

# PFLANZENERNÄHRUNG

BEARBEITET VON

K. BORESCH - TETSCHEN/LIEBWERD · F. DÜHRING - KÖNIGSBERG i. PR.  
E. K. FEICHTINGER-WIEN · A. GEHRING-BRAUNSCHWEIG · W. HALDEN-  
GRAZ · J. HASENBÄUMER-MÜNSTER i. W. · E. HILTNER-MÜNCHEN  
F. HONCAMP-ROSTOCK i. M. · H. NEUBAUER-DRESDEN · E. MÖLLER-  
ARNOLD-BRESLAU · H. NIKLAS-WEIHENSTEPHAN/FREISING i. BAY.  
H. PRINGSHEIM-BERLIN · A. RIPPEL-GÖTTINGEN · A. SCHÄFFNER-PRAG  
C. STAPP-BERLIN/DAHLEM · A. STEINGROEVER-RADEBEUL · H. STREMME-  
DANZIG · H. ULLRICH-LEIPZIG · H. WIESSMANN-KASSEL  
M. v. WRANGELL-HOHENHEIM

MIT 90 ABBILDUNGEN  
DARUNTER EINE FARBIGE  
LITHOGRAPHISCHE TAFEL



BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER  
1931

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.  
COPYRIGHT 1931 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

ISBN 978-3-642-98786-1      ISBN 978-3-642-99601-6 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-642-99601-6

## Vorwort.

Den Aufstieg, den die Landwirtschaft fast aller Länder in dem vergangenen halben Jahrhundert genommen hat, verdankt sie zunächst den wissenschaftlichen Forschungen auf dem Gebiete der pflanzlichen Ernährungslehre. Diese Erkenntnisse führten zu der Anwendung von künstlichen Düngemitteln. Beschaffung und Herstellung dieser ist eine der wichtigsten Aufgaben der chemischen Industrie. Die Landwirtschaft gehört heute mit zu den größten Verbrauchern chemischer Produkte. Die Wichtigkeit der Landwirtschaft beruht daher nicht allein in ihrer Aufgabe, Nahrungstoffe für Mensch und Vieh zu erzeugen, sondern ihr kommt als Hauptabnehmer industrieller Erzeugnisse auch eine große, volkswirtschaftliche Bedeutung zu. Jene Behauptung, daß der Mensch seit fast einem Jahrhundert nur mit Hilfe der Wissenschaft produziert, trifft nicht zum wenigsten auf die Landwirtschaft zu. „Auch sie ist ein Gewerbe, das zu einer Kunst erst bei höchster Vollendung wird und dann der wissenschaftlichen Erkenntnis bei der Ausübung bedarf, wenn die höchste Leistung erzielt werden soll.“ Zahlreiche Forschungsanstalten und Institute sind heute in der ganzen Welt tätig, um die Kenntnisse der Ernährung und Düngung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen auf wissenschaftlicher Grundlage zu vertiefen und zu erweitern. Eine große Anzahl von Spezialfragen harret noch der Aufklärung und Bearbeitung.

Ein so umfassendes Gebiet wie das der Ernährung und Düngung der Kulturpflanzen mit seinen zahlreichen biologischen, chemischen, physiologischen und landwirtschaftlich-technischen Einzelfragen kann heute nicht mehr von einem oder nur wenigen Bearbeitern ausführlich und sachlich dargestellt werden. Allein durch das Zusammenwirken einer Reihe von Mitarbeitern mit gründlichen Erfahrungen und Kenntnissen auf den einzelnen Gebieten ist es möglich gewesen, die zahlreichen, auf den verschiedenen Einzelgebieten gewonnenen Forschungsergebnisse zusammenzustellen, wenn schon auch bei der Fülle des Materials nicht jede Arbeit berücksichtigt werden konnte. Um die Gewinnung und Herstellung der chemischen Kunstdünger in streng wissenschaftlicher, gleichzeitig aber auch in einer technisch gemeinverständlichen Weise darzustellen, bedurfte es solcher Mitarbeiter, die selbst in der Technik stehen, ohne jedoch hierdurch den Zusammenhang mit der Landwirtschaft verloren zu haben.

Das vorliegende Werk soll allen, die sich mit Fragen der Ernährung und Düngung der Kulturpflanzen auf wissenschaftlichen und praktischen Grundlagen befassen, ein Handbuch und ein Nachschlagewerk sein. Demgemäß waren zunächst die Gesetze des Aufbaues und der Ernährung der Pflanze als die Grundlagen der gesamten pflanzlichen Ernährungs- und Stoffwechselphysiologie nach neuzeitlichen Gesichtspunkten zu erörtern. Der Boden konnte nicht mehr nur als Standort und Nährstoffreservoir der Pflanze abgehandelt werden, sondern es mußten eingehend die neuen bodenkundlichen Forschungen Berücksichtigung finden, die in eindeutiger Weise zeigen, wie sehr die biologischen, chemischen und physikalischen Bodenverhältnisse die Ernährung und Entwicklung der Pflanze

zu beeinflussen vermögen. Ebenso waren alle Methoden, die sich mit der Feststellung des Nährstoffgehaltes und der Düngerbedürftigkeit der Böden befassen, soweit sie bislang wenigstens als brauchbar anerkannt worden sind, entsprechend ihrer heutigen großen Bedeutung für die landwirtschaftliche Praxis eingehender zu berücksichtigen, als dies bisher in den Lehrbüchern der Pflanzenernährung und Düngerlehre geschehen ist.

Von den Düngemitteln haben die Wirtschaftsdünger die umfassende Würdigung erfahren, die ihnen als der Grundlage jeder Düngung überhaupt zukommt. Einen größeren Raum als sonst üblich nimmt die Darstellung, Gewinnung und Zusammensetzung der chemischen Kunstdüngemittel ein. Es erscheint aber unbedingt notwendig, daß jeder, der sich mit der Ernährung und Düngung der Kulturpflanzen wissenschaftlich beschäftigt, auch einen genauen Einblick in die fabrikatorische Gewinnung und in die Zusammensetzung der chemischen Kunstdüngemittel hat. Umgekehrt wird auch die chemische Industrie, soweit sie sich mit der Herstellung von Düngemitteln, Beiz- und Pflanzenschutzmitteln usw. befaßt, mehr als bisher bestrebt sein müssen, sich mit den Grundlagen der Pflanzenernährungs- und Düngerlehre vertraut zu machen. Die Kenntnisse der pflanzlichen Ernährungslehre und der Düngemittelkunde führen zur praktischen Nutzenanwendung, d. h. zur Düngung der landwirtschaftlichen und forstlichen Kulturpflanzen, wobei diejenige von Spezialkulturen, wie Gemüse, Hopfen, Tabak, Wein usw., heute ein besonderes Eingehen erforderlich macht. Eine gewisse Sonderstellung nimmt die Düngung der Heide- und Moorböden ein. Auch in der Teichwirtschaft und im Pflanzenschutz spielen Düngemittel und Düngung heute bereits eine wichtige Rolle. In allen Kapiteln hat die vorhandene Literatur eine weitgehende Berücksichtigung und Zusammenstellung gefunden.

Hinsichtlich der Herausgabe dieses Werkes gebührt besonderer Dank der Verlagsbuchhandlung JULIUS SPRINGER und insonderheit Herrn Dr. h. c. FERDINAND SPRINGER, der allen Wünschen in der bereitwilligsten Art entgegengekommen ist. Dank schulde ich auch allen Mitarbeitern an dem Handbuch, die durch ihre Beiträge erst eine so umfassende Darstellung aller einschlägigen Gebiete in wissenschaftlicher, technischer und landwirtschaftlicher Beziehung ermöglichten. Ferner bin ich zu besonderem Dank meinen Mitarbeitern, dem Abteilungsvorsteher Dr. PH. MALKOMESIUS und dem Privatdozenten Dr. W. WÖHLBIER sowie dem Dipl.-Ing. M. SACHSSE verpflichtet, die mich in weitgehendster Weise bei der Durchsicht der Manuskripte und Korrekturen unterstützt haben. Das Sachverzeichnis ist von Fräulein stud. L. HONCAMP angefertigt worden, der für ihre Mühe auch an dieser Stelle mein Dank ausgesprochen sei.

Verlag und Herausgeber hoffen mit dem Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre ein Werk geschaffen zu haben, das sich in erster Linie zwar an die reine Fachwissenschaft wendet, aber auch für die praktische Landwirtschaft und für die chemische Industrie bestimmt ist.

Rostock i. Meckl., im Juli 1931.

