Chlorophyll betrug 4.17 ccm = 8.2 mg, das ist 25 % eines Mols CO_2 .

Nach dem Überführen in Alkohol wurde das Kohlendioxyd verdrängt und in der Natronkalkröhre aus 6—7 l Luft, die in $\frac{1}{4}$ Stunde bei 0°, dann in 20 Minuten unter Erwärmen auf 40° und in 1 Stunde bei 65° durchgeleitet waren, 0.3540 g absorbiert, hierauf in 2 Stunden aus 8 l Luft bei 65° 0.0031 g, endlich in 1 Stunde aus 4 l Luft bei 70° 0.0 mg. Für das im Absorptionsgefäß und seiner Capillare zurückgebliebene Wasser (0.9 ccm) und Chlorophyll (0.020 g) sind berechnet 0.0032 g CO_2 . Die Lösung hat also 0.3603 g CO entbunden ²⁾.

Die nachfolgende Zersetzung des in Alkohol gelösten Chlorophylls durch 2-n-Schwefelsäure brachte bei 2-stündigem Durchleiten von 8 l Luft bei 65° in die Natronkalkröhre nur 0.2 mg CO_2 , welche die Abspaltung des Magnesiums aus $\frac{3}{4}$ % eines Mols anzeigten. Das Ergebnis ist, daß so gut wie die ganze Menge absorbiertes Kohlendioxyd dissoziierbar aufgenommen worden war.

Viertes Beispiel. Mit Chlorophyll a. 0.732 g Sbst. in 103.80 ccm Wasser, die allein 178.45 ccm lösen, absorbierten bei 0° in 50 Minuten 182.68 ccm CO_2 vom Teildruck 745.3 mm = 0.3542 g. Die anfangs ganz klare, prächtig grüne Lösung behielt ihre Farbe unverändert, schied aber gegen Ende der Absorption, die viel rascher als bei Chlorophyll b erfolgt,

¹⁾ Dieser und der nachfolgende Versuch sind mit den besten Präparaten ausgeführt, die Berechnungen daher auf Chlorophyll von theoretischem Magnesiumgehalt bezogen.

²⁾ Die entbundene Menge geht hier und im folgenden Beispiel über den Betrag der Absorption etwas hinaus. Da es ausgeschlossen ist, daß Alkoholdämpfe durch die Trockenvorrichtung in den Absorptionsapparat gelangen, so ist zu vermuten, daß bei Gegenwart von Chlorophyll eine kleine Menge Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird, und daß dieser bis in die Natronkalkröhre vordringt.

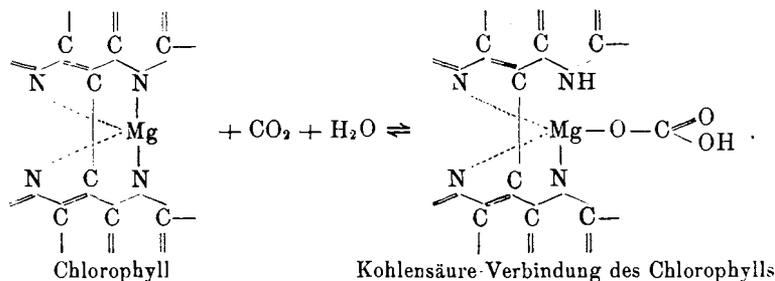
doch schon ziemlich viel Flöckchen aus. Die Konzentration der kolloiden Lösungen in diesen Versuchen scheint die größte zu sein, die angewandt werden kann. Durch das Chlorophyll sind 4.23 ccm = 8.2 mg CO₂ aufgenommen worden, das ist 23 % eines Mols.

Bei der Verdrängung des Kohlendioxyds in alkoholischer Lösung wurden 0.3565 g ausgetrieben und durch Zusatz von Schwefelsäure nur noch 0.1 mg CO₂ entbunden; bei dieser Bestimmung sind nach dem Ansäuern in 2¼ Stdn. 8 l Luft durch die alkoholische Lösung unter Erwärmen auf 65° geleitet worden.

Auch bei diesem Versuche mit der Komponente a ist also die Zersetzung des Chlorophylls vermieden und fast das gesamte absorbierte Kohlendioxyd freiwillig zurückgegeben worden.

Ergebnis.

Chlorophyll ist die sekundäre Magnesiumverbindung des Phäo-phytins. Bei der Abspaltung des Metalls durch Kohlensäure oder andere Säuren werden beide Valenzen gelöst, mit denen das Magnesium an Stickstoffatome gebunden ist. Das Zwischenprodukt der Einwirkung von Kohlensäure ist daher entsprechend der nachstehenden abgekürzten Gleichung als primäre Magnesiumverbindung des Phäo-phytins zu betrachten, in der eine Valenz des Magnesiums an Stickstoff gebunden, die zweite mit Kohlensäure abgesättigt ist. Aus der unversehrten Farbe der Kohlensäure-Verbindung ist zu schließen, daß in dem durch Partialvalenzen gebildeten chromophoren Komplex keine Veränderung durch die Kohlensäure erfolgt ist.



Aus dem Ergebnis dieser Arbeit, daß das Chlorophyll in kolloidem Zustand, also in ähnlicher Dispersität wie in den Chloroplasten, befähigt ist, mit der Kohlensäure eine leicht dissoziierbare Verbindung von der Art der Bicarbonate zu bilden, ist zu folgern, daß das Chlorophyll auch im Assimilationsvorgang eine chemische Funktion ausübt, indem es mit der Kohlensäure chemisch reagiert. Aber die Form, in welcher die Kohlensäure mit dem Chlorophyll in Reaktion tritt, ist damit noch nicht bestimmt. In einer

Untersuchung¹⁾ »Über Absorption der Kohlensäure durch das unbelichtete Blatt« wird gezeigt, daß vom ganzen Blatte, d. h. von gewissen, nicht im einzelnen bekannten Bestandteilen der Blattsubstanz, eine chemische Absorptionswirkung auf Kohlendioxyd ausgeübt wird. Also scheint es eine Einrichtung für die Zuleitung der Kohlensäure zu den Chlorophyllkörpern zu geben, welche die Konzentration der Kohlensäure erhöht und zugleich die Form der Kohlensäure in einer für die Reaktion mit dem Chlorophyll geeigneten Weise abändert. Es ist möglich, daß sich das Kohlensäureanhydrid an Hydroxyl- oder Aminverbindungen addiert, und daß sich ein Kohlensäurederivat mit dem Chlorophyll verbindet, anstatt der Kohlensäure selbst.

Es sind in der Tat einige Unterschiede zwischen der Reaktion der Kohlensäure mit dem Blatte und mit dem reinen Chlorophyll zu bemerken. Im Blatt wird das Chlorophyll durch die Kohlensäure viel schwieriger zersetzt als in der reinen kolloiden Lösung. Die Blätter vertragen noch Kohlendioxyd bis zu etwa 20 oder 25 Vol.-Proz. und assimilieren in solcher Atmosphäre ausgezeichnet, während die Spaltung des reinen Hydrosols von Chlorophyll in diesem Medium schon mit großer Geschwindigkeit verläuft. Das Chlorophyll genießt also in den Chloroplasten einen Schutz gegen die Spaltung durch Kohlensäure und auch gegen hydrolytische Zersetzung, der es in reiner, sehr verdünnter kolloider Lösung unterliegt.

Ferner ist die Geschwindigkeit der Aufnahme von Kohlensäure in den belichteten Chloroplasten eine viel größere als bei der Absorption durch die reine kolloide Lösung.

Zur Theorie der Assimilation.

Die Beteiligung des Chlorophylls an der Photosynthese, die bei der Bezeichnung desselben als Sensibilisator unerklärt bleibt, hat M. Tswett²⁾ durch »Eine Hypothese über den Mechanismus der photosynthetischen Energieübertragung« eindringender zu erklären versucht. Tswett geht von den Anschauungen über Fluorescenz aus, nach welchen die Fluorescenten unter der Einwirkung des Lichtes eigentümliche, mit Energieaufnahme verbundene umkehrbare Veränderungen, Übergänge in tautomere Formen, erleiden und bei der Rückbildung der Moleküle die zuerst aufgenommene Energiemenge als Luminescenzlicht ausstrahlen.

Tswett erblickt in der die Rückbildung der tautomeren Molekeln begleitenden Lichtemission die unmittelbare Quelle derjenigen Energie,

¹⁾ R. Willstätter und A. Stoll, Sitzungsber. d. Preuß. Akademie d. Wissensch. 1915, 322, 342.

²⁾ Ph. Ch. 76, 413 [1911].

die in den Produkten der Photosynthese als chemisches Potential aufgespeichert wird. Er sieht sich dadurch zu der sehr auffallenden Annahme genötigt, daß die roten Lumineszenzstrahlen von der Kohlensäure spezifisch absorbiert werden, wobei er bedauert, daß das Absorptionsspektrum der Säure H_2CO_3 noch nicht beschrieben ist. Wie übrigens ihr Spektrum sein mag, es wird gewiß die Erwartung enttäuschen, daß die Kohlensäure ein Stoff mit spezifischer Absorption für rote Strahlen sei.

Die Vorstellung, daß das Sonnenlicht zuerst absorbiert, dann in Form der Lumineszenz wieder ausgestrahlt und endlich von der Kohlensäure aufgenommen werde, ist unwahrscheinlich. Auf Grund des Verhaltens von Chlorophyll gegen Kohlensäure ist es gerechtfertigt, die einfachere Annahme zu machen, daß das absorbierte Licht im Chlorophyllmolekül selbst chemische Arbeit leiste. Durch die Bindung an den chromophoren Magnesiumkomplex des Chlorophylls ist die Kohlensäure oder ein Kohlensäurederivat Bestandteil des Farbstoffes geworden. Eine unter Erhöhung des Energiegehalts umgelagerte Form der Kohlensäure, welche unter Sauerstoffabgabe durch einen freiwilligen Vorgang zerfallen könnte, wäre ein Isomeres von Peroxydkonstitution. Mit einem solchen Zwischengliede wäre die Abspaltung des gesamten Sauerstoffes der Kohlensäure erklärlich.

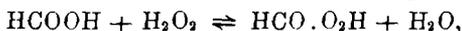
An dieser Stelle trifft die aus dem Nachweis der Addition von Kohlensäure an Chlorophyll abgeleitete Vorstellung mit der Folgerung zusammen, die in der früheren Arbeit dieser Reihe: »Über die Beziehungen zwischen Chlorophyllgehalt und assimilatorischer Leistung der Blätter« gezogen wurde. Dort ist aus der Untersuchung verschiedener Fälle, in denen der Quotient von assimilierter Kohlensäure und Chlorophyll bei der Assimilation unter günstigsten Bedingungen von der Norm abweicht, geschlossen worden, daß außer dem Chlorophyll ein zweiter innerer Faktor, dessen Natur enzymatisch ist, für den Assimilationsvorgang bestimmend sei, und es ist wahrscheinlich gemacht worden, daß es sich um ein Enzym handle, das den Zerfall eines aus Chlorophyll und Kohlensäure gebildeten Zwischenproduktes unter Abgabe von Sauerstoff bewirkt.

Nach unserer Vorstellung ist es eine Verschiebung der Valenzen im Kohlensäuremolekül, eine Umgruppierung der Atome, welche durch die zugeführte Energie bewirkt wird. Für eine solche Umlagerung der Kohlensäure zu einer peroxydischen Verbindung sind, wenn man von Formeln absieht, die nur abgeänderte Schreibweisen darstellen, zwei Annahmen möglich:

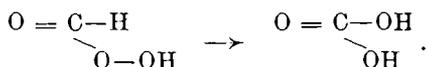
1. Formyl-hydroperoxyd oder Perameisensäure, $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{OH} \end{array}$,

2. Formaldehyd-peroxyd, $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{O} \end{array}$.

Die Perameisensäure ist von J. d'Ans und W. Frey¹⁾ und J. d'Ans und A. Kneip²⁾ beschrieben worden; sie entsteht in umkehrbarer Reaktion aus Ameisensäure und Hydroperoxyd:

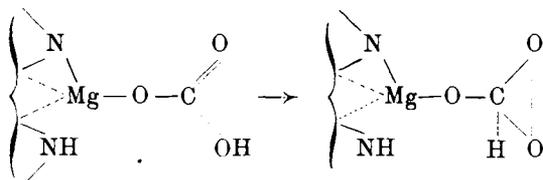


und sie lagert sich leicht in Kohlensäure um:



Das zweite mögliche Isomere der Kohlensäure ist eine Sauerstoffverbindung des Formaldehyds. Ein einfaches Peroxyd desselben ist noch nicht bekannt, aber man sollte ein solches als Zwischenprodukt bei einer noch nicht gut erklärten Reaktion des Formaldehyds annehmen, bei der Einwirkung von Hydroperoxyd in alkalischer Lösung, wobei nach O. Blank und H. Finkenbeiner³⁾ Ameisensäure und Wasserstoff entstehen.

Wenn es auch möglich erscheint, daß es das Additionsprodukt eines Kohlensäurederivates an Chlorophyll ist, in welchem sich die Umlagerung abspielt, so soll doch als Beispiel der Formulierung die einfachere Möglichkeit der Bildung von Formaldehyd-peroxyd dienen:



Kohlensäure-Verbindung des
Chlorophylls

Chlorophyll-Formaldehyd-
peroxyd.

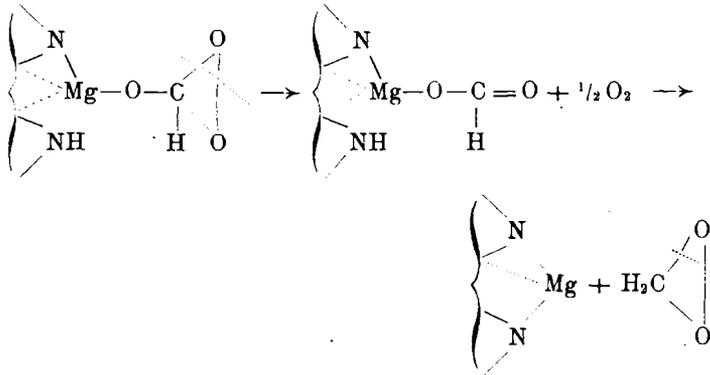
Die Umlagerung der Kohlensäure kann man sich so erfolgender denken, daß 2 Atome Sauerstoff auf einmal abgespalten werden oder wahrscheinlicher so, wie es das in den folgenden Formeln gewählte Beispiel ausdrückt, daß zunächst nur die Gelegenheit zur Abspaltung von 1 Atom Sauerstoff gegeben ist, und daß eine Wiederholung des Vorganges erfolgt. Es entspricht also die in der Formel angenom-

¹⁾ B. 45, 1845 [1912].

²⁾ B. 48, 1136 [1915].

³⁾ B. 31, 2979 [1898].

mene Umlagerung nicht dem vollen Potentialhub, der von der Lichtenergie zu leisten ist. An der Zwischenstufe der Desoxydation, die der Ameisensäure entspricht, wiederholt sich dann nach dieser Annahme die Umlagerung durch Energieaufnahme zu einer peroxydischen Verbindung, die wiederum ein halbes Mol Sauerstoff abspaltet, entsprechend den Formeln:



Ein Zwischenprodukt der Reduktion wird nicht frei, löst sich nicht ab vom Chlorophyllmolekül. Ein Reduktionsprodukt saurer Natur (Ameisensäure) könnte sich nicht vom Magnesium abtrennen, könnte also nur unter Zersetzung des Chlorophylls, die nicht vorkommt, frei auftreten. Die Abtrennung irgend eines Zwischengliedes der Reduktion ist aber direkt ausgeschlossen durch den Zahlenwert des Assimilationskoeffizienten, der gemäß der voranstehenden Abhandlung selbst unter Bedingungen gesteigerter assimilatorischer Leistung unverrückbar und genau 1 beträgt. Die Konstanz des assimilatorischen Koeffizienten sagt aus, daß das Reduktionsprodukt der Kohlensäure mit dem Chlorophyll verbunden bleibt, bis die ganze molekulare Sauerstoffmenge abgespalten ist, daß also erst dann ein neues Molekül Kohlensäure mit dem Chlorophyllmolekül in Reaktion treten kann, wenn das vorher aufgenommene Molekül vollständig zur Formaldehydstufe desoxydiert worden ist.