BERICHT

Chemie der Photosynthese*

Von OTTO WARBURG, GÜNTER KRIPPAHL, KLAUS JETSCHMANN und ARNOLD LEHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem
(Z. Naturforsch. **18 b**, 837—844 [1963]; eingegangen am 11. Juli 1963)

Es wird bewiesen, daß die Lichtreaktion der Photosynthese keine Wasserphotolyse, sondern eine Kohlensäurephotolyse ist. Die durch Licht nicht spaltbare Kohlensäure wird dabei durch die Energie der Atmung, unter anderem durch Phosphorylierungen, in durch Licht spaltbare Kohlensäure umgewandelt.

$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2 - 115\,000$ Kalorien ist die von SAUSSURE gefundene Bilanzgleichung der Photosynthese, eine Gleichung, von der man seit der Entdeckung der Lichtquanten sagen konnte, daß sie nicht die wahre Reaktionsgleichung der Photosynthese sein konnte. Denn schreibt man die Reaktion als 1-Quantenreaktion, so ist sie energetisch unmöglich, da die molare Quantenenergie im Rot nur 42 000 cal beträgt, während die Spaltung der Kohlensäure 115 000 cal erfordert. Schreibt man die Reaktion aber, um sie energetisch zu ermöglichen, als 3-Quantenreaktion, so wird sie kinetisch unmöglich, da die Photochemie Mehrquanten-Lichtreaktionen nicht kennt, und da alle photochemischen Reaktionen, die bisher aufgeklärt worden sind, sich als 1-Quantenreaktionen erwiesen haben. So entstand die Aufgabe, die wirklichen Reaktionsgleichungen der Photosynthese zu finden, durch deren Addition sich dann die Bilanzgleichung von SAUSSURE ergeben mußte.

In Abb. 1 sehen Sie die früheren Ideen über den Mechanismus der Photosynthese. Hiernach beginnt die Photosynthese mit der Spaltung des Wassers im Licht, wobei der Sauerstoff frei wird, während der Wasserstoff an Nicotinsäureamid, die Wirkungsgruppe der wasserstoffübertragenden Fermente (hier als TPN bezeichnet), gebunden wird. Der so gebundene Wasserstoff reduziert dann die Kohlensäure in einer Dunkelreaktion zur Stufe des Kohlenhydrats, jedoch nicht die freie Kohlensäure, sondern eine vorher organisch gebundene Kohlensäure, wie es in

Abb. 1 angedeutet ist. In den letzten Jahren ist fast die gesamte Biochemie in diese Theorie eingebaut worden zu einem Gebäude, das man heute in den meisten Lehrbüchern der Biochemie in einer Form dargestellt findet, die ich Ihnen in einem Bild zeigen möchte (Abb. 2). Es sieht aus wie ein sehr großer Fortschritt auf einem der wichtigsten Gebiete der Biochemie.

Licht: $2 \text{ TPN} + 2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ TPNH}_2 + \text{O}_2$,Dunkel: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ribulosediphosphat} = \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$

Abb. 1. Die wesentlichen Reaktionen der Photosynthese nach M. CALVIN.

Das Kaiser-Wilhelm-Institut für Zellphysiologie in Berlin-Dahlem ist für diese Theorie mit verantwortlich, weil wir das TPN entdeckt haben; weil wir die 1.3-Phosphoglycerinsäure entdeckt haben; weil wir die Reaktion entdeckt haben, in der das hydrierte Nicotinsäureamid die 1.3-Diphosphoglycerinsäure reduziert; und weil wir die Fermente isoliert und kristallisiert haben, die diese Reaktion bewirken. *Aber wir sind nicht verantwortlich* für die Anwendung unserer Entdeckungen auf die Photosynthese.

* Vortrag, gehalten am 2. Juli 1963 bei der 13. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau. Literatur: vgl. O. WARBURG, Weiterentwicklung der zellphysiologischen Methoden, Georg Thieme, Stuttgart und Interscience, New York, sowie O. WARBURG und G. KRIPPAHL, Hoppe-Seyler's Z. physiol.

Chem. **322**, 225 [1963], und H. S. GEWITZ u. W. VÖLKER, diese Z. **18 b**, 649 [1963]; O. WARBURG, Acta Chem. Scand. **17**, Suppl., S. 1, 1963; ferner W. BLADERGROEN, Problems in Photosynthesis, Charles Thomas, Springfield, Ill., USA, 1960.

lierung der Kohlensäure. Diese Aktivierung hat nichts zu tun mit der Aktivierung von Molekülen durch Wärme, gemäß dem Boltzmannschen Verteilungssatz.

lem entdeckt, daß es die *Kohlensäure* ist, die aktiviert wird. Die aktivierte Kohlensäure ist also im wesentlichen die chemische Lösung des Photosyntheseproblems; und so möchte ich die Entdeckung der aktivierten Kohlensäure hier so anschaulich wie möglich schildern.

Die aktivierte Kohlensäure

Bei Versuchen, eine geringe Milchsäuregärung der Grünalge *Chlorella* mit Fluorwasserstoff zu hemmen, fanden wir, daß bei Zugabe von wenig Fluorwasserstoff zu *Chlorella* auffallend große Mengen an Kohlensäure entwickelt wurden, mit einer Halbwertszeit von einigen Minuten. Die Verfolgung dieser Beobachtung hat zur Entdeckung der aktivierten Kohlensäure und der bei der Photosynthese funktionellen Glutaminsäure geführt. Eine Abbildung soll die Versuchsanordnung beschreiben.

In den Gefäßen I und II, die keine Kohlensäure im Gasraum enthalten, stammt die durch HF entwickelte Kohlensäure ausschließlich aus der Glutaminsäure, die bei Zugabe der Fluorwasserstoffsäure schnell in α -Stellung decarboxyliert wird. In Gefäß III, das Kohlensäure im Gasraum enthält, kommt als weitere Quelle der Kohlensäure Bicarbonat hinzu, das uns hier nicht interessiert. In Gefäß IV, das im Gasraum außer Kohlensäure auch noch Sauerstoff enthält, kommt zu Glutaminsäure und Bicarbonat noch eine dritte Kohlensäurequelle hinzu, die wir zunächst die aerobe Kohlensäure nennen, da sie nur aerob, wenn die Zellen atmen, gebildet wird.

Die aerob gebundene Kohlensäure hat die interessante Eigenschaft, daß sie im Licht unter Sauerstoffentwicklung gespalten wird. In der Tat verschwindet im Licht die gesamte im Dunkeln gebundene aerobe Kohlensäure, wie Sie aus dem Bild sehen, wenn Sie die Kohlensäureentwicklung aus den Gefäßen III und IV vergleichen. Die grünen Zellen verwandeln also, bei Gegenwart von Sauerstoff, die gewöhnliche Kohlensäure in durch Licht spaltbare Kohlensäure, in die „aktivierte“ Kohlensäure.

Was die Mengen anbetrifft, so enthält normal gezüchtete *Chlorella* bei hinreichendem Kohlensäuredruck etwa ebensoviel Glutaminsäure und aktivierte Kohlensäure als sie Chlorophyll enthält, was bedeutet, daß die Konzentrationen der Glutaminsäure und der aktivierten Kohlensäure in *Chlorella* von der Größenordnung 1/100-n. sind. Dies ist sehr viel, es ist z. B. die Größenordnung der Sauerstoffkapazität der roten Blutzellen. Wegen dieser hohen Konzentration und der schnellen Bestimmungsmethode mit Fluorid konnten wichtige Eigenschaften der aktivierten Kohlensäure bestimmt werden, obwohl diese Substanz, wegen ihrer großen Empfindlichkeit, bisher nicht isoliert worden ist. Die aktivierte Kohlensäure zerfällt, wenn man den Kohlensäuredruck fortnimmt. Sie zerfällt auch, wenn man den Sauerstoffdruck fortnimmt. Sie bedarf also der Atmung nicht nur zu ihrer Bildung, sondern auch zu ihrer Erhaltung.

Abb. 4. Im Hauptraum befinden sich je 100 mm³ *Chlorella*, suspendiert in saurer Kulturlösung pH 3,8. In der Ansatzbirne Fluorwasserstoffsäure, die beim Einkippen 1/100-n. Fluorwasserstoff erzeugt. Der Gasraum enthält verschiedene Gase.

Die aktivierte Kohlensäure bildet sich in 30 Min. in 2 Phasen, die *beide* der Energie der Atmung bedürfen. In der ersten Phase wird die Kohlensäure chemisch gebunden; in der zweiten Phase wird die chemisch gebundene Kohlensäure aktiviert, das heißt, so verändert, daß sie lichtempfindlich wird. Man muß also unterscheiden zwischen der *gesamten* durch die Sauerstoffatmung gebundenen Kohlensäure, der aeroben Kohlensäure, und dem Bruchteil der aeroben Kohlensäure, der aktiviert ist.

Untersucht man die Spaltung der aktivierten Kohlensäure quantitativ, indem man bei der Spaltung im Licht sowohl den entwickelten Sauerstoff, als auch die Abnahme des Fluoridwerts mißt, so findet man, daß 1 Molekül aktivierter Kohlensäure verschwindet, wenn 1 Molekül Sauerstoff im Licht entwickelt wird, so daß die Gleichung der Lichtreaktion der Photosynthese lautet

wo der Stern bedeutet, daß die Kohlensäure aktiviert ist. Kein Einwand gegen diese einfache Versuchsanordnung ist möglich. Sie schließt die Wasserphotolyse aus und beweist die Kohlensäurephotolyse. Diejenige Substanz, die im Licht den Sauerstoff entwickelt, ist dieselbe Substanz, die im Dunkeln mit Fluorid die Kohlensäure entwickelt.

Bindung an Chlorophyll

Eine weitere wichtige Eigenschaft der aktivierten Kohlensäure ist ihre Bindung an Chlorophyll, die folgendermaßen nachgewiesen worden ist:

Bei hohen Lichtstärken kann man eine schnell wachsende *Chlorella* züchten, deren Chlorophyllgehalt 3- bis 5-mal niedriger ist, als der Chlorophyllgehalt der normal gezüchteten Zellen. Derartige chlorophyllarme Zellen enthalten ebensoviel gesamte aerobe Kohlensäure, wie die normal gezüchteten Zellen, aber 3- bis 5-mal weniger aktivierte Kohlensäure.

Das gleiche folgt aus der Quantenausbeute im zeitlichen Verlauf der Spaltung der aktivierten Kohlensäure im Licht. Ist alles Chlorophyll mit aktivierter Kohlensäure verbunden, so ist die Quantenausbeute bei der Spaltung im Licht gleich 1. Ist jedoch die Hälfte der aktivierten Kohlensäure bereits gespalten, so beträgt die Quantenausbeute

nur noch $\frac{1}{2}$, und so weiter. Es ist ein Verhalten, das typisch ist für die Photodissoziationen von Pigmenten, z. B. für die Spaltung des Kohlenoxyd-Myoglobins durch Licht. Auf eine derartige Photodissoziation ist also nunmehr die Lichtreaktion der Photosynthese zurückgeführt; und es ist kein Problem mehr, warum die Kohlensäure, obwohl sie Sonnenlicht nicht absorbiert, trotzdem von Sonnenlicht gespalten wird.

Chemie der aktivierten Kohlensäure

Nach der *Funktion* der aktivierten Kohlensäure haben wir die *Chemie* der aktivierten Kohlensäure untersucht, indem wir nach Substanzen fahndeten, die beim Aufbau der aktivierten Kohlensäure in *Chlorella* verschwinden und die beim Abbau der aktivierten Kohlensäure wieder erscheinen. Zum Aufbau und Abbau der aktivierten Kohlensäure in *Chlorella* benutzten wir dabei aerobe Zugabe und Fortnahme des Kohlensäuredruckes in Gefäßen von der Form der Abb. 5.

Abb. 5. Manometriegefäß zur Bestimmung der chemischen Eigenschaften der aktivierten Kohlensäure.

Um dabei jeden gewünschten Zustand zeitlich zu fixieren, wurde nach Aufbau oder Abbau der aktivierten Kohlensäure in lebender *Chlorella* durch den Tubus soviel Essigsäure zu den Zellen gegeben, daß

alle Fermentreaktionen sofort gestoppt wurden. In den Essigsäureextrakten wurde dann nach Substanzen gesucht, die beim Wechsel von Aufbau und Abbau der aktivierten Kohlensäure ihre Konzentrationen änderten.

Bei derartigen Versuchen hat uns die Bande 340 $m\mu$ des hydrierten Nicotinsäureamids gute Dienste geleistet, da die meisten biologisch wichtigen Substanzen, in Konzentrationen von 1/100 Mikromolen pro cm^3 , mit Hilfe dieser Bande schneller und genauer bestimmt werden können, als mit irgend einer anderen Methode. Wenn z. B. die Chromatographie in 24 Stdn. ein halbquantitatives Ergebnis liefert, erhält man mit Hilfe der Bande 340 $m\mu$ in der Regel in 10 Min. ein quantitatives Ergebnis.

Wir fanden bei derartigen Versuchen, daß Phosphorsäure in der lebenden *Chlorella* verschwindet, wenn man bei Zugabe von Sauerstoff und Kohlensäure die aktivierte Kohlensäure entstehen läßt; und daß die verschwundene Phosphorsäure wieder erscheint, wenn man durch Fortnahme der Kohlensäure die aktivierte Kohlensäure wieder zerfallen läßt. Wir fanden ferner, daß weniger aerobe Kohlensäure gebunden wird, wenn man in der Flüssigkeit, in der die *Chlorella* suspendiert ist, die Phosphorsäure durch Arsensäure ersetzt und daß die aerobe Kohlensäure wieder auf ihren Normalwert steigt, wenn man zu der Arsensäure Phosphorsäure hinzufügt. Zu alledem stimmt, daß $n/100$ -Phenanthrolin, das Phosphatübertragungen durch Bindung des Magnesiums hemmt, die Aktivierung der Kohlensäure im Dunkeln vollständig hemmt. Damit aber ist die Aktivierung der Kohlensäure zurückgeführt auf die wohlbekannten „Kinasereaktionen“ der Biochemie.

Wir fanden ferner, wenn wir die Glutaminsäure mit der spezifischen Dehydrase* optisch bestimmten, daß Glutaminsäure verschwindet, wenn bei Zugabe von Kohlensäure die aktivierte Kohlensäure aufgebaut wird; und daß diese Glutaminsäure wieder erscheint, wenn bei Fortnahme der Kohlensäure die aktivierte Kohlensäure wieder zerfällt. Es folgt daraus, daß auch Glutaminsäure am Aufbau der aktivierten Kohlensäure irgendwie beteiligt ist, eine Erklärung der Tatsache, daß die Photosynthese ge-

hemmt wird, wenn man die Glutaminsäure in lebender *Chlorella* durch Fluorid reversibel zum Zerfall bringt.

Anhangsweise sei hier hinzugefügt, was die aktivierte Kohlensäure *nicht* sein kann. Sie kann *nicht* Phosphoglycerinsäure sein, da die Phosphoglycerinsäure der *Chlorella* bei Zusatz von Fluorwasserstoff zu *Chlorella* keine Kohlensäure entwickelt; während die aktivierte Kohlensäure der *Chlorella* bei Zusatz von Fluorwasserstoff, mit einer Halbwertszeit von Minuten 1 Mol. Kohlensäure entwickelt.

Die aktivierte Kohlensäure kann auch keine Verbindung von Kohlensäure mit Ribulosediphosphat sein. Denn eine *Chlorella*-Menge, die 1 Mikromol aktivierte Kohlensäure enthält, enthält weniger als 0,01 Mikromol Ribulosediphosphat**. So ist es heute möglich, auf der Basis der Stöchiometrie der aktivierten Kohlensäure manche früheren Irrtümer zu korrigieren***.

Offenbar sind Phosphoglycerinsäure und Ribulosediphosphat, die man bald nach Einsetzen der Belichtung auf Radiogrammen von *Chlorella*-Extrakten gefunden hat, nichts anderes, als Zwischenprodukte der Rückreaktion, die eine Kohlehydratverbrennung ist und bei der deshalb Phosphoglycerinsäure als Zwischenprodukt auftritt. Im *Licht* tritt dieses Zwischenprodukt nur deshalb auf, weil die Rückreaktion, obwohl eine Dunkelreaktion, durch Licht in Gang gesetzt wird.

Zusammenfassend kann man von der aktivierten Kohlensäure sagen, daß sie mit Hilfe der Atmung *aufgebaut* wird aus Kohlensäure, Phosphorsäure und mit Hilfe von Glutaminsäure; daß sie mit Chlorophyll verbunden ist; daß Fluorwasserstoff aus ihr Kohlensäure absplattet; und daß Licht sie in Kohlehydrat und Sauerstoff spaltet.

Die Rückreaktion

Nach Abb. 3 folgt auf die Spaltung der aktivierten Kohlensäure im Licht die Rückreaktion, die die Schlüsselreaktion der Photosynthese ist, weil erst durch die Rückreaktion die gewöhnliche Kohlensäure in die durch Licht spaltbare Kohlensäure umgewandelt wird.

* W. U. BERGMAYER, Enzymatische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

** Bestimmt im Essigsäureextrakt nach Einwirkung von Phosphatase durch die Hydrierung von Ribulose zu Ribotit mit

DPNH₂ und einer Polyolase, die die Firma Böhrringer-Tutzing für uns isoliert hat.

*** Auch das Protein des Ferments „Carboligase“ kann die aerobe Kohlensäure nicht binden, da zur Bindung das 4-fache Gewicht der gesamten *Chlorella* notwendig wäre.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist die Rückreaktion bei Verdunkelung belichteter *Chlorella* direkt am Manometer beobachtet worden. Heute messen wir die Rückreaktion *während* der Belichtung, indem wir die Katalase der *Chlorella* mit 1/100-n. Blausäure hemmen. Dann kann das Wasserstoffperoxyd, das sich primär bei der Rückreaktion des Sauerstoffs bildet, nicht mehr zersetzt werden, sondern häuft sich in den Zellen an und kann hier mit Vanadinsäure optisch gemessen werden. Genau so viel Sauerstoff hat im Licht zurückreagiert, als man nach der Belichtung Wasserstoffperoxyd findet.

Die Aussage unserer Gleichungen in Abb. 3, daß es die Rückreaktion ist, die die Kohlensäure aktiviert, ist dadurch bewiesen worden, daß die Aktivierung der Kohlensäure *ausbleibt*, wenn man den Sauerstoff nach der Belichtung fortnimmt. Im übrigen ist ja das Schütteln von *Chlorella* mit Kohlensäure und Sauerstoff der Weg gewesen, auf dem die aktivierte Kohlensäure entdeckt worden ist. Bedenkt man noch, daß bei der Aktivierung der Kohlensäure durch die Atmung Phosphorsäure gebunden wird, so ist die Aktivierung der Kohlensäure durch die Rückreaktion jedenfalls ein Vorgang, für den die Biochemie viele Analogie anführen kann.

Hill-Reaktionen

Wenn nunmehr die Kohlensäurephotolyse bewiesen ist, so müssen offenbar die früheren Beweise der Wasserphotolyse unrichtig gewesen sein. Welcher Art waren diese Beweise?

Die Konzeption der Wasserphotolyse stammt von RUBEN und KAMEN, von Isotopenversuchen aus dem Jahre 1940. RUBEN und KAMEN belichteten *Chlorella* in wäßrigen Lösungen von Kohlensäure, in denen der Sauerstoff des Wassers, aber nicht der Sauerstoff der Kohlensäure isotopisch markiert war und fanden, daß der im Licht entwickelte Sauerstoff teilweise markiert war. Ich habe dagegen eingewendet, daß *Chlorella* viel von dem Ferment *Carbonat-Decarboxylase* enthält, das den Austausch des Wassers in dem Molekül der H_2CO_3 so beschleunigt, daß die Versuchsanordnung keine Entscheidung zwischen Wasserphotolyse oder Kohlensäurephotolyse treffen kann, ein Einwand, der heute allgemein anerkannt ist.

Es blieben als Argumente zugunsten der Wasserphotolyse die sogenannten Hill-Reaktionen. Im Jahre 1940 fand ROBERT HILL, daß Blätterbrei im Licht Sauerstoff entwickelt, wenn man statt Kohlensäure * Ferrioxalat zusetzt. Obwohl man nun weiß, daß Ferrioxalat im Licht unter Kohlensäureentwicklung zerfällt, weil das Ferrieisen die Oxalsäure im Licht zu Kohlensäure oxydiert, so hielt trotzdem HILL seine Versuchsanordnung für soweit kohlenstofffrei, daß er seine Reaktion als Wasserphotolyse glaubte formulieren zu dürfen:

Aber auch dieser Beweis wurde hinfällig, als wir fanden, daß lebende *Chlorella* im Licht Sauerstoff entwickelt, wenn man anstatt Kohlensäure Ferrioxalat zu einer Zellsuspension zusetzt; und daß diese Reaktion experimentell zerlegt werden kann in eine Dunkelreaktion, in der das Eisen Kohlehydrat zu Kohlensäure oxydiert und eine Lichtreaktion, in der die Kohlensäure in Kohlehydrat und Sauerstoff gespalten wird, entsprechend den Gleichungen:

d. h. also, die Reaktion ist in der Bilanz eine Wasserphotolyse aber in ihrem Mechanismus eine Kohlensäurephotolyse.

Wir haben weiterhin gefunden, daß nicht nur Eisensalze aus belichteten grünen Organismen Sauerstoff entwickeln, sondern auch andere Oxydantien, vor allem Benzochinone und Naphtochinone, und daß für alle Reaktionen, die scheinbar ohne Kohlensäure verlaufen, ein gewisser, wenn auch niedriger Kohlensäuredruck notwendig ist; d. h. aber, daß alle diese Reaktionen Kohlensäurekatalysen sind. So sind die Hill-Reaktionen, nachdem sie lange Zeit die einzigen Stützen der Wasserphotolyse gewesen waren, heute zu neuen und unabhängigen Beweisen der Kohlensäurephotolyse geworden.

Auch die Hill-Reaktion, deren Oxydant TPN ist und die an der Spitze aller Photosynthese-Theorien steht, wurde vor kurzem in Dahlem als Kohlensäurephotolyse erkannt, wobei noch im besonderen

* Anmerkung b. d. Korr.: Zum erstenmal wurde 1920 entdeckt (O. WARBURG u. E. NEGELEIN, *Biochem. Z.* **110**, 66 [1920]), daß man bei Lichtversuchen aus *Chlorella* Sauerstoff entwickeln kann, wenn man die Kohlensäure durch

ein Oxydant ersetzt, nämlich durch Salpetersäure. Diese Reaktion, die in der Bilanz eine Wasserzersetzung ist, wurde schon damals als Kohlensäurephotolyse erkannt, durch Zerlegung in Dunkelreaktion und Lichtreaktion.

zu erklären war, wie TPN, mit seinem niedrigen Redoxpotential, in der Bilanz im Licht Wasser zersetzen kann. Die Lösung dieses Problems war wiederum die Rückreaktion des Sauerstoffs. Indem der im Licht entwickelte Sauerstoff mit dem gebildeten TPNH_2 zum größeren Teil immer wieder zurückreagiert, wird die notwendige Energie gewonnen, um die nicht spaltbare Kohlensäure in spaltbare Kohlensäure umzuwandeln.

Sicherlich ist das wesentliche dieses Vortrages der Beweis der Kohlensäurephotolyse; aber es erhöht das Vertrauen in diesen Beweis, daß die Beweise der Wasserphotolyse keine Beweise gewesen sind. Dann aber fällt die herrschende Theorie der Photosynthese. Wenn die Kohlensäure durch Entwicklung von Sauerstoff aus ihrem Molekül reduziert worden ist, kann sie nicht nachher nochmals, im Dunkeln, durch TPNH_2 reduziert werden.

Quantenbedarf

Blickt man zurück, so erkennt man, daß es das Licht der Quanten ist, das das Geheimnis der Photosynthese enthüllt. Deshalb steht hier mit großen Lettern über dem Tor zur Wahrheit die molare Quantenenergie an der roten Wirkungsgrenze geschrieben:

$$N_0 \cdot h \cdot \nu = 42\,000 \text{ cal}$$

Abb. 6. Manometriegefäß zur Bestimmung des Quantenbedarfs mit der 1-Gefäß-Methode.

eine Größe, die uns warnt, was unmöglich ist, und die uns lehrt, wie die Natur das scheinbar unmögliche möglich gemacht hat.

Wegen der überragenden Bedeutung der Quantenenergie für die Erforschung der Photosynthese möchte ich Ihnen zum Schluß zeigen, wie man heute, mit einer neuen Methode, den Quantenbedarf der Photosynthese mißt.

Der Hauptraum des Manometrie-Gefäßes (Abb. 6) enthält die *Chlorella*-Suspension, in die von unten ein bolometrisch gemessener Lichtstrahl eingestrahlt wird, dessen von den Zellen absorbierter Bruchteil mit der integrierenden Kugel bestimmt wird. Der Anhänger enthält ein 3-molares Gemisch von Bicarbonat und Carbonat, dessen Mischungsverhältnis den Kohlensäuredruck in dem Gefäß bestimmt und den Kohlensäuredruck in dem Gefäß konstant hält, auch wenn bei der Photosynthese Kohlensäure verbraucht wird. Nur der Sauerstoff also, der bei der Photosynthese entsteht, erzeugt unter diesen Umständen Druckänderungen. Es ist die langgesuchte 1-Gefäß-Methode zur Messung der Photosynthese. Die Methode ist besonders geeignet, um den Einfluß des Kohlensäuredrucks auf den Quantenbedarf zu untersuchen, weil man zur Variation des Kohlensäuredrucks nur nötig hat, das Verhältnis Bicarbonat:Carbonat in den Anhängern zu variieren, während man alles übrige konstant läßt.

Abb. 7. Messung des Quantenbedarfs bei variierten Kohlensäuredrücken.

In Abb. 7 ist ein Versuch bei 2 historisch interessanten Kohlendioxidpartialdrücken graphisch dargestellt. Der *eine* Kohlendioxiddruck beträgt 5% einer Atmosphäre und ist der Kohlendioxiddruck, bei dem wir in Dahlem vor vielen Jahren den Quantenbedarf 3 bis 4 pro Molekül entwickelten Sauerstoff gefunden haben. Der *andere* Kohlendioxiddruck beträgt 0,25% einer Atmosphäre und ist der Kohlendioxiddruck, bei dem EMERSON im Jahr 1941 den Quantenbedarf 12 pro Molekül Sauerstoff gefunden hat. Wie man aus dem Bild sieht, ist die Quantenausbeute bei dem Dahlemer Kohlendioxiddruck rund 3-mal so gut wie bei EMERSON'S Kohlendioxiddruck. Es stimmt also nicht, wie EMERSON glaubte und wie JAMES FRANCK während des Krieges thermodynamisch bewies, daß die Ausbeute EMERSON'S die maximal mögliche war; sondern die Ursache der schlechten Ausbeuten EMERSON'S war der 20-mal zu niedrige Kohlendioxiddruck,

den er bei der Nachprüfung der Dahlemer Arbeiten angewandt hat. EMERSON *züchtete* zwar die *Chlorella*, wie es von Dahlem vorgeschrieben war, bei dem Kohlendioxiddruck von 5% einer Atmosphäre; aber wenn er zur Messung des Quantenbedarfs schritt, ging er auf den 20. Teil des physiologischen Kohlendioxiddrucks herunter*.

Es hat viele Jahre gedauert, bis dies allgemein klar geworden war. In dieser langen Zeit eines Streites um 300% vom Wert einer Quantenzahl sind die Lichtquanten in der Photosynthese in einem solchen Maß in Mißkredit gekommen, daß niemand mehr Rücksicht darauf nahm, ob eine angenommene Reaktion quantentheoretisch möglich war oder nicht. Dies ist die Erklärung dafür, daß 60 Jahre nach der Entdeckung der Lichtquanten noch Theorien der Photosynthese existieren, die unvereinbar sind mit der Tatsache der Lichtquanten.

* Zur Zeit sind in unserem Institut Arbeiten im Gang, bei denen der Quantenbedarf der Blätter mit einer neuen Methode gemessen wird. Es gibt Blätter, die sehr schlechte

Ausbeuten geben, aber es gibt auch Blätter, z. B. junge Salatblätter, deren Quantenbedarf kleiner als 4 ist.