F. Honcamp.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>I. Historisches über die Entwicklung der Pflanzenernährung.</b>	
Von Professor Dr. F. HONCAMP, Rostock i. M. . . . .	1
I. Periode von ARISTOTELES bis PRIESTLEY . . . . .	1
II. Periode von J. INGEN-HOUSZ bis J. LIEBIG . . . . .	9
III. Periode von J. LIEBIG bis H. HELLRIEGEL . . . . .	16
Literatur . . . . .	27
<b>II. Bestandteile und Zusammensetzung des Pflanzenkörpers . . . . .</b>	<b>29</b>
1. Organische Bestandteile . . . . .	29
a) Stickstofffreie Stoffe . . . . .	29
α) Die Kohlenhydrate. Von Univ.-Professor Dr. H. PRINGSHEIM, Berlin, und Dr. A. STEINGROEVEE, Radebeul . . . . .	29
1. Die Zucker . . . . .	30
a) Monosaccharide . . . . .	31
b) Biologische Umwandlungen des Zuckers . . . . .	48
c) Zuckerähnliche Polysaccharide . . . . .	53
d) Zuckerunähnliche Polysaccharide . . . . .	58
2. Stärke . . . . .	60
3. Inulin . . . . .	67
4. Cellulose . . . . .	69
5. Hemicellulosen . . . . .	77
6. Pektinstoffe und Gummiarten . . . . .	80
7. Chitin . . . . .	84
Literatur . . . . .	86
β) Fette und Wachse. Von Dr. W. HALDEN, Graz. Mit 7 Abbildungen	87
1. Einleitung . . . . .	87
2. Chemische Natur der Fette und Wachse . . . . .	88
3. Einteilung des Gesamtgebietes . . . . .	92
4. Vorkommen und physiologische Bedeutung der Fette und Wachse	94
5. Biochemie der Pflanzenfette . . . . .	97
a) Fettbildung . . . . .	97
b) Fettverbrauch (im keimenden Samen) . . . . .	102
c) Bedeutung des klimatischen Faktors für die Zusammensetzung der Pflanzenfette . . . . .	103
6. Lipide Begleitstoffe der Fette: Phosphatide, Sterine, Carotinoide (Polyenfarbstoffe) . . . . .	106
7. Analytisches . . . . .	109
a) Eigenschaften und qualitativer Nachweis der Fette . . . . .	109
b) Hinweise auf fettanalytische Methoden (Kennzahlen) . . . . .	110
c) Ursachen für die Abweichungen der Kennzahlen . . . . .	111
8. Beispiele für die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Fette einiger landwirtschaftlicher Kulturpflanzen sowie allgemeine Angaben über wichtige Ölsaaten . . . . .	113
Literatur . . . . .	127

	Seite
b) Stickstoffhaltige organische Stoffe. Von Dr. A. SCHÄFFNER, Prag	131
I. Der anorganische Stickstoff als Stickstoffquelle der Pflanze . . . . .	132
II. Die Proteine . . . . .	133
A. Allgemeiner Teil . . . . .	133
1. Eiweißhydrolyse und die End- und Zwischenprodukte derselben	134
2. Substitution von Proteinen . . . . .	147
3. Oxydation und Reduktion von Proteinen . . . . .	149
4. Physikalisches Verhalten der Eiweißkörper . . . . .	150
5. Reaktionen der Eiweißkörper . . . . .	154
6. Neuere Anschauungen über Eiweißstruktur . . . . .	155
7. Grundzüge des pflanzlichen Eiweißstoffwechsels . . . . .	159
B. Spezieller Teil . . . . .	161
1. Albumine . . . . .	161
2. Globuline . . . . .	162
3. Prolamine und Glutenine . . . . .	165
4. Zusammengesetzte Proteine . . . . .	167
5. Vorkommen von Eiweiß in verschiedenen Pflanzen und Pflanzen- teilen . . . . .	168
III. Stickstoffhaltige, nichteiweißartige Bestandteile der Pflanze . . . . .	169
1. Die biogenen Amine . . . . .	169
2. Indolderivate als Pflanzenbestandteile . . . . .	171
3. Nucleinsäuren und ihre Bausteine: die Purine und Pyrimidine	171
4. Alkaloide . . . . .	173
5. Der Chlorophyllfarbstoff . . . . .	175
6. Die Blausäure in der Pflanze . . . . .	176
7. Die Senföle . . . . .	178
Literatur . . . . .	178
2. Die anorganischen Bestandteile. Von Professor Dr. K. BORESCH, Prag (Tetschen-Liebwerd). Mit 2 Abbildungen . . . . .	180
Einleitung . . . . .	180
I. Wassergehalt der Pflanzen und Pflanzenorgane, seine Schwankungen und Änderungen . . . . .	182
II. Asche und Aschenstoffe der Pflanze . . . . .	189
1. Aschengehalt verschiedener Pflanzen und Pflanzenorgane . . . . .	191
2. die Aschenstoffe in verschiedenen Pflanzen und Pflanzenorganen . . . . .	195
a) die in Pflanzenaschen vorkommenden Elemente . . . . .	197
b) die quantitativen Verhältnisse der Aschenstoffe . . . . .	199
3. Einfluß des Entwicklungszustandes der Pflanzen auf ihren Gehalt an Gesamtasche und den einzelnen Aschenstoffen, zeitliche Ände- rungen . . . . .	225
4. Einfluß äußerer Faktoren auf den Gehalt der Pflanzen an Asche und Aschenstoffen . . . . .	233
III. Die einzelnen Mineralstoffe . . . . .	238
1. Alkalimetalle . . . . .	238
a) Kalium . . . . .	239
b) Natrium . . . . .	243
c) Lithium, Rubidium Caesium . . . . .	244
2. Erdalkalien . . . . .	244
a) Calcium . . . . .	245
b) Barium, Strontium . . . . .	248
c) Radium . . . . .	248
d) Magnesium . . . . .	249
e) Beryllium . . . . .	250
3. Kupfer, Silber und Gold . . . . .	251
4. Zink, Cadmium, Quecksilber . . . . .	252
5. Erdmetalle und die übrigen Elemente der 3. Gruppe . . . . .	253
a) Bor . . . . .	253
b) Aluminium . . . . .	254
c) Thallium, Scandium, Yttrium, Lanthan . . . . .	255
6. Zinn und Blei (Thorium). Vanadium, Chromgruppe . . . . .	255

## Inhaltsverzeichnis.

IX

	Seite
7. Mangan und Eisengruppe . . . . .	255
a) Mangan . . . . .	257
b) Eisen . . . . .	259
c) Nickel, Kobalt . . . . .	261
8. Silicium, Titan . . . . .	261
a) Silicium . . . . .	262
b) Titan . . . . .	263
9. Phosphor und Arsen . . . . .	264
a) Phosphor . . . . .	264
b) Arsen . . . . .	267
10. Schwefel und Selen . . . . .	267
a) Schwefel . . . . .	267
b) Selen . . . . .	269
11. Halogene . . . . .	269
a) Chlor . . . . .	270
b) Fluor . . . . .	270
c) Jod . . . . .	271
d) Brom . . . . .	272
Literatur . . . . .	272
<b>III. Kreislauf der Stoffe in der Natur.</b> Von Professor Dr. K. BORESCH, Prag (Tetschen-Liebwerd). Mit 2 Abbildungen . . . . .	285
I. Einleitung und Allgemeines . . . . .	285
II. Kreislauf des Wassers . . . . .	298
III. Kreislauf des Wasserstoffes . . . . .	300
IV. Kreislauf des Sauerstoffes . . . . .	300
V. Kreislauf des Kohlenstoffes . . . . .	302
VI. Kreislauf des Stickstoffes . . . . .	309
VII. Kreislauf des Schwefels . . . . .	316
VIII. Kreislauf des Phosphors . . . . .	317
IX. Kreislauf der übrigen Elemente . . . . .	318
Literatur . . . . .	320
<b>IV. Physiologie des Stoffwechsels der Pflanze.</b> Von Privatdozent Dr. H. ULLRICH, Leipzig. Mit 15 Abbildungen . . . . .	329
A. Einleitung . . . . .	329
B. Physiologie der Pflanzenzelle . . . . .	330
I. Einleitung . . . . .	330
1. Morphologisch-anatomische Grundlagen . . . . .	330
2. Chemische Grundlagen . . . . .	331
II. Physikalische Chemie der Pflanzenzelle . . . . .	332
1. Das Protoplasma als kolloides System . . . . .	332
2. Quellung und osmotische Erscheinungen . . . . .	338
III. Physiologische Chemie der Pflanzenzelle . . . . .	354
Einleitung . . . . .	354
1. Der Betriebsstoffwechsel der Zelle . . . . .	358
a) Chemisch-energetische Betrachtungen über die Atmungs- und Gärungs- vorgänge . . . . .	358
b) Chemismus der Atmungs- und Gärungsvorgänge . . . . .	364
2. Der Baustoffwechsel der Zelle . . . . .	375
a) Aufbau und Umsetzungen reiner C-Verbindungen . . . . .	375
b) Aufbau und Umsetzungen stickstoffhaltiger Verbindungen . . . . .	381
c) Aufbau und Umsetzungen P- und S-haltiger Verbindungen . . . . .	388
d) Schlußbemerkungen . . . . .	389
C. Stoffwechselphysiologie der Gewebe und des Gesamtorganismus der höheren Pflanzen . . . . .	390
I. Einleitung: Morphologisch-anatomische Grundlagen . . . . .	390
II. Autotrophe Pflanzen . . . . .	390
1. Gaswechsel . . . . .	390
a) Allgemeines . . . . .	390
b) Spezielles Verhalten einzelner Gase . . . . .	395

	Seite
2. Aufnahme, Transport und Abgabe tropfbar flüssigen Wassers . . .	399
a) Wasseraufnahme . . . . .	399
b) Wasserleitung . . . . .	401
c) Abgabe flüssigen Wassers . . . . .	403
d) Wasserbilanz . . . . .	404
3. Stoffaufnahme und -transport . . . . .	405
a) Stoffaufnahme . . . . .	406
b) Stoffwanderung . . . . .	407
D. Stoffwechselfysiologische Besonderheiten heterotropher Pflanzen . . . . .	409
Literatur . . . . .	415
<b>V. Der Boden als Standort und Nährstoffreservoir der Pflanze . . . . .</b>	<b>424</b>
1. Die mineralischen Eigenschaften der Böden. Von Professor Dr. H. STREMMER, Danzig . . . . .	424
I. Unterschied zwischen Boden und Gestein . . . . .	424
II. Die bodenbildenden Mineralien . . . . .	425
III. Bodenentstehungstypen . . . . .	428
1. Steppenschwarzerde . . . . .	430
2. Steppenschwarzerde auf Löß . . . . .	432
3. Waldböden mit Bleich- und Rosthorizonten . . . . .	434
4. Nasse Böden . . . . .	441
IV. Zusammenfassung . . . . .	445
Literatur . . . . .	446
2. Die chemischen und physikalischen Bodeneigenschaften in ihrer Bedeutung für das Pflanzenwachstum. Von Professor Dr. A. GEHRING, Braunschweig . . . . .	446
I. Die Bestandteile des Bodens . . . . .	447
1. Bodengerüstteile oder die physikalisch-mechanisch bedeutungsvollen Bestandteile des Bodens . . . . .	447
2. Die Nährstoffe des Bodens oder die in chemisch-ernährungsphysiologischer Beziehung bedeutungsvollen Bestandteile des Bodens . . . . .	454
II. Die chemischen Eigenschaften des Bodens in ihrer Bedeutung für das Pflanzenwachstum . . . . .	457
1. Der Basenaustausch und die Adsorptionserscheinungen des Bodens . . . . .	457
2. Die Reaktionserscheinungen des Bodens . . . . .	462
3. Die Löslichkeit der für die Pflanzenernährung wichtigen Basen im Boden . . . . .	471
4. Die Löslichkeitsverhältnisse der für die Pflanzenernährung wichtigen Säureradikale im Boden . . . . .	477
5. Die Löslichkeit des Stickstoffs im Boden . . . . .	484
6. Das Eisen im Boden . . . . .	487
7. Verschiedene Bestandteile . . . . .	488
III. Die physikalischen Bodeneigenschaften in ihrer Bedeutung für das Pflanzenwachstum . . . . .	489
1. Eigenschaften der Böden . . . . .	489
a) Die mechanische Zusammensetzung der Böden . . . . .	489
b) Die Struktur des Bodens . . . . .	494
c) Die Porosität des Bodens . . . . .	500
d) Die Konsistenz und die Bindigkeit des Bodens . . . . .	502
2. Das Verhalten und die wichtigsten Faktoren der Böden . . . . .	503
a) Das Verhalten des Bodens zum Wasser . . . . .	503
b) Das Verhalten des Bodens gegen Wärme . . . . .	510
c) Das Verhalten des Bodens gegen Gase . . . . .	514
Literatur . . . . .	519
3. Der Boden in biologischer Hinsicht. Von Regierungsrat Dr. C. STAPP, Berlin-Dahlem. Mit 7 Abbildungen . . . . .	526
I. Die Mikroflora und -fauna im Boden . . . . .	527
II. Die Häufigkeit der Mikroorganismen im Boden und die Methoden zum Nachweis derselben . . . . .	528



	Seite
III. Die Tätigkeit der Mikroorganismen im Boden . . . . .	532
1. Der Abbau organischer Substanz . . . . .	533
a) Der Abbau stickstofffreier organischer Substanz im Boden . . . . .	536
b) Der Abbau stickstoffhaltiger organischer Substanz im Boden . . . . .	546
c) Entstehung und Zersetzung von Humus . . . . .	551
2. Oxydation und Reduktion anorganischer Stoffe . . . . .	553
a) Die Umwandlung von Ammoniak über Nitrit in Nitrat (Nitrifikation) . . . . .	553
b) Die Nitratreduktion und Denitrifikation . . . . .	556
c) Die Bindung von atmosphärischem Stickstoff . . . . .	558
d) Die Reduktion und Oxydation des Schwefels . . . . .	567
e) Die Umsetzung von Eisenverbindungen . . . . .	570
f) Die Umsetzung von Phosphaten . . . . .	572
g) Die Umsetzung weiterer Mineralsalze im Boden . . . . .	573
3. Die Pathogenität der Mikroorganismen gegenüber den Kulturpflanzen . . . . .	574
IV. Die Beeinflussung der Mikroorganismen im Boden . . . . .	576
1. Der Einfluß der Bodenbearbeitung . . . . .	576
a) Reaktion . . . . .	576
b) Temperatur . . . . .	577
c) Feuchtigkeit . . . . .	578
2. Der Einfluß der Düngung . . . . .	580
3. Partielle Sterilisierung der Böden . . . . .	587
4. Bodenimpfung . . . . .	589
Literatur . . . . .	592
<b>VI. Das Ertragsgesetz.</b> Von Professor Dr. A. RIPPEL, Göttingen. Mit 13 Abbildungen . . . . .	602
I. Die Entwicklung der Kenntnis über das Ertragsgesetz . . . . .	602
1. LIEBIG und die Periode vor MITSCHERLICH . . . . .	602
2. MITSCHERLICH'S erste Untersuchungen (Gesetz der physiologischen Beziehungen) . . . . .	603
3. Die weiteren Untersuchungen von BAULE-MITSCHERLICH (Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren) . . . . .	604
4. Die erste und zweite Annäherung des Ertragsgesetzes . . . . .	605
5. Sonstige mathematische Formulierungen des Ertragsgesetzes . . . . .	606
6. Das Ertragsgesetz nach RIPPEL und MEYER . . . . .	607
7. Das Zeitertragsgesetz (Wachstumskurve) . . . . .	607
II. Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse des Ertragsgesetzes . . . . .	608
1. Allgemeines . . . . .	608
2. Die Berechnung der Ertragskurve nach MITSCHERLICH . . . . .	609
3. Die Maximumverschiebung . . . . .	610
4. Die Anstiegtangente . . . . .	613
5. Der absteigende Ast der Ertragskurve . . . . .	615
6. Die wirksamen Faktoren . . . . .	616
7. Prinzipielles über die Ertragskurve . . . . .	616
8. Das Zeitertragsgesetz (Wachstumskunde) . . . . .	619
Literatur . . . . .	621
<b>VII. Wasserkultur und Vegetationsversuch.</b> Von Regierungsrat Dr. E. HILTNER, München. Mit 6 Abbildungen . . . . .	623
I. Der Zeitpunkt der Versuchseinleitung . . . . .	627
II. Die Art der Gefäße . . . . .	629
III. Die Größe der Gefäße, Standweite der Pflanzen und Zahl der Parallelgefäße . . . . .	634
IV. Die Sterilisation des in die Gefäße eingefüllten Bodens . . . . .	637
V. Wahl und Vorbereitung des Saatgutes . . . . .	639
VI. Der Wasserkulturversuch . . . . .	641
VII. Die Sandkultur . . . . .	657
VIII. Versuche in Gemischen natürlicher Böden . . . . .	667
IX. Vegetationsversuche in natürlichen Böden . . . . .	668
X. Die Aufstellung der Vegetationsversuche . . . . .	671

	Seite
XI. Die Wasserversorgung der Vegetationsversuche . . . . .	676
XII. Beobachtungen und Maßnahmen im Verlaufe der Vegetationsversuche	680
XIII. Die Ernte der Vegetationsversuche . . . . .	683
Literatur . . . . .	684
<b>VIII. Der Feldversuch . . . . .</b>	<b>687</b>
1. Die theoretischen Grundlagen des Feldversuches und seiner Auswertung. Von Privatdozent Dr. E. K. FREICHTINGER, Wien. Mit 13 Abbildungen . . . . .	687
I. Einleitung . . . . .	687
1. Form der Teilstücke . . . . .	688
2. Größe der Teilstücke . . . . .	688
3. Anordnung der Teilstücke . . . . .	689
4. Zahl der Vergleichsstücke . . . . .	689
II. Die Anwendung der Wahrscheinlichkeits- und Fehlerrechnung auf den Feldversuch . . . . .	690
1. Vorbemerkung . . . . .	690
2. Mittelwert, zufällige und systematische Fehler . . . . .	691
3. Durchschnittlicher und mittlerer Fehler der Einzelbeobachtungen	691
4. Gesetzmäßigkeiten der Fehlerverteilung . . . . .	693
5. Mittlerer Fehler des Mittels . . . . .	696
6. Der mittlere Fehler als Genauigkeits- und Wahrscheinlichkeitsmaß	698
7. Der mittlere Fehler und die Sicherheit von Differenzen . . . . .	700
8. Berechnung des mittleren Fehlers aus dem durchschnittlichen Fehler	702
III. Die Ausschaltung der systematischen Bodenfehler . . . . .	704
1. Erkennen von systematischen Bodenschwankungen . . . . .	705
2. Arten der Differenzbildung . . . . .	707
3. Methoden der Ausschaltung für Langreihen . . . . .	709
4. Methoden der Ausschaltung für schachbrettartige Anordnung . . . . .	718
IV. Andere Berechnungsverfahren . . . . .	724
V. Wahl des Rechenverfahrens . . . . .	725
Literatur . . . . .	726
2. Die Anlage und Durchführung von Felddüngungsversuchen. Von Dr. E. MÖLLER-ARNOLD, Breslau. Mit 14 Abbildungen . . . . .	727
I. Allgemeines . . . . .	727
1. Der exakte Felddüngungsversuch zum Zwecke der Klärung und Beantwortung wissenschaftlicher Fragen . . . . .	727
2. Der exakte Felddüngungsversuch zum Zwecke der Beantwortung praktischer Fragen . . . . .	727
3. Der einfache Tast- und Schauversuch . . . . .	728
II. Der Getreidedüngungsversuch . . . . .	729
1. Allgemeine Gesichtspunkte . . . . .	729
2. Die Durchführung der einzelnen Arbeitsgänge . . . . .	731
III. Der Kartoffelfelddüngungsversuch . . . . .	741
1. Allgemeines . . . . .	741
2. Die Durchführung der einzelnen Arbeitsgänge . . . . .	742
IV. Der Rübendüngungsversuch . . . . .	745
1. Allgemeines . . . . .	745
2. Die Durchführung der einzelnen Arbeitsgänge . . . . .	745
V. Der Grünlanddüngungsversuch . . . . .	748
1. Dauerfutterflächenversuche . . . . .	748
2. Weidedüngungsversuche . . . . .	750
VI. Hinweise zur Durchführung von Düngungsversuchen mit sonstigen Früchten . . . . .	751
1. Versuche mit Erbsen, Wicken, Peluschken . . . . .	751
2. Versuche mit Pferdebohnen und Lupinen . . . . .	751

	Seite
3. Versuche mit Serradella . . . . .	751
4. Versuche mit Buchweizen . . . . .	751
5. Versuche mit Raps, Rübsen, Senf und Leindotter . . . . .	751
6. Versuche mit Lein . . . . .	752
7. Versuche mit Mais . . . . .	752
8. Versuche mit Futterrüben, Kohl- (Steckrüben), Wasserrüben und Mohrrüben, Zichorie . . . . .	752
VII. Besondere Versuche . . . . .	752
Versuche mit Stallmistdüngung . . . . .	754
Literatur . . . . .	755
<b>IX. Die Auswertung der Düngungsversuche.</b>	
Von Privatdozent Dr. E. K. FEICHTINGER, Wien . . . . .	757
I. Auswertung des Einzelversuches . . . . .	757
1. Nährstoffwirkung . . . . .	757
2. Rentabilität . . . . .	758
3. Auswertung für Düngungsmaßnahmen . . . . .	759
II. Zusammenfassung von Versuchen . . . . .	762
1. Vereinheitlichung der Resultate . . . . .	763
2. Zusammenfassung . . . . .	764
3. Rentabilitätsberechnung . . . . .	768
4. Verschiedene Zusammenfassungen . . . . .	769
Literatur . . . . .	770
<b>X. Die Feststellung der Nährstoffbedürftigkeit des Bodens</b> . . . . .	771
1. Die chemische Bodenanalyse. Von Dr. J. HASENBÄUMER, Münster i. W. . . . .	771
I. Einleitung . . . . .	771
1. Entnahme der Bodenprobe . . . . .	772
2. Vorbereitung der Bodenproben zur Untersuchung . . . . .	772
3. Voruntersuchung des Bodens . . . . .	772
II. Analytisches Verfahren . . . . .	774
1. Bestimmung der in Mineralsäuren löslichen Nährstoffe . . . . .	774
2. Bestimmung der in kohlenensäurehaltigem Wasser löslichen Nährstoffe . . . . .	778
3. Bestimmung der in Wasser löslichen Nährstoffe . . . . .	780
4. Bestimmung der in Salzlösungen bzw. in Ammoniak löslichen Nähr- stoffe . . . . .	786
5. Bestimmung der in verdünnter Zitronensäure löslichen Nährstoffe . . . . .	788
6. Vergleichende analytische Prüfung der vorgeschlagenen Lösungsmittel . . . . .	799
7. Bestimmung der Stickstoffverbindungen . . . . .	800
III. Allgemeine Beurteilung der chemischen Bodenanalyse . . . . .	803
Literatur . . . . .	805
2. Die biologischen Untersuchungsmethoden. Von Professor Dr. H. NIKLAS, Weihenstephan, Freising i. Bay. . . . .	807
Einleitung . . . . .	807
I. Die Entnahme der Bodenproben für die mikrobiologische Untersuchung . . . . .	808
II. Die Ermittlung der Keimzahl in Böden . . . . .	809
1. Die Gußkultur oder Plattenmethode . . . . .	809
2. Die Ermittlung von Arten der Bodenbakterien nach HILTNER-STÖRMER . . . . .	811
3. Einige Urteile hierüber . . . . .	812
4. Die mikroskopische Zählung der Bakterien . . . . .	813
5. Übersicht über ausländische Literatur betreffend Ermittlung der Keimzahl im Boden . . . . .	813
III. Die Ermittlung der Wirksamkeit der Mikroorganismen im Boden . . . . .	814
1. Allgemeines . . . . .	814
2. Die Anhäufungsversuche . . . . .	814
3. Die Stellungnahme der Wissenschaft zu den von TH. REMY durch- geführten methodischen Anhäufungs- bzw. Umsetzungsversuchen . . . . .	817

	Seite
IV. Die Methoden zur Bestimmung der Wirksamkeit der für die Landwirtschaft besonders wichtigen Bakterien im Boden . . . . .	818
1. Die Ermittlung der stickstoffsammelnden Kraft im Boden . . . . .	818
2. Die Ermittlung der nitrifizierenden Kraft der Böden . . . . .	821
3. Die Bestimmung der denitrifizierenden Kraft des Bodens . . . . .	825
4. Die Bestimmung des Ammonisationsvermögens (Fäulniskraft) des Bodens . . . . .	826
5. Die Bestimmung der cellulosezersetzenden Fähigkeit des Bodens . . . . .	828
V. Die Bestimmung der Lebenstätigkeit der Bodenmikroorganismen durch die Messung ihrer Kohlensäureproduktion im Boden . . . . .	830
VI. Die Bestimmung der katalytischen Kraft des Bodens . . . . .	833
VII. Die Verwendung von Mikroorganismen zur Ermittlung des Gehaltes der Böden an basischen Substanzen und an Nährstoffen . . . . .	837
1. Die Verwendung der <i>Azotobacter chroococcum</i> zur Ermittlung des Kalkgehaltes und der Basizität der Böden . . . . .	837
2. Biologische Bestimmung des Gehaltes der Böden an Alkalicarbonaten mittels der <i>Azotobacter</i> probe . . . . .	839
3. Die Bestimmung des Puffergehaltes der Böden mittels der <i>Azotobacter</i> probe . . . . .	839
4. Versuche zur biologischen Bestimmung des Gehaltes der Böden an leichtaufnehmbaren Nährstoffen mittels <i>Azotobacter chroococcum</i> . . . . .	840
5. Der Ausbau der <i>Azotobacter</i> methode zur Ermittlung des Phosphorsäurebedürfnisses der Böden im Agrikulturchemischen Institut Weihenstephan . . . . .	841
6. Erfahrungen verschiedener Autoren hierüber . . . . .	845
7. Die Ermittlung des Vorkommens von <i>Azotobacter</i> in den Böden zur Feststellung der Bakterienfähigkeit und Bakterientätigkeit in diesen . . . . .	847
8. Der Ausbau der <i>Aspergillus</i> methode zur Ermittlung der Kali- und Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden im Agrikulturchemischen Institut Weihenstephan . . . . .	849
Literatur . . . . .	854
3. Das Verfahren MITSCHERLICH. Von Dr. F. DÜHRING, Königsberg i. Pr. Mit 5 Abbildungen . . . . .	858
1. Das Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren als Grundlage für das Verfahren MITSCHERLICH . . . . .	858
2. Die mathematische Formulierung des Wirkungsgesetzes der Wachstumsfaktoren . . . . .	861
3. Nachweis für die Gültigkeit des Wirkungsgesetzes nach MITSCHERLICH . . . . .	863
4. Die Größe der Wirkungsfaktoren (c) der wichtigsten Nährstoffe und Düngemittel und die aus ihnen errechneten Ertragstabellen . . . . .	865
5. Die praktische Durchführung der Methode . . . . .	872
6. Kritik und experimentelle Nachprüfung des Wirkungsgesetzes durch andere Forscher . . . . .	878
Literatur . . . . .	881
4. Die Keimpflanzenmethode NEUBAUER und SCHNEIDER. Von Professor Dr. H. NEUBAUER, Dresden . . . . .	882
I. Stellung der Methode zu den übrigen Methoden . . . . .	882
II. Das Wesen der Keimpflanzenmethode . . . . .	884
III. Arbeitsvorschrift . . . . .	885
1. Prüfung und Aufbewahrung des Saatgutes . . . . .	885
2. Vorbehandlung der Körner . . . . .	885
3. Beizen der Körner . . . . .	886
4. Untersuchung der Körner selbst . . . . .	887
5. Keimpflanzenraum . . . . .	887
6. Säen und Waschenlassen der Körner . . . . .	887
7. Ernte . . . . .	888
8. Chemische Untersuchung der Ernte . . . . .	889
IV. Ist die Keimpflanzenmethode vertrauenswert? . . . . .	891
V. Nutzenanwendung der Ergebnisse auf die Praxis . . . . .	893
Literatur . . . . .	901

5. Die Bestimmung der pflanzenaufnehmbaren Kali- und Phosphorsäuremengen in den Böden durch den Gefäßversuch nach H. WIESSMANN. Von Professor Dr. H. WIESSMANN, Harleshausen-Kassel. Mit 4 Abbildungen . . . . .	903
Literatur . . . . .	914
6. Die Untersuchung des Bodens und der Nährstoffversorgung der Pflanze nach M. VON WRANGELL. Von Professor Dr. M. v. WRANGELL (Fürstin Andronikow), Hohenheim bei Stuttgart. Mit 2 Abbildungen . . .	914
1. Die Phosphorsäure im Boden . . . . .	916
2. Das Kalium . . . . .	921
3. Der Stickstoff im Boden . . . . .	923
4. Das Wachstum der Pflanzen in verdünnten, fließenden Lösungen . .	927
Literatur . . . . .	929
<b>Sachverzeichnis . . . . .</b>	<b>930</b>

# I. Historisches über die Entwicklung der Pflanzenernährung.

Von

**Dr. F. HONCAMP**

o. Professor a. d. Landesuniversität und Direktor der Landwirtschaftl. Versuchsstation zu Rostock i. M.

Bereits im Altertum sah man die Pflanze als einen lebenden Organismus an. Daß der Ablauf des pflanzlichen Lebensvorganges aber einen ständigen Austausch von Stoffen mit der Umgebung darstellt, wurde erst sehr viel später erkannt. Das Problem der Pflanzenernährung ist lange Zeit stark umstritten gewesen. Erst mit der Mehrung der chemisch-physiologischen und chemisch-physikalischen Kenntnisse und mit der endgültigen Aufgabe des veralteten Begriffes einer besonderen Lebenskraft war es möglich, einen tieferen Einblick in die einzelnen Ernährungsvorgänge der Pflanze zu bekommen und deren Zusammenhang untereinander in ernährungsphysiologischer Beziehung festzustellen. Nachdem man die Pflanze hinsichtlich ihres Stoffwechsels als eine in sich geschlossene, physiologische Einheit erkannt hatte, war man bestrebt, diese Erkenntnis nutzbar anzuwenden. Die Frage einer richtigen und zweckmäßigen Ernährung der Pflanze gewann insofern ein großes praktisches Interesse, als mit zunehmender Bevölkerung der Bedarf an vegetabilischen Nahrungs- und Futterstoffen eine entsprechende Steigerung erfuhr und infolgedessen von der Flächeneinheit größere Erträge erzielt werden mußten. Haben die Naturwissenschaften und von diesen insonderheit die Chemie die chemisch-physiologischen Grundlagen der Pflanzenernährung geschaffen, so ist es unbestritten das Verdienst der Agrikulturchemie, den weiteren Ausbau der pflanzlichen Ernährungslehre in Hinsicht auf die Kultur- und Nutzpflanzen gefördert zu haben. Die Erzeugung organischer Substanz für die Ernährung des tierischen Organismus ist die Aufgabe der Pflanzenproduktion. Sie hat die Kenntnis von der Entstehung und Zusammensetzung der einzelnen organischen Pflanzenstoffe zur Voraussetzung. Wie sich die Lehre von der Ernährung der Pflanze im allgemeinen und weiterhin in ihrer Bedeutung für die landwirtschaftlichen Kulturpflanzen entwickelt hat, soll diese historische Einleitung in kurzen Umrissen darlegen, und zwar auch nur insoweit, als es sich um die eigentlichen Grundlagen der Pflanzenernährung handelt.

## I. Periode von ARISTOTELES bis PRIESTLEY.

Über das Wachstum der Pflanzen und das Wesen der pflanzlichen Ernährung hat man sich bereits in den ältesten Zeiten Vorstellungen zu machen versucht. Schon ARISTOTELES hat sich eingehend mit diesen Fragen befaßt. Er erkannte, daß die Pflanze Stoffe zu ihrem Aufbau und Unterhalt benötigt, die sie der Umwelt entnimmt. Nach ARISTOTELES entnehmen die Pflanzen ihre Nahrung durch die Wurzeln dem Boden, und zwar direkt in jener Form, in der sie sich in der Pflanze

vorfindet (E. MEYER). Diese Anschauung hat jahrhundertlang bestanden. Das Interesse an den Vegetabilien richtete sich bis in das Mittelalter hinein in erster Linie auf ihre Nutzenanwendung für Heilzwecke, während ein Verständnis für die Erforschung der chemischen Bestandteile der Pflanzen und die Erzeugung derselben im pflanzlichen Lebensprozeß nicht vorhanden war. Auch im Zeitalter der Iatrochemie, welche bereits die im Organismus sich abspielenden Prozesse als chemische betrachtete, konnte sich ein Forscher wie A. CAESALPINO (1519—1603) noch nicht von den ARISTOTELESSCHEN Anschauungen frei machen. A. CAESALPINO war auch bestrebt, die Fragen der Pflanzenernährung mehr nach der mechanischen als nach der stofflichen Seite hin zu erforschen, indem er sich bestimmte Vorstellungen über die Bewegungen des Nahrungsstoffes in den Pflanzen zu verschaffen suchte (J. SACHS). Insonderheit beschäftigte ihn die Frage, wie der Saftstrom von den Wurzeln aufwärts zustande kommt. Die Bedeutung der Blätter für die Ernährung der Pflanze wurde jedoch von ihm noch in keiner Weise erkannt. Chemische Gesichtspunkte treten in seinen Schriften nicht hervor. Ähnlich wie bei ARISTOTELES stützen sich auch die Ansichten von A. CAESALPINO über das Wesen der Pflanzenernährung weniger auf praktische Beobachtungen und tatsächliche Wahrnehmungen, als vielmehr auf philosophische Spekulationen und Analogieschlußfolgerungen aus der tierischen Ernährung. Diese Vorstellungen über das Wesen der Pflanzenernährung haben sich allgemein bis etwa in das 16. Jahrhundert erhalten. Das Interesse für Pflanzen erstreckte sich bis zu dieser Zeit, abgesehen von der Morphologie und Systematik, vorwiegend auf die Beschreibung und Verwendung derselben zu Heilmitteln sowie auf Anbau und Verwertung zu praktischen Nutzungszwecken.

Eine Änderung in den bisherigen Anschauungen über die Ernährung der Pflanze ist erst mit JOACHIM JUNGIUS<sup>1</sup> eingetreten. Er erkannte jedenfalls den pflanzlichen Stoffwechsel als aktiv tätigen Faktor und Aufnahme und Abgabe der Stoffe als eigentliche Wesenheit der Ernährung (F. CZAPEK). Indem J. JUNGIUS der Pflanze hinsichtlich der Stoffaufnahme durch die Wurzeln ein gewisses Auswahlvermögen unter den dargebotenen Stoffen zuerkannte, räumte er dem pflanzlichen Organismus eine selbständige Mitwirkung bei seiner Ernährung ein. J. JUNGIUS spricht ferner den Pflanzen die Fähigkeit zu, gewisse Stoffe durch die Blätter und andere Organe auszuscheiden oder wie das Wasser zu verdunsten. Stützten sich diese Anschauungen über die Ernährung der Pflanzen noch auf Beobachtungen und Wahrnehmungen, so fußten die seines Zeitgenossen J. B. VAN HELMONT<sup>2</sup> bereits auf experimentellen Unterlagen. Da in der Natur nur der Regen die Gewächse zu ernähren schien, vermutete er im Wasser denjenigen Stoff,

<sup>1</sup> JOACHIM JUNGIUS wurde am 21. Oktober 1587 in Lübeck geboren. Er studierte ursprünglich Mathematik und erst später Medizin. Als Botaniker stellte er zuerst die Begriffe von Art und Gattung auf. Er schuf die Grundlage zu einer botanischen Kunstsprache, die später von LINNÉ ausgebildet wurde. J. JUNGIUS lehrte an den Universitäten Gießen und Rostock, war später Rektor des Johanneums in Hannover und starb am 17. September 1657 in Hamburg.

<sup>2</sup> JOHANN BAPTIST VAN HELMONT, geboren 1577 in Brüssel, studierte in Löwen Medizin. Er gehörte zu jenen Ärzten der damaligen Zeit, die sich mehr dem medizinisch-chemischen System zuwandten und muß als einer der Hauptvertreter der Chemiatrie bezeichnet werden. Es sind mit in erster Linie die Lehren HELMONT'S gewesen, die das iatrochemische System weiter entwickelten, nach welchen alle physiologischen Vorgänge nur als Folgeerscheinungen einer chemischen Tätigkeit anzusprechen sind. HELMONT führte den Begriff „Ferment“ ein als ein Agens, das wichtige Umsetzungsprozesse in den Säften verursacht. Wiederholte Berufungen lehnte J. B. VAN HELMONT ab und lebte als Privatgelehrter, hauptsächlich mit chemischen Untersuchungen beschäftigt, auf dem Gute Vilvorde bei Brüssel, wo er am 30. Dezember 1644 starb. Seine Schriften sind erst nach seinem Tode unter dem Titel „Ortus medicinae vel opera et opuscula omnia“ (später auch in deutscher Übersetzung) erschienen.

aus dem und mit dessen Hilfe sich alle Bestandteile der Pflanze aufbauen sollten. Den experimentellen Nachweis glaubte J. B. VAN HELMONT durch seinen berühmt gewordenen Versuch erbracht zu haben, den man wohl als den ersten Vegetationsversuch überhaupt bezeichnen kann. Er pflanzte einen Weidenzweig im Gewicht von 2,5 kg in einen Topf, der eine genau abgewogene, scharf getrocknete Menge Erde enthielt. Der Topf wurde durch einen Deckel so gut wie möglich vor Staub geschützt und täglich mit Regenwasser begossen, wobei sich die Weide in durchaus naturgemäßer Weise entwickelte. Nach Verlauf von fünf Jahren wog die Weide 82 kg. Da sich die Menge der in dem Topf befindlichen Erde nur ganz unmerklich verringert hatte, so folgerte J. B. VAN HELMONT aus seinem Versuch, daß die beträchtliche Gewichtszunahme der Weide ausschließlich auf Kosten des Wassers erfolgt sei, und daß infolgedessen auch die Entstehung der pflanzlichen Stoffe allein auf das Wasser zurückzuführen sei. Im Gegensatz zu ARISTOTELES, nach welchem der Pflanze die bereits fertig vorgebildeten Stoffe nur durch das Wasser zugeführt werden, vertritt J. B. VAN HELMONT die Ansicht, daß in alle Pflanzen nur Wasser eintritt und sich hier sowohl in die verbrennlichen (organischen) wie auch in die unverbrennlichen (anorganischen) Pflanzenbestandteile umwandelt. Trotz dieser irrigen Schlüsse trug das Vorgehen J. B. VAN HELMONTS wesentlich dazu bei, daß nunmehr die Fragen der Pflanzenernährung mehr auf chemischer und auch physikalischer, vor allen Dingen aber auf experimenteller Grundlage behandelt wurden. Zunächst fand der HELMONTsche Versuch eine Wiederholung durch R. BOYLE<sup>1</sup> mit verschiedenen Pflanzen. Da die Ergebnisse die gleichen waren, so folgerte auch R. BOYLE hieraus, daß die Pflanze ihre Bestandteile aus dem Wasser zu erzeugen vermag. Demnach hielt auch er es noch für möglich, daß Wasser zu Erde werden könnte. Trotz dieses Trugschlusses bleibt es immerhin das Verdienst von R. BOYLE, gezeigt zu haben, wie allein mit Hilfe des Experimentes und auf Grund chemischer Untersuchungen und physikalischer Gesetze die Erscheinungen und Vorgänge in der Natur erforscht werden können. Infolgedessen beginnt auch seit dem 17. Jahrhundert die pflanzliche Ernährungslehre sich durch experimentelle Forschungen auf chemischer Grundlage aufzubauen.

Eine wesentliche Förderung haben dann die Kenntnisse der pflanzlichen Ernährungslehre durch MARCELLO MALPIGHI und EDME MARIOTTE erfahren. Nach M. MALPIGHI<sup>2</sup>, den man vielfach als den Begründer der neuzeitlichen Biologie bezeichnet, wird der rohe Nahrungssaft durch die Wurzeln aufgenommen, nach den Blättern geleitet und erst hier zu pflanzlichen Stoffbestandteilen verarbeitet.

<sup>1</sup> ROBERT BOYLE war am 25. Januar 1627 zu Lismore in Irland geboren. H. KOPP bezeichnet ihn als den ersten Chemiker, dessen Untersuchungen in der Chemie zunächst nur von dem edlen Triebe angestellt wurden, die Natur zu erforschen. Er suchte die chemische Zusammensetzung der Luft zu erforschen und entdeckte die Gewichtszunahme bei der Oxydation der Metalle. Dagegen bekämpfte er die Lehren der Iatrochemie und war eifrig bemüht, ihre Ansichten zu widerlegen. Aber nicht nur die reine, sondern auch die angewandte Chemie verdankt R. BOYLE wesentliche Fortschritte. Großes Aufsehen erregte das von ihm ermittelte Gesetz der umgekehrten Proportionalität von Gasdruck und Volumen, dessen Entdeckung irrtümlicherweise häufig E. MARIOTTE zugeschrieben worden ist. R. BOYLE war Präsident der Societät der Wissenschaften in London, wo er am 30. Dezember 1691 starb.

<sup>2</sup> MARCELLO MALPIGHI, geboren am 10. März 1628 in Crevalcuore bei Bologna, studierte Medizin und wurde Professor an den Universitäten in Bologna, Pisa und Messina. Er ist der Schöpfer der mikroskopischen Anatomie, indem er sich als erster stark konvexer Glaslinsen zur Erforschung der feineren Struktur der Organe bediente. Seine Untersuchungen und Beschreibungen in der Pflanzenanatomie waren hervorragend, und auch seine Darlegungen und Erörterungen über die pflanzliche Ernährungs- und Keimphysiologie verdienen volle Anerkennung. In dieser Beziehung ist auf die Abhandlungen „De seminum vegetatione“, ferner „De radicibus plantarum“ und „Anatomes plantarum idea“ zu verweisen. M. MALPIGHI starb am 29. November 1694 in Rom.



Ferner weist bereits M. MALPIGHI mit aller Deutlichkeit darauf hin, daß die Pflanzen gleich den Tieren atmen und hierzu der Luft bedürfen. Auch den Saftströmungen in der Pflanze wandte M. MALPIGHI seine Aufmerksamkeit zu, ohne jedoch zu einer völlig klaren Erkenntnis der einschlägigen Verhältnisse zu gelangen. Entsprechend seiner anatomisch-mikroskopischen Einstellung befassen sich die Untersuchungen von M. MALPIGHI mehr mit den Organen der Pflanze in ihrer Bedeutung für die Ernährung derselben, als mit den sich hierbei abspielenden chemischen Prozessen. Unstreitig hat aber M. MALPIGHI bereits einzelne ernährungsphysiologische Vorgänge genau erkannt und auch richtig gedeutet. Jedenfalls bedeutete die MALPIGHISCHE Ernährungslehre einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den Anschauungen seiner Vorgänger.

Von besonderem Einfluß auf die weitere Entwicklung der pflanzlichen Ernährungstheorie wurde dann E. MARIOTTE<sup>1</sup>. Er lehrte, daß der Pflanzenkörper zu einem erheblichen Teile aus Wasser besteht und sich nur aus verhältnismäßig wenigen Stoffen aufbaut, welche die Pflanze der Erde entnimmt. E. MARIOTTES Anschauungen, die bereits eine gewisse, jedenfalls klarere Vorstellung als die seiner Zeitgenossen über die Aufnahme der Mineralstoffe aus dem Boden und die Entstehung der Pflanzenbestandteile erkennen lassen, verwarfen grundsätzlich die ARISTOTELESSCHE Ernährungstheorie, nach der sich die Pflanze nur aus Stoffen aufbaut, die schon als solche in der Erde enthalten sind und nur einfach von den Wurzeln aufgenommen zu werden brauchen (J. SACHS). Durch M. MALPIGHI und E. MARIOTTE wurden die bis dahin fast allgemein anerkannten Anschauungen des ARISTOTELES über die Ernährung der Pflanze jedenfalls sehr stark erschüttert, wenn schon auch ihre gänzliche Beseitigung noch einige Zeit auf sich warten ließ und erst durch weitere Untersuchungen gründlich widerlegt werden mußte. Die Verdienste, die sich M. MALPIGHI und E. MARIOTTE um die pflanzliche Ernährungslehre erworben haben, liegen einmal in der aufgestellten Behauptung, daß die Pflanzen gleich den Tieren atmen und zum anderen darin, daß die in die Pflanze eingetretenen Nährstoffe erst eine chemische Veränderung erleiden müssen, bevor sie selbst Bestandteile der Pflanze werden können.

Auf den Untersuchungen seiner Vorgänger hat dann später namentlich STEPHAN HALES<sup>2</sup> weitergearbeitet. Es kam ihm nicht darauf an, die Vegetations-

<sup>1</sup> EDMÉ MARIOTTE wurde um 1620 in Bourgogne geboren. Er war Prior von St. Martin-sous-Beaune und wurde im Jahre 1666 Mitglied der Pariser Akademie der Wissenschaften. Das häufig nach ihm benannte Gesetz, daß nämlich die Volumina einer und derselben Menge Luft im umgekehrten Verhältnis zu dem auf sie wirkenden Druck stehen, ist in Wirklichkeit bereits früher von R. BOYLE entdeckt, von ihm jedoch erst genau formuliert und auf die barometrischen Höhenmessungen angewandt worden. Lagen auch die Hauptverdienste MARIOTTES in erster Linie auf physikalischem Gebiete, so sind doch die von ihm entwickelten Anschauungen und Erwägungen über den ganzen Ernährungs- und Lebensprozeß der Pflanzen von weittragender Bedeutung für die weitere Entwicklung der Pflanzenphysiologie in der damaligen Zeit geworden. In seiner Abhandlung „Sur le sujet des plantes“ werden geistvolle Anschauungen über Pflanzenbiochemie entwickelt. E. MARIOTTE starb am 12. Mai 1684 in Paris.

<sup>2</sup> STEPHAN HALES, geboren am 17. September 1677 in Beckesbourn bei Kent, studierte Theologie, wandte sich aber später ganz naturwissenschaftlichen Forschungen und Studien zu. Neben mehreren chemischen und physikalischen Arbeiten sind es seine Untersuchungen über die Ernährung und Saftbewegungen der Pflanze sowie über die Transpiration und Wasserbewegung im Holze gewesen, die ihn neben M. MALPIGHI zu grundlegenden Ergebnissen hinsichtlich des Saftkreislaufes in der Pflanze kommen ließen. Seine ganzen Forschungen und Lehren zeigen, daß er sich über die wichtigsten Beziehungen des pflanzlichen Lebens zur übrigen Natur und über den inneren Verlauf und die Zusammenhänge der im Pflanzenorganismus sich abspielenden Vorgänge in ihren Grundzügen bereits eine ziemlich klare Vorstellung verschafft hatte. ST. HALES schrieb (deutsche Übersetzung): „Statik der Gewächse“ und „Statik des Geblüts“ (Halle 1748). Er starb am 4. Januar 1761 zu Teddington in Middlesex.

erscheinungen nur zu erklären, sondern sie auch gründlich nach allen Richtungen zu erforschen sowie chemisch und physikalisch zu begründen. Im Gegensatz zu M. MALPIGHI sah er in den Blättern zunächst weniger Erzeugungsstätten für pflanzliche Stoffe, als vielmehr in erster Linie Transpirationsorgane, die nur insofern für die Ernährung der Pflanze Bedeutung hatten, als sie Wasser und Nahrungsstoffe vermittlels der Wurzel aus dem Boden zu saugen und durch den Stamm emporzuziehen vermögen. Auch ST. HALES erkannte die Bedeutung der aus dem Boden stammenden Mineralstoffe für den Pflanzenbau an, die nach ihm aber nicht allein, sondern nur neben der Luft bzw. ihren Bestandteilen für den Aufbau des Pflanzenkörpers notwendig sind. Somit dürfte ST. HALES wohl der erste gewesen sein, der die Luft als zur Bildung von Pflanzensubstanz notwendig erkannt hat. „Mit ST. HALES“, so schreibt J. SACHS, „schließt die Reihe hervorragender Naturforscher, welche die Pflanzenphysiologie zuerst begründeten. So fremd uns auch manches bei ihnen anmutet, so waren sie es doch, die zuerst einen tieferen Blick in das innere Gebiet des Pflanzenlebens taten und uns nicht nur vereinzelte Tatsachen derselben, sondern auch ihre wichtigsten Beziehungen überlieferten. Vergleicht man was vor M. MALPIGHI bekannt war mit dem, was die ‚Statical essays‘ von STEPHAN HALES enthalten, so staunt man über den raschen, in kaum sechzig Jahren gemachten Fortschritt, nachdem von ARISTOTELES bis auf MALPIGHI fast nichts geleistet worden war.“

Die Entwicklung der Naturwissenschaften hat sich niemals sprunghaft, sondern immer nur allmählich, aber stetig vollzogen. So konnten auch die neuen Anschauungen über die Pflanzenernährung, wie sie sich als Folge der Forschungen von M. MALPIGHI bis zu ST. HALES entwickelt hatten, erst mit der weiteren Vervollkommnung der Naturwissenschaften und insonderheit der Chemie zur Auswirkung gelangen. Als sicher stand bis dahin nur fest, daß die Rohmaterialien, welche die Pflanze zum Aufbau ihrer Organe benötigt, aus der Luft und aus dem Boden bezogen und erst in der Pflanze auf chemischem Wege in eigentliche Pflanzensubstanz umgeformt werden müssen. Wie diese Vorgänge sich aber abspielen und welche Rohstoffe im besonderen das eigentliche Baumaterial für den Pflanzenkörper abgeben, war nicht bekannt. Für die weitere Entwicklung der pflanzlichen Ernährungslehre war daher die Kenntnis der Bestandteile und Zusammensetzung des Bodens und der Luft eine unerläßliche Voraussetzung. Hinsichtlich der Luft gehen die ersten Anfänge bis auf G. E. STAHL<sup>1</sup>, den Begründer der Phlogistontheorie, zurück. Von den Pflanzenstoffen nahm G. E. STAHL an, daß sie dieselbe Zusammensetzung hätten wie die anorganischen. Es müßten sich also in ihnen die gleichen Elemente als Bestandteile vorfinden wie in den Stoffen, welche die Pflanze zum Aufbau ihrer Organe dem Boden entnimmt. Die meisten organischen Pflanzenstoffe sollten nach E. G. STAHL aus salzigen Teilen, in der Hauptsache aber aus Wasser und Phlogiston bestehen (F. CZAPEK). Es war ihm bekannt, daß manche Pflanzen Salpeter enthielten. Jedoch kann nicht an-

<sup>1</sup> ERNST GEORG STAHL war am 22. Oktober 1660 in Ansbach geboren. Er widmete sich in Jena dem Studium der Arzneikunde und wurde daselbst auch Professor, um später nach Errichtung der Universität Halle a. d. S. an diese als zweiter Professor der Medizin berufen zu werden. Hier und später als Leibarzt in Berlin wendet er sich vornehmlich chemischen Studien zu. STAHL muß unbestreitbar als der erste Chemiker seiner Zeit bezeichnet werden. Nach ihm enthielten alle brennbaren Stoffe ein und denselben Bestandteil, der erst ihre Verbrennlichkeit bedingt. Diesen bezeichnete er als Phlogiston, der auch die Ursache anderer chemischer Eigenschaften der verschiedenen Körper sein sollte. Für die Biochemie war sein Werk „Zymotechnia fundamentalis seu fermentationis theoria generalis“ von grundlegender Bedeutung, indem seine hier entwickelten Ansichten erst den Weg zu einem richtigen Verständnis für Vorgang und Wesen der Gärungserscheinungen anbahnten. Seine Hauptwerke sind „Experimenta et observationes chemicæ“ und „Theoria medica vera“. G. E. STAHL starb am 14. Mai 1734 in Berlin.

genommen werden, daß E. G. STAHL unter Phlogiston etwa den Kohlenstoff verstanden und diesen als wichtigsten aus der Luft stammenden Bestandteil der Pflanzensubstanz angesprochen hat. Er gibt nur an, in welchen Stoffen das Phlogiston besonders reich enthalten ist und nennt hierunter auch die Pflanzen (M. SPETER). Dagegen dürfte sich mutmaßlich E. G. STAHL bereits eine gewisse Vorstellung über die unverbrennlichen Pflanzenbestandteile gemacht haben, wenn schon er auch deren Aufnahme durch die Pflanzen und ihre Bedeutung für dieselben nicht richtig eingeschätzt hat.

Auch andere Naturforscher aus ungefähr der gleichen Zeit, so H. BOERHAVE<sup>1</sup>, ferner J. MAYOW<sup>2</sup>, J. R. GLAUBER<sup>3</sup> u. a. erkannten bereits die Bedeutung gewisser anorganischer Bestandteile der Erde für die Ernährung der Pflanze, ohne jedoch über Verwertung und Wirkung dieser Stoffe im Stoffwechsel der Vegetabilien zu klaren Vorstellungen zu gelangen. So äußert sich J. MAYOW hinsichtlich des Salpeters, daß er in großer Menge im Frühjahr im Boden vorhanden wäre, aber nicht in einem Boden gefunden würde, auf dem reichlich Pflanzen wachsen, weil dann aller Salpeter durch die Pflanzen aus dem Boden ausgesogen worden sei (E. J. RUSSEL). Ebenso vermutete J. R. GLAUBER im Salpetergehalt des Bodens dessen Fruchtbarkeit. H. BOERHAVE wies darauf hin, daß die Pflanzen die Säfte der Erde absorbierten und sie zu Bestandteilen ihrer Organe verarbeiteten.

Die pflanzlichen Lebensvorgänge auf chemischer Grundlage zu erforschen ist ferner H. L. DUHAMEL DE MONCEAU<sup>4</sup> bestrebt gewesen. Neben vielen anderen botanischen Fragen interessierte ihn auch die Einwirkung der Luft und des Lichtes auf die Entwicklung und Ernährung der Gewächse. „Aber alles, was er über die Ernährung der Pflanze sagt, ist nach J. SACHS nur ein Gemenge richtiger Wahrnehmungen im einzelnen mit ganz verfehlten Schlußfolgerungen und Betrachtungen, die sich immer an das einzelne klammern, ohne den Zusammenhang des großen Ganzen im Auge zu behalten.“ Mit den Aschenbestandteilen der Pflanze hat sich DUHAMEL DE MONCEAU gleichfalls eingehender beschäftigt, ohne

<sup>1</sup> HERMANN BOERHAVE, geboren am 31. Dezember 1668 und gestorben am 23. September 1738, studierte erst Theologie, später Medizin. Er wurde Professor der Medizin, Chemie und Botanik in Leiden. In seinem Werk „Elementa chemiae“ hat er Ernährungsvorgänge der Pflanzen behandelt und seine chemischen Versuche eingehend beschrieben. Wohl als erster betrachtete H. BOERHAVE die Chemie als eine selbständige Wissenschaft, die er in ihrer Bedeutung für die Medizin und die Naturwissenschaften richtig einschätzte und würdigte.

<sup>2</sup> Über JOHN MAYOW liegen nur spärlich biographische Angaben vor. Hiernach ist er im Jahre 1645 in der Grafschaft Cornwall geboren. In Oxford studierte er anfänglich die Rechte, später Medizin, um sich dann als praktischer Arzt in Bath niederzulassen, wo er 1679 starb. Gesammelt wurden seine Schriften unter dem Titel „Opera omnia medico-physica“ (in deutscher Übersetzung von J. KÖLLNER, 1799).

<sup>3</sup> JOHANN RUDOLF GLAUBER wurde 1603 oder 1604 zu Karlstadt in Franken geboren. Er war Arzt und Chemiker. Bei seinen Untersuchungen entdeckte er das Glaubersalz und mehrere Chlormetalle. Ferner erwarb er sich u. a. Verdienste um die Verbesserung der Herstellung und Gewinnung von Salpeter. Seine Werke erschienen unter dem Titel „Opera omnia“. J. R. GLAUBER starb 1668 in Amsterdam.

<sup>4</sup> HEINRICH LUDWIG DUHAMEL DU MONCEAU war im Jahre 1700 zu Paris geboren. Nachdem er seine naturwissenschaftlichen Studien am Jardin du Roi beendet hatte, befaßte er sich vorwiegend mit botanischen Untersuchungen. Seine Hauptarbeiten beziehen sich auf das Dickenwachstum der Bäume, auf die Vorgänge beim Oculieren und Pfropfen, sowie auf die Bewegungen des Saftes in der Pflanze. Neben landwirtschaftlichen, physiologischen und auch meteorologischen Fragen hat er sich auch mit Untersuchungen rein chemischer Natur befaßt und insonderheit das Seesalz (Kochsalz) untersucht. DUHAMEL schrieb „La physique des arbres“ und „Traité des arbres fruitiers“ (beide auch ins Deutsche übersetzt), ferner „Traité des arbres et arbustes, qui ce cultivent en France en plein terre“ u. a. Er starb am 12. August 1781 in Paris.

jedoch bei seinen Untersuchungen im wesentlichen über den einfachen Nachweis gewisser Salze in der Pflanze hinausgekommen zu sein. So untersuchte er die Asche der an der Meeresküste wachsenden Pflanzen und wies nach, daß in diesen Gewächsen mit fortschreitender Entfernung vom Strande die Menge des in ihnen enthaltenen Natrons ab-, der Kaligehalt dagegen zunimmt.

Auch sonst noch liegen aus jener Zeit eine Reihe von Untersuchungen über die Aschenbestandteile der Pflanze vor. Aber alle Beobachtungen und Feststellungen hinsichtlich des Vorkommens von anorganischen Bestandteilen in der Pflanze und der Entnahme dieser aus dem Boden konnten zu keiner richtigen Erkenntnis der pflanzlichen Ernährungslehre führen, solange nicht der sichere Nachweis gelungen war, welches die wesentlichsten Baustoffe des pflanzlichen Organismus überhaupt sind, woher sie stammen und wie ihre Verarbeitung zu organischer Substanz im Pflanzenkörper vor sich geht. Hierzu war es erforderlich, daß zunächst die Frage nach den Bestandteilen und der Zusammensetzung der Luft eine gründliche Aufklärung und Lösung erfuhr. Es ist das Verdienst von K. W. SCHEELE<sup>1</sup> bei seinen Untersuchungen über die Luft und das Feuer den Sauerstoff entdeckt und hierdurch den Anstoß zur Widerlegung der phlogistonschen Theorie gegeben zu haben. Zunächst führten seine Untersuchungen jedenfalls zu der Erkenntnis, daß die Verbrennung als eine Verbindung des brennbaren Stoffes mit Sauerstoff anzusprechen ist, während bislang die Phlogistontheorie den Verbrennungsprozeß als auf einer Zersetzung beruhend betrachtet hatte.

Unabhängig sowohl von K. W. SCHEELE wie auch von A. L. LAVOISIER<sup>2</sup>, dem gleichfalls die Auffindung des Sauerstoffes zuerkannt wird, wurde dieses Gas auch von J. PRIESTLEY<sup>3</sup> in der Luft nachgewiesen. Insonderheit stellte J. PRIESTLEY die Sauerstoffausscheidung der grünen Pflanzen im Lichte fest. Eine Beobachtung, die zwar früher auch von CH. DE BONNET<sup>4</sup> gemacht worden war, in ihrem

<sup>1</sup> KARL WILHELM SCHEELE ist am 9. Dezember 1742 in Stralsund geboren und widmete sich dem Apothekerberufe. Trotz sehr beschränkter Mittel und einfacher Apparate im Laboratorium führte SCHEELE eine Reihe wichtiger chemischer Untersuchungen durch, die neben zahlreichen anderen wissenschaftlichen Ergebnissen zur Entdeckung des Sauerstoffgases führten, das er aus Braunstein und anderen Metalloxyden darstellte. Obgleich SCHEELE sich selbst noch zur Phlogistontheorie bekannte, haben schließlich seine Untersuchungen über Luft und Feuer mit zu den neueren Anschauungen über Art und Ursache der Verbrennung beigetragen. H. KOPP nimmt an, daß wahrscheinlich SCHEELE selbst, wenn er seine Untersuchungen noch weiter fortsetzen und auszubauen vermocht hätte, zu der antiphlogistischen Theorie übergetreten wäre. Er starb bereits im 44. Lebensjahre am 21. Mai 1786 in Köping.

<sup>2</sup> ANTOINE LAURENT LAVOISIER wurde am 16. August 1743 in Paris geboren, studierte daselbst Naturwissenschaften und erwarb sich auf allen einschlägigen Gebieten eine ungewöhnlich vielseitige und umfassende Bildung. Am meisten bekannt geworden ist LAVOISIER durch die Entdeckung des Sauerstoffes, dessen Bedeutung für die Atmung und Verbrennung er richtig erkannte. Er zeigte, daß die bis dahin allgemein als fixe Luft bezeichnete Kohlensäure eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff ist. Diese Untersuchungen führten zu einer endgültigen Widerlegung und Beseitigung der Phlogistontheorie. Seine Forschungen über Respiration und Perspiration sowie seine Theorie der alkoholischen Gärung sind grundlegende Arbeiten der physiologischen Chemie. Von seinen Schriften sind hervorzuheben „Opuscules physiques et chimiques“ und „Mémoires de chimie“. A. L. LAVOISIER wurde während der französischen Revolution am 8. Mai 1794 in Paris hingerichtet.

<sup>3</sup> JOSEPH PRIESTLEY, geboren am 13. März 1733 in Fieldheat bei Leeds und gestorben am 6. Februar 1804 auf seinem Landgute bei Philadelphia, war ursprünglich für den Kaufmannstand bestimmt, studierte jedoch dann Theologie und beschäftigte sich später ausschließlich mit naturwissenschaftlichen Studien. Seine Verdienste um die Chemie beruhen auf der Entdeckung der meisten wichtigen Gasarten und so auch auf der Entdeckung des Sauerstoffes. Von seinen naturwissenschaftlichen Werken verdient besondere Erwähnung: „Observations on different kinds of air“, das auch in einer deutschen Übersetzung vorliegt.

<sup>4</sup> CHARLES DE BONNET war am 13. März 1720 in Genf geboren und studierte Rechts- und Naturwissenschaften. Von den Veröffentlichungen seiner zahlreichen Arbeiten und

Zusammenhang mit der Pflanzenernährung aber nicht erkannt wurde. Im Gegenteil verneinte CH. DE BONNET ausdrücklich eine aktive Beteiligung der Blätter an der Ernährung. Aber auch J. PRIESTLEY scheint die Tragweite seiner Beobachtungen über die Sauerstoffausscheidung durch die Pflanzen für deren Ernährung nicht völlig überschaut zu haben, ebensowenig wie er die Bedeutung des Sauerstoffes für die Verbrennung erkannte. Von Wichtigkeit war es nun in der Folgezeit, daß durch die Beobachtungen und Untersuchungen von A. L. LAVOISIER die Widersprüche in der phlogistonschen Lehrmeinung immer schärfer hervortraten und schließlich zu einer Beseitigung dieser Theorie führten. Besonders sind aber die chemisch-physiologischen Untersuchungen von A. L. LAVOISIER von großer Bedeutung auch für die weitere Entwicklung der Pflanzenernährungslehre geworden. Er zeigte, daß der Sauerstoff der einzige Bestandteil der Atmosphäre ist, der die Atmung unterhält und sich hierbei in Kohlensäure umwandelt. A. L. LAVOISIER erkannte also den Atmungsprozeß als eine Oxydation der organischen Substanz, wobei wie bei jeder Verbrennung Wärme erzeugt wird. Diese Entdeckungen, die zunächst aus Beobachtungen und Untersuchungen am tierischen Organismus abgeleitet wurden, haben sich später als gleichfalls für den pflanzlichen Stoffwechsel zutreffend erwiesen, wenn schon es auch noch eine geraume Zeit dauerte, bis sich diese Erkenntnis allgemein durchsetzen konnte. Indem A. L. LAVOISIER Kohlenstoff und Sauerstoff als Bestandteile der fixen Luft und Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff als die grundlegenden Elemente für die Zusammensetzung der organischen Substanz ansprach, wurde er gewissermaßen der Begründer der organischen Chemie. Er widerlegte die seit J. B. VAN HELMONT zum Teil immer noch bestehende Anschauung, daß aus Wasser Erde entstehen könne. Hierdurch trat gleichfalls eine weitere Klärung der damals noch über die Pflanzenernährung herrschenden Ansichten ein. Auch das für den Gesamtstoffwechsel so wichtige Gesetz von der Erhaltung der Materie hat LAVOISIER vorausgeahnt (M. SPETER).

Es sind also die Beobachtungen und Entdeckungen von J. PRIESTLEY und A. L. LAVOISIER gewesen, die zunächst die Unterlagen für eine weitere Aufklärung und Erforschung des Gaswechsels der Pflanzen schufen und hierdurch die Aufstellung einer wohlbegründeten Pflanzenernährungslehre ermöglichten. Fest stand nach allen bisherigen Untersuchungen jedenfalls nur, daß die Blätter Sauerstoff ausscheiden und daß dieser Vorgang sich allein unter dem Einfluß des Sonnenlichtes abspielt. Daß die Blätter einen Bestandteil der Luft aufnehmen und zu ihrer Ernährung verwerten, war eine bereits von M. MALPIGHