

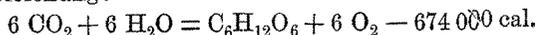
## Über den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation<sup>1)</sup>.

Von Otto Warburg und Erwin Negelein,  
Berlin-Dahlem.

### I.

Die in grünen Pflanzenzellen absorbierte Strahlungsenergie wird im allgemeinen auf dreierlei Art verwandelt: in Strahlung anderer Frequenz, im sichtbaren Gebiet als Fluoreszenzstrahlung erscheinend, in Wärme und in chemische Energie.

Die Verwandlung in chemische Energie geschieht in dem Vorgang der Kohlensäureassimilation, in dem Traubenzucker und Sauerstoff aus Kohlensäure und Wasser entstehen nach der Gleichung:



worin 674 000 cal. die Zunahme der Gesamtenergie bedeutet, wenn sich der Vorgang von links nach rechts abspielt.

Wir haben uns die Frage gestellt, welcher Bruchteil der absorbierten Strahlungsenergie bei der Kohlensäureassimilation in chemische Energie verwandelt werden kann, eine oft diskutierte, bisher jedoch, wie uns schien, nicht beantwortete Frage.

Bezeichnen wir die absorbierte Strahlungsenergie mit  $E$ , die gleichzeitig geleistete chemische Arbeit — die Zunahme der Gesamtenergie — mit  $U$ , so ist es der Quotient  $U/E$ , der uns interessiert, und zwar  $U/E$  unter einer besonderen Bedingung.

Tragen wir die pro Sekunde absorbierte Strahlungsenergie auf der Abszisse, die pro Sekunde geleistete chemische Arbeit auf der Ordinate auf, so erhalten wir (Fig. 1) eine nach der Abszissenachse zu gekrümmte Kurve. Das Verhältnis  $U/E$  ändert sich also mit der Intensität der absorbierten Strahlung. Je intensiver die Strahlung, um so geringer ist der in chemische Energie verwandelte Bruchteil.  $U/E$ , das mit wachsender Intensität unbegrenzt kleiner wird, nähert sich mit sinkender Intensität einem Grenzwert. Dieser Grenzwert ist es, dessen Bestimmung wir uns zum Ziel gesetzt haben, der Energieumsatz bei sehr kleinen Intensitäten, genauer ausgedrückt  $\lim_{E \rightarrow 0} \frac{dU}{dE}$  für  $E = 0$ .

Verschieden von unserer Frage ist die praktisch wichtige Frage, wieviel nutzbare chemische

<sup>1)</sup> Nach einem in Dahlem am 22. 5. gehaltenen Vortrag. Die ausführliche Arbeit erscheint in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Energie in der Natur aus dem absorbierten Tageslicht gewonnen wird, ein Problem, das nicht durch Laboratoriumsversuche gelöst werden kann und das in jeder Hinsicht anders angefaßt werden muß als das unsrige.

Die Versuche wurden in dem Laboratorium von Herrn *Emil Warburg* in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt begonnen, wo wir, insbesondere unterstützt von Herrn *Carl Müller*, die Methode der Strahlungsmessung gelernt haben.

Wir haben als Versuchsobjekt eine einzellige Grünalge, *Chlorella vulgaris*, benutzt. Wir haben die Größe  $E$  unseres Quotienten, die absorbierte Strahlung, mittels eines Flächenbolometers gemessen, die Größe  $U$ , die geleistete chemische Arbeit, mittels eines Manometers, an dem die bei Bestrahlung entwickelten Sauerstoffmengen abgelesen werden konnten.

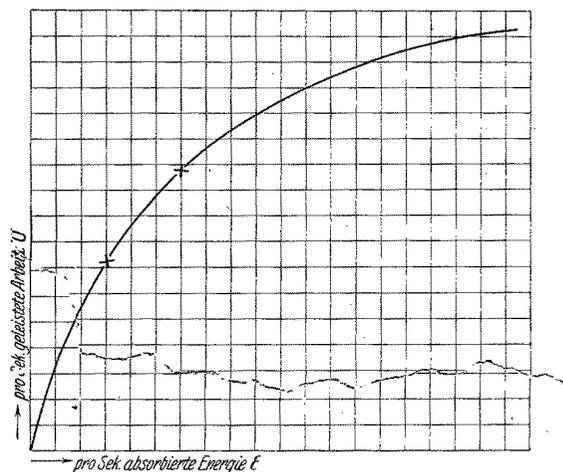


Fig. 1.

### II.

Sitz des Assimilationsvorgangs in der Pflanzenzelle sind besondere Organe, die Chromatophoren, in denen die assimilatorisch wirksame Strahlung absorbiert wird und in denen die Endprodukte der Assimilation, Zucker und Sauerstoff, erscheinen. Dieses Organ, das in verschiedenartigen Formen auftritt, hat in unserer Alge die Form einer Glocke, die der Wand der runden, im Durchmesser etwa  $3 \mu$  starken Zelle anliegt. Es enthält dasselbe Farbstoffgemisch, das *Willstaetter*<sup>1)</sup> in allen grünen Zellen antraf, das grüne Chlorophyll, das gelbe Caroten und das gelbe Xanthophyll. Die gelben Farbstoffe absorbieren merk-

<sup>1)</sup> *Willstaetter* u. *Stoll*, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913.

lich nur im Blau, das Chlorophyll in dem gesamten Bereich des sichtbaren Spektralgebietes, am stärksten im Blau und im Rot, wo zwischen 645 und 670  $\mu$  die bekannte scharfe Chlorophyllbande liegt. Die Absorption in dem unsichtbaren Spektralgebiet ist für uns ohne Interesse, da bisher, mittels einwandfreier Methoden, nur im sichtbaren Gebiet assimilatorische Wirkung beobachtet wurde.

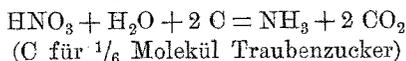
Nach einer bekannten Entdeckung von Willstaetter enthält das Chlorophyll Magnesium. Wird das Magnesium abgespalten, so bleibt ein wenig gefärbter Rest zurück, das Willstaetter'sche Phäophytin, das sich mit Metallsalzen wieder leicht zu tiefgefärbten Stoffen vereinigt. In dieser farbvertiefenden Wirkung sehen wir die Bedeutung des Magnesiums für den Assimilationsvorgang. Indem das Magnesium in den organischen Rest eintritt, wird das Absorptionsspektrum breiter und tiefer, es vermehren sich die Anregungsmöglichkeiten.

### III.

Die Verwandlung von strahlender in chemische Energie in dem Chromatophor ist ein streng spezifischer Vorgang, das heißt, absorbierte Strahlungsenergie kann allein zur Reduktion der Kohlensäure, nicht aber zur Reduktion anderer Stoffe verwendet werden.

Die Behauptung, daß allein Kohlensäure photochemisch reduziert werde, scheint zunächst im Widerspruch zu dem zu stehen, was wir beim Wachstum der Zelle beobachten. Die Zelle wächst, wenn wir sie in einer kohlenstoffhaltigen Lösung anorganischer Salze bestrahlen. Die Substanz, die hierbei entsteht, enthält Wasserstoff, der aus dem Wasser der Nährlösung stammt, zum Beispiel in den  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Fettsäuren, und Stickstoff, der aus dem Nitrat der Nährlösung stammt, zum Beispiel in den Amidgruppen des Eiweißmoleküls. Es muß also neben Kohlensäure auch Wasser und Nitrat reduziert werden, und in der Tat findet man, wenn man unter Ausschluß von Kohlensäure bestrahlt, eine langsame Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser und Nitrat.

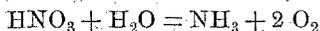
Indessen läßt sich zeigen<sup>1)</sup>, daß sich Vorgänge dieser Art unter Vermittlung der Kohlensäure abspielen. Betrachten wir beispielsweise die Bildung von Amidstickstoff, so haben wir zunächst die Dunkelreaktion



und darauf folgend die photochemische Reaktion

$$2 \text{CO}_2 = 2 \text{C} + 2 \text{O}_2$$

Addieren wir beide Gleichungen, so fällt die Kohlensäure aus der Bilanz heraus, wir erhalten



<sup>1)</sup> O. Warburg u. E. Negelein, Bioch. Zeitschrift 110, 66 (1920).

und wir haben scheinbar eine photochemische Reduktion von Wasser und Salpetersäure.

Derartige Vorgänge bewirken — und darauf kommt es hier an —, daß eine bestrahlte Zelle an die Umgebung mehr Sauerstoff abgibt, als sie Kohlensäure aus der Umgebung aufnimmt. Die Verhältnisse liegen in unserem Fall so, daß die Alge 10 Moleküle Sauerstoff abgibt, während sie gleichzeitig nur 9 Moleküle Kohlensäure aufnimmt. Von diesen 10 Molekülen Sauerstoff stammen also 9 aus von außen aufgenommener Kohlensäure, 1 Molekül aus intrazellulär gebildeter Kohlensäure.

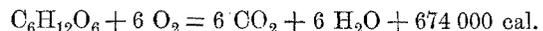
Es ist notwendig, daß in bezug auf diese Verhältnisse Klarheit herrscht. Denn wir haben die chemische Arbeit aus der entwickelten Sauerstoffmenge berechnet unter der Annahme, daß ebensoviele Moleküle Kohlensäure gespalten, als Sauerstoffmoleküle entwickelt worden waren.

### IV.

Neben der Verwandlung von strahlender in chemische Energie haben wir in der Zelle eine zweite Art von Energieverwandlung, die Verwandlung von chemischer Energie in Wärme, auf dem Umweg über noch nicht näher bekannte Energieformen. Während sich die Verwandlung erster Art in einem gesonderten Organ der Zelle bei Bestrahlung abspielt, findet die Verwandlung zweiter Art, die Atmung, in allen Teilen der Zelle und zu jeder Zeit statt.

Die Bedeutung der Kohlensäureassimilation für die organische Welt ist einfach und klar. Der Sinn der Atmung ist komplizierter und dunkler. Es mag hier die Bemerkung genügen, daß die lebende Zelle ein instabiles, mit merklicher Geschwindigkeit einem Gleichgewichtszustand zustrebendes System ist, das nur unter Aufwand von Arbeit erhalten werden kann. Das energetische Äquivalent dieser Arbeit ist die in der Atmung verbrauchte chemische Energie.

Die Gleichung der Atmung in unserem Fall lautet:



ein in der Bilanz der Kohlensäureassimilation genau entgegengesetzter Vorgang. Da es in keiner Weise gelingt, beide Vorgänge so zu trennen, daß nur die Assimilation übrigbleibt, so haben wir es bei unseren Versuchen immer mit beiden Vorgängen zu tun, eine Messung der Assimilation setzt die Kenntnis der Atmung voraus. Es ergibt sich so die Anordnung eines Assimilationsversuchs. Wir messen zunächst die Atmung getrennt von der Assimilation, das heißt den Sauerstoffverbrauch im Dunkeln, und darauf den Sauerstoffwechsel bei Bestrahlung. Aus der Kombination beider Messungen, die auf gleiche Zeiten bezogen werden, finden wir die durch Bestrahlung entwickelte Sauerstoffmenge.

Bei diesem Verfahren wird vorausgesetzt, daß die Atmung während der Bestrahlung ebenso

groß ist, wie vor der Bestrahlung im Dunkeln, eine Voraussetzung; die aus folgendem Grund nicht korrekt ist. Bringen wir in die anorganische Lösung, in der unsere Algen suspendiert sind, Traubenzucker, so dringt er in die Zelle ein und bewirkt hier, indem er die Konzentration an verbrennlicher Substanz vermehrt, einen Anstieg der Atmung. Bestrahlen wir, so bildet sich in dem Chromatophor Zucker, der alsbald in die Zelle hineindiffundiert und hier, wie der von außen eingeführte Zucker, die Atmung beschleunigt. Man kann diese Wirkung der Bestrahlung auf die Atmung leicht nachweisen, indem man einige Zeit im Dunkeln gehaltene Zellen bestrahlt und dann wieder verdunkelt. Man findet dann, daß die Atmung nach der Bestrahlung größer ist, als sie vorher im Dunkeln war, und daß sie im Dunkeln allmählich wieder absinkt. Die Atmung wird also während der Bestrahlung größer sein als nach der Bestrahlung, der Zeit, in der wir sie messen. Indem wir aber für die Belichtungszeit eine zu kleine Atmung einsetzen, finden wir die geleistete chemische Arbeit kleiner als sie tatsächlich ist.

Man kann diesen Fehler nicht ganz beseitigen, aber dadurch wesentlich verkleinern, daß man Bestrahlungs- und Verdunkelungsperioden fortgesetzt in kurzen Abständen folgen läßt. Man schafft so einigermaßen stationäre Verhältnisse in der Zelle, die Zuckerkonzentrationen schwanken weniger als im Laufe langer Perioden.

### V.

Als Strahlungsquelle benutzten wir eine Metallfadenlampe mit Stickstofffüllung. Aus der Strahlung dieser Lampe nahmen wir mittels Ferro- und Kupfersulfat Rot und Ultrarot, mit Hilfe von Anilinfarbstoffen Blau und Grün heraus und verwandten im allgemeinen nur den von 570 bis 645  $\mu$  reichenden Spektralbezirk, das ist Gelb und Gelbrot. Nach dem, was wir über die Absorption in dem Chromatophor erfahren haben, ist dies ein Bezirk, in dem von den drei Farbstoffen allein das Chlorophyll absorbiert, und zwar liegen die dunkeln Absorptionsbanden des Chlorophylls außerhalb unseres Spektralbezirks.

Die Strahlung, die mittels eines Regulierwiderstandes auf 1% konstant gehalten wurde, trat in horizontaler Richtung in einen Wasserthermostaten ein und traf hier auf einen um 45° gegen die Horizontale geneigten Spiegel, der sie senkrecht nach oben reflektierte. (Fig. 2.) In einer genau festgelegten Horizontalebene des Thermostaten befand sich die Blende des Bolometers, durch das die Intensität der Strahlung in der genannten Ebene gemessen wurde. Hierbei bedienten wir uns einer von Emil Warburg<sup>1)</sup> angegebenen Schaltung, bei der die in der Brücke auftretende Potentialdifferenz mittels eines zwei-

ten Stromkreises kompensiert wurde, das Galvanometer also nur als Nullinstrument gebraucht wurde. Wir eichten das Bolometer mit der Hefnerlampe nach Gerlach<sup>1)</sup> und erhielten die gesuchte Intensität in cal./Sek./qcm mit einer Genauigkeit von etwa 1%.

War die Intensität gemessen, so ersetzten wir das Bolometer durch den Assimilationstrog, ein Glasgefäß, dessen Seitenwände versilbert und zum Schutz des Silberspiegels verkupfert waren. Der Trog war zu  $\frac{1}{2}$  mit einer Suspension grüner Zellen gefüllt. Sein nicht versilberter Boden kam genau an die Stelle des Thermostaten, an der sich vorher die Bolometerblende befunden hatte. Bei bekannter Grundfläche  $F$  des Troges und einer Bestrahlungszeit von  $t$  Sekunden war somit die in den Trog eingestrahlte Energie  $IFt$  cal.

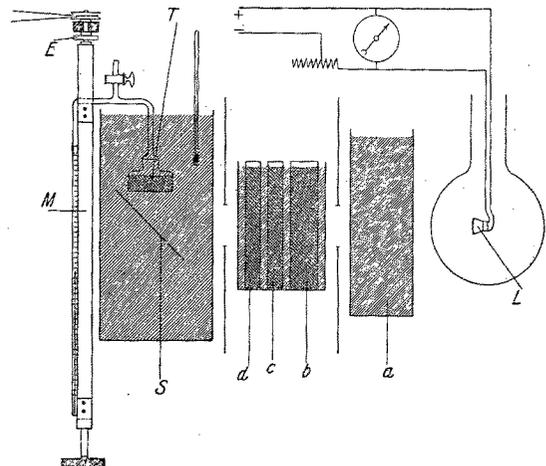


Fig. 2. L Lampe. a Küvette mit fließendem Wasser. b Küvette mit 20% Ferrosulfat, Schichtdicke 2 cm. c Küvette mit 12% Kupfersulfat, Schichtdicke 1 cm. d Küvette mit 0,02% Tartrazin, 0,02% Rose bengale, Schichtdicke 1 cm. S Spiegel. T Assimilationstrog. M Manometer. E Exzentrerscheibe.

Da jede Zelle Licht nicht nur absorbiert, sondern auch bricht, reflektiert und zerstreut, so wird der Strahlengang in der Zellsuspension ungeordnet, und das diffus austretende Licht kann nicht gemessen werden. Die Schwierigkeit, die sich so der Absorptionsmessung entgegenstellte, haben wir umgangen, indem wir mit vollständiger Absorption arbeiteten, das heißt, wir füllten eine so dicke Zellsuspension in den Trog ein, daß die gesamte eingestrahlte Energie absorbiert wurde. Der Beweis vollständiger Absorption wurde auf zwei Arten erbracht. Erstens hatte eine Vermehrung der Zelldichte keine Vermehrung der photochemischen Wirkung zur Folge, unsere Ausschläge waren unabhängig von der Zelldichte. Zweitens zogen wir den Farbstoff mit Alkohol aus und brachten die klare alkoholische Lösung — in der fraglichen Konzentration und Schichtdicke — zwischen Bolometer und Lampe. Das Bolometer

<sup>1)</sup> E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka, C. Müller, Ann. der Physik, 4. Folge, Bd. 40, 609 (1913).

<sup>1)</sup> Gerlach, Phys. Zeitschr. 14, 577 (1903)

zeigte dann keinen Ausschlag, zum Zeichen, daß die Absorption praktisch vollständig war. Wir fanden also die *absorbierte* Energie, indem wir sie gleich der *eingestrahelten* setzten.

Bei diesem Verfahren vernachlässigten wir die Lichtmengen, die infolge von Reflexion und Zerstreuung durch den Boden des Troges wieder austraten. Wir haben Grund zu der Annahme, daß diese Mengen relativ klein waren, daß wir also ohne merklichen Fehler eingestrahelte und absorbierte Energie gleichsetzen durften. Traf diese Annahme nicht zu, so haben wir für die absorbierte Energie einen zu großen Wert eingesetzt, das Verhältnis  $U/E$  also kleiner gefunden, als es tatsächlich war.

Wird die Strahlung vollständig absorbiert, so sinkt auf dem Weg durch den Trog ihre Intensität von  $I$ , der Intensität an der Eintrittsstelle, bis auf einen unmerklich kleinen Wert herab, und wir messen die Assimilation bei Intensitäten, die zwischen  $I$  und Null liegen. Denken wir uns den Inhalt des Troges durch horizontale Schnitte in kleine Scheiben von der Höhe  $dx$  zerlegt, so nimmt die pro Scheibe absorbierte Lichtmenge — mithin auch die photochemische Wirkung — von unten nach oben ab, während die Atmung in den Scheiben verschiedener Höhe nahezu gleich ist. Wir haben also in dem Trog ein veränderliches Verhältnis von Assimilation zu Atmung, in den untersten Schichten überwiegt die Assimilation, in den obersten die Atmung. Die Assimilation in dem *ganzen* Trog ist gleich der Summe der Assimilation in den einzelnen Scheiben, und das entsprechende gilt von der Atmung in dem *ganzen* Trog.

Was wir messen, sind diese Summen, und es ist aus methodischen Gründen wünschenswert, daß das Verhältnis der Summen, Assimilation im *ganzen* Trog : Atmung im *ganzen* Trog, nicht zu klein ist. Die Intensität der Strahlung an der Eintrittsstelle muß deshalb, wie eine einfache Rechnung lehrt, relativ hoch sein. Andererseits interessiert uns, wenn wir uns an unsere Aufgabe erinnern, allein die Assimilation bei niedrigen Intensitäten. Auf Grund dieser Überlegungen wird man einen Mittelweg einschlagen und die Intensität an der Eintrittsstelle so wählen, daß die Assimilation neben der Atmung noch mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden kann.

Dieser Bedingung genügten Intensitäten von  $0,2 \times 10^{-4}$  bis  $0,4 \times 10^{-4}$  cal/Sek/qcm, das ist etwa der 1000ste Teil der Intensität der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche. Bestrahlten wir mit diesen Intensitäten, so betrug die Assimilation in den untersten Schichten des Troges das 5- bis 10fache der Atmung, die Assimilation in dem *ganzen* Trog  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{4}$  der Atmung in dem *ganzen* Trog. Hierbei waren die Intensitäten hinreichend klein, und wir konnten, wenn wir zwei Messungen bei zwei verschiedenen Intensitäten machten, die Werte für die Intensität Null durch Interpolation finden.

Soviel über die Strahlung, ihre Messung, ihre Absorption und ihre Intensität.

## VI.

Zur Messung der chemischen Arbeit, der Größe  $U$  unseres Quotienten, wurde der Assimilationstrog, nach Füllung mit kohlensäurehaltiger Luft, mit dem einen Schenkel eines Barcroftschen Differentialmanometers<sup>1)</sup> verbunden. (Fig. 3.) An dem anderen Manometerschenkel befand sich ein ähnlicher Trog, der an Stelle der Zellsuspension zellfreie Salzlösung enthielt. Bei dieser Anordnung zeigte das Manometer nur solche Druckänderungen an, die von der Tätigkeit der Zellen herrührten, während Schwankungen der Temperatur und des Atmosphärendrucks ohne Einfluß auf den Stand des Manometers waren.

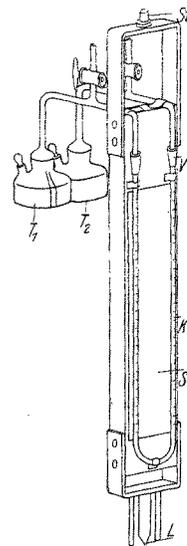


Fig. 3.  $K$  Manometerkapillare.  $V$  Verbindungsschliff.  $T_1$  Trog, mit Zellsuspension und kohlensäurehaltiger Luft gefüllt.  $T_2$  Trog, mit Salzlösung und kohlensäurehaltiger Luft gefüllt.  $St$  Stift, der in das Loch der Exzentrerscheibe paßt.  $L$  Spitzenlager.  $S$  Spiegel.

Die mit dem Manometer verbundenen Tröge wurden mittels einer Exzentrerscheibe — bei kleinen Exkursionen, jedoch hohen Tourenzahlen — schnell geschüttelt, so daß Gas- und Flüssigkeitsphase in jedem Augenblick nahezu im Gleichgewicht waren. Die Temperatur des Thermostaten war hierbei  $10^\circ$  und wurde auf einige  $\frac{1}{100}$  Grade konstant gehalten.

Wird in dem Trog Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt, so nimmt der Druck ab, weil Kohlensäure in Wasser leichter löslich ist als Sauerstoff. Wird Kohlensäure in Sauerstoff verwandelt, so nimmt aus dem gleichen Grund der Druck zu. Kennt man die Volumina der gasförmigen und flüssigen Phase, so ergibt die Anwendung der Gasgesetze und des Henryschen Absorptionsgesetzes einen einfachen Ausdruck für die um-

<sup>1)</sup> Barcroft, Journ. of Physiol. 37, 12 (1908).

gesetzte Sauerstoffmenge, die einer Druckänderung von einem Millimeter entspricht.

Da die Entwicklung eines Mols Sauerstoff einer chemischen Arbeit von 112 300 cal. entspricht, so war, wenn  $v$  ccm Sauerstoff entwickelt waren:

$$U = v \cdot \frac{112\,300}{22\,400} \text{ cal.}$$

Was die Genauigkeit der Messungen anbetrifft, so hing alles davon ab, ob es gelang, die Atmung hinreichend stationär zu halten. War das der Fall, so wurde die Atmung in Perioden von 5 Minuten, die photochemische Wirkung im Perioden von 10 Minuten bestimmt und  $v$  mit einer Genauigkeit von 5 % erhalten. Dies also war der Fehler bei der Messung der Größe  $U$ , der als solcher in den Quotienten  $U/E$  einging. Der Fehler bei der Messung der Größe  $E$  — mit 1 % — war hingegen klein.

VII.

Einige Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

Spektralbezirk  $\lambda = 570 - 645 \mu\mu$  · Bestrahlte Fläche ( $F$ )  
= 14 qcm · Bestrahlungszeit ( $t$ ) = 600 Sek.

Nr.	$I$ Auffallende Intensität (cal/qcm/Sek)	$E$ = $I F t$ in $t$ Sek absorbierte Energie (cal)	$v$ in $t$ Sek ent- wickelt. Sauer- stoff (cm)	$U$ (cal)	$\frac{U}{E} \cdot 100$	$\lim \frac{dU}{dE}$ $E = 0$
1	0,162 · 10 <sup>-4</sup>	0,136	15,4	0,078	57	72
	0,327 · 10 <sup>-4</sup>	0,275	23,0	0,116	42	
2	0,203 · 10 <sup>-4</sup>	0,171	19,0	0,096	56	67
	0,406 · 10 <sup>-4</sup>	0,341	30,8	0,155	45	
3	0,212 · 10 <sup>-4</sup>	0,178	21,0	0,106	60	73
	0,424 · 10 <sup>-4</sup>	0,356	32,4	0,163	46	
4	0,215 · 10 <sup>-4</sup>	0,181	19,7	0,099	55	69
	0,430 · 10 <sup>-4</sup>	0,362	29,2	0,147	41	
5	0,215 · 10 <sup>-4</sup>	0,181	20,3	0,102	56	66
	0,430 · 10 <sup>-4</sup>	0,362	34,1	0,172	48	
6	0,197 · 10 <sup>-4</sup>	0,166	19,6	0,099	60	64
	0,389 · 10 <sup>-4</sup>	0,327	36,2	0,183	56	
7	0,202 · 10 <sup>-4</sup>	0,169	24,0	0,121	72	92
	0,397 · 10 <sup>-4</sup>	0,334	34,3	0,173	52	
8	0,182 · 10 <sup>-4</sup>	0,153	18,2	0,092	60	72
	0,358 · 10 <sup>-4</sup>	0,301	28,5	0,144	48	
9	0,178 · 10 <sup>-4</sup>	0,149	17,0	0,086	58	60
	0,350 · 10 <sup>-4</sup>	0,295	32,2	0,162	55	
10	0,178 · 10 <sup>-4</sup>	0,149	19,4	0,098	66	68
	0,350 · 10 <sup>-4</sup>	0,295	36,9	0,186	63	
11	0,173 · 10 <sup>-4</sup>	0,145	20,5	0,103	71	83
	0,343 · 10 <sup>-4</sup>	0,288	34,3	0,173	60	
12	0,175 · 10 <sup>-4</sup>	0,147	16,8	0,085	58	65
	0,347 · 10 <sup>-4</sup>	0,291	29,2	0,147	51	

Mittel: 71

Wir finden in der ersten Spalte die Intensität  $I$  an der Eintrittsstelle in den Trog, in der zweiten Spalte das Produkt  $I F t$ , die in der Bestrahlungszeit absorbierte Energie  $E$ . Es folgt in der dritten Spalte die in der Bestrahlungszeit entwickelte Sauerstoffmenge  $v$ , in der vierten Spalte die hieraus berechnete chemische Arbeit  $U$ . In der fünften Spalte stehen die Werte  $U/E$  für die Intensitäten der Versuche, in der letzten Spalte die durch Interpolation für die Intensität Null berechneten Grenzwerte,  $\lim \frac{dU}{dE}$  für  $E = 0$ .

Es ergibt sich aus der Tabelle, daß im Mittel etwa 70 % der absorbierten Strahlungsenergie in chemische Energie umgewandelt werden können. Der höchste bisher gemessene Wert liegt, nach einer Angabe von *Brown* und *Escombe*<sup>1)</sup>, um 6 %. Indessen sind die Versuche von *Brown* und *Escombe*, die mit andern Objekten und mit Strahlung von anderer spektraler Zusammensetzung angestellt wurden, mit den unsrigen kaum vergleichbar.

Erinnern wir uns, daß wir zwei Fehler begehen, die den Wert unserer Quotienten herabdrücken — von denen der eine mit der Atmungsmessung, der andere mit der Absorptionsmessung zusammenhängt —, so müssen wir die Werte der Tabelle als Minimalwerte betrachten. Die Ausbeuten an chemischer Energie waren möglicherweise größer, als es den Anschein hat.

Vielleicht ist es nicht ohne Interesse, den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation mit dem Energieumsatz bei einfachen anorganischen Reaktionen zu vergleichen. Nach den Untersuchungen von *Emil Warburg*<sup>2)</sup> wird bei der Ozonisierung des Sauerstoffs durch die Wellenlänge 209  $\mu\mu$  (Tabelle 2) 50 % der absor-

Tabelle.

$\lambda = 209 \mu\mu$	
Reaktion	$\frac{U}{E} \times 100$
$3 O_2 = 2 O_3$	50
$2 H Br = H_2 + Br_2$	18
$2 H J = H_2 + J_2$ (gasf.)	2,1

bierten Strahlung in chemische Energie umgesetzt, bei der Spaltung der Bromwasserstoffsäure und der Jodwasserstoffsäure durch die gleiche Wellenlänge 18 bzw. 2 %. Eine höhere Ausbeute an chemischer Energie, als im Fall der Ozonisierung des Sauerstoffs, ist unseres Wissens bisher nicht gemessen worden.

<sup>1)</sup> *Brown* u. *Escombe*, *Proceed. Roy. Soc. Lond. Ser. B.* 76, 24 (1905).

<sup>2)</sup> *E. Warburg*, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 26, 54 (1920).

## VIII.

Die nächste Aufgabe ist es nunmehr, das Verhältnis  $U/E$  in verschiedenen Spektralbezirken zu messen. Versuche in dieser Richtung sind begonnen<sup>1)</sup>, jedoch noch nicht abgeschlossen. Die Schwierigkeit liegt in der Beschaffung einer Lichtquelle von hoher Flächenhelligkeit, die bei spektraler Zerlegung schmale Bezirke hinreichender Intensität liefert und die lange Zeit konstant brennt.

Immerhin lassen die bisher vorliegenden Versuche erkennen, daß in *den* Spektralbezirken, in denen die Chromatophorenfarbstoffe am stärksten absorbieren, im Blau und in dem erwähnten Bezirk des Rot,  $U/E$  nicht größer, wahrscheinlich aber etwas kleiner ist als im Gelb und Gelbrot.  $U/E$  würde dann in der Nähe des Gelb ein flaches Maximum zeigen, ähnlich wie die Intensität der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche.

## IX.

Bei Betrachtung der Tabelle fällt auf, daß der Quotient  $U/E$  Schwankungen unterworfen ist, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Viel größer waren die Schwankungen im Gesamtverlauf der etwa 2000 Versuche, indem wir anfangs wenig mehr als 20% fanden. Der Energieumsatz ist also in hohem Maß veränderlich mit dem Zustand der Zelle, und es erhebt sich die Frage, ob wir die Bedingungen angeben können, unter denen der eine oder andere dieser verschiedenartigen Zustände entsteht.

Die Bedingung, auf die es hier in erster Linie ankommt, ist eine einfache. Züchten wir bei *hohen* Lichtstärken — etwa in 10 cm Entfernung von einer 75-Watt-Lampe —, so entstehen Zellen, die nur einen geringen Bruchteil der absorbierten Strahlungsenergie in chemische Energie verwandeln können. Züchten wir bei *niedriger* Lichtstärke — in 30 cm Entfernung von einer 75-Watt-Lampe —, so entstehen Zellen, die einen großen Bruchteil der absorbierten Strahlungsenergie in chemische Energie verwandeln können. Man wird in diesem Verhalten eine zweckmäßige Anpassung an äußere Verhältnisse sehen, da offenbar das Interesse der Zelle an der Ausnutzung der eingestrahnten Energie um so größer ist, je weniger Energie ihr in der Zeiteinheit zugeführt wird.

Läßt man hellgezüchtete Zellen bei niedriger Lichtstärke weiterwachsen, so ändert sich ihre chemische Zusammensetzung im Lauf weniger Tage, ihre Substanz wird prozentisch reicher an Chlorophyll. Aus Lichtpflanzen sind „Schattenpflanzen“ geworden, die als feiner schwarzer Sand den Boden der Kulturgefäße bedecken. Dies ist der Zustand, in dem die absorbierte Strahlung am besten ausgenutzt werden kann. Dauernd bei niedriger Lichtstärke gezüchtet, degenerieren diese Zellen, sie verkleben und wachsen merklich

langsamer. Man darf deshalb die bei niedriger Lichtstärke gewachsenen Zellen nicht zur Nachzucht benutzen, sondern man hält am besten eine Stammkultur bei hellem Tageslicht, läßt von hier aus abgezweigte Kulturen etwa acht Tage bei schwacher Beleuchtung wachsen und mißt dann den Energieumsatz. Tut man das, so wird man immer Material haben, das den größeren Teil der absorbierten Strahlungsenergie in chemische Energie verwandeln kann.

## X.

Können wir uns durch Variation der Kulturbedingungen Organismen verschaffen, die absorbierte Energie in verschiedenem Maße ausnutzen, so ist es andererseits auch möglich, den Energieumsatz eines gegebenen Organismus direkt zu beeinflussen. Wie bisher, so haben wir im folgenden nur den Energieumsatz bei niedrigen Bestrahlungsintensitäten im Auge, sehen also von den besonderen Faktoren, die den Energieumsatz bei hohen Intensitäten bestimmen, völlig ab.

Bringen wir gewisse chemisch indifferente Stoffe in das Chromatophor hinein, so sinkt die Ausbeute an chemischer Energie, um so mehr, je ausgesprochener diese Stoffe die Eigenschaft haben, an Grenzflächen adsorbiert zu werden. Entfernen wir sie wieder aus dem Chromatophor, so wird der Energieumsatz alsbald wieder normal.

Derartige und andere Versuche, auf die wir hier nicht eingehen, führen zu der Auffassung<sup>1)</sup>, daß wir es mit einem Vorgang an Grenzflächen zu tun haben. Wir wollen diese Auffassung folgendermaßen präzisieren: Die in Wasser unlöslichen Chromatophorenfarbstoffe sind mit dem farblosen Gerüst des Chromatophors zu einem festen Adsorbens verbunden. An der Grenze dieses gefärbten Adsorbens gegen den farblosen wässrigen Inhalt des Chromatophors ist die Kohlensäure — in einer noch nicht näher bekannten Form<sup>2)</sup> — adsorbiert. *Hier, in der Grenzschicht, wird die von den Farbstoffen aufgenommene Energie auf die Kohlensäure übertragen.* Es ist damit zunächst die Tatsache erklärt, daß gelöste oder kolloidal verteilte Chromatophorenfarbstoffe nicht imstande sind, bei Bestrahlung Kohlensäure zu spalten. Der Versuch, mit Hilfe vom Chromatophor abgelöster Farbstoffe Kohlensäure zu reduzieren, verlief, so oft er unternommen wurde, negativ.

Betrachten wir die Vorgänge, die sich in der genannten Grenzschicht abspielen,

<sup>1)</sup> O. Warburg, Die Naturwissenschaften 1921, Heft 18; Zeitschrift f. Elektrochemie 28, 70 (1922).

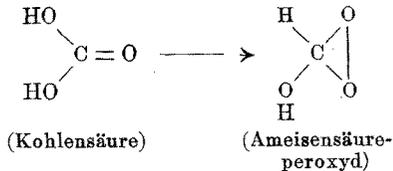
<sup>2)</sup> In einem langsam verlaufenden chemischen Dunkelvorgang, der sogenannten Blackmannschen Reaktion, wird die Kohlensäure, nachdem sie in die Zelle hineindiffundiert ist, zunächst verändert, und zwar offenbar so, daß aus  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ein stärker adsorbierbarer Stoff entsteht. Die Blackmannsche Reaktion bestimmt den Umsatz in chemische Energie bei hohen Bestrahlungsintensitäten, das heißt unter Bedingungen, von denen in dieser Arbeit nicht die Rede ist.

<sup>1)</sup> Vgl. C. Müller u. O. Warburg, Tätigkeitsbericht der Physikal.-Technischen Reichsanstalt, 1920, S. 3.

etwas näher, so ergibt zunächst die Anwendung der Quantentheorie, *wieviel* Energie von einem Farbstoffmolekül bei der Absorption aufgenommen wird. Bei Bestrahlung mit Natriumlicht, dessen Wellenlänge etwa dem Schwerpunkt der von uns angewandten Strahlung entsprechen dürfte, ist der fragliche Energiebetrag 49 000 cal. (wobei wir der Übersichtlichkeit wegen  $h \cdot \nu$  mit der Avogadro'schen Zahl multiplizieren). Dies also ist die Energie, die ein Mol Chlorophyll bei der Absorption von Natriumlicht aufnimmt.

Um ein Mol Kohlensäure nach der Assimilationsgleichung zu reduzieren, ist eine Energiezufuhr von 112 300 cal. erforderlich, woraus folgt, daß ein Kohlensäuremolekül mit mindestens drei Farbstoffmolekülen in Wechselwirkung treten muß. Wie man sich den Vorgang der Energieübertragung im einzelnen auch denken mag, jedenfalls verläuft er unter geeigneten Bedingungen so, daß der größere Teil der absorbierten Strahlungsenergie von dem Kohlensäuremolekül aufgenommen und in ihm zur Leistung chemischer Arbeit benutzt wird. *Insbesondere ist hier für Zwischenreaktionen von erheblicher Wärmetönung kein Raum.*

Willstaetter<sup>1)</sup> hat die Vermutung ausgesprochen, daß bei der Kohlensäureassimilation aus Kohlensäure oder einem Kohlensäurederivat zunächst Ameisensäureperoxyd entsteht:



Die Abspaltung des Peroxydsauerstoffes würde Formaldehyd, die Kondensation des Formaldehyds würde Traubenzucker liefern, beides freiwillig verlaufende, mit kleiner Wärmetönung verbundene Reaktionen. Die chemische Arbeit wird bei dem ersten Vorgang geleistet, bei dem *innerhalb des Kohlensäuremoleküls* eine Umlagerung von Atombindungen erfolgt. Dies ist ein von Kohlensäure zum Traubenzucker führender Weg, auf dem — so wie wir es verlangen — Zwischenreaktionen von erheblicher Wärmetönung nicht vorkommen.

### XI.

Die bei der Absorption aufgenommene Energie steht einem Molekül nur für kurze Zeit in freiverwendbarer Form zur Verfügung. Diese Zeit, die sogenannte „Lebensdauer“ des energiereichen Moleküls, schätzt man im allgemeinen auf  $10^{-8}$  Sekunden. Trifft ein Chlorophyllmolekül innerhalb dieser kurzen Zeit nicht auf ein Kohlensäuremolekül, so ist die absorbierte Strahlungsenergie für die chemische Arbeitsleistung verloren.

Soll also die absorbierte Energie möglichst vollständig ausgenutzt werden, so darf kein Teil der Oberfläche länger als  $10^{-8}$  Sekunden mit einem anderen Stoff als mit Kohlensäure bedeckt sein, eine Bedingung, die niemals erfüllt sein kann, weil die Zelle neben Kohlensäure andere adsorbierbare Stoffe, zum mindesten Traubenzucker, in gelöster Form enthält. Diese Stoffe werden Kohlensäure von der Oberfläche verdrängen. Sie werden zwar in kinetischem Austausch mit der Kohlensäure ihre Plätze an der Oberfläche wechseln, jedoch zeitweise bestimmte Oberflächenbezirke blockieren und hier den Umsatz in chemische Energie verhindern.

Die Theorie klärt in einfacher Weise eine Reihe von Tatsachen: daß eine Zelle, die schwach belichtet wurde — also wenig Zucker enthält — die Energie vollständiger ausnutzt, als eine stark vorbelichtete Zelle; daß chemisch indifferente Stoffe, die an Grenzflächen gehen, den Umsatz in chemische Energie verhindern; daß die schwach adsorbierbare Blausäure, die andere Vorgänge in dem Chromatophor hemmt, ohne Einfluß auf den Energieumsatz ist. Die Theorie erklärt allgemein, warum der Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation keine konstante Größe ist, sondern veränderlich mit dem Zustand der Zelle.

## Die Fernrohre nach Kepler und nach Galilei — ein Vergleich.

Von A. Sonnefeld, Jena.

Trotzdem die Erfindung der Keplerschen und Galileischen Fernrohre schon etwa 3 Jahrhunderte zurückliegt und diese optischen Instrumente sehr bekannt und weitverbreitet sind, bestehen heute noch bei vielen Optikern über ihre theoretischen Grundlagen Unklarheiten, und es wird immer wieder außer acht gelassen, daß ein tiefgreifender Unterschied zwischen beiden Fernrohren vorhanden ist. Daß sich in den älteren physikalischen Lehrbüchern durchweg ungenügende und falsche Darstellungen der Theorie des holländischen Fernrohres finden, darauf hat zuerst wohl N. Lubimoff in seiner Abhandlung: „Neue Theorie des Gesichtsfeldes und der Vergrößerung der optischen Instrumente“ aufmerksam gemacht (1872). Weiterhin sind besonders von S. Czapski und M. v. Rohr richtige Darstellungen gegeben worden. Es scheint aber, daß diese Arbeiten nicht die verdiente Beachtung gefunden haben, denn immer wieder findet man in neueren Lehrbüchern die alten falschen Anschauungen. Nach Lubimoff rührt der Fehler von Euler (1780) her und ist wahrscheinlich auch deswegen so schwer zu bekämpfen. Euler hat danach für das astronomische (Keplersche) Fernrohr mit sammelndem Okular gültige Überlegungen auf das holländische (Galileische) Fernrohr mit zerstreuem Okular einfach übertragen,

<sup>1)</sup> Willstaetter u. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918, S. 416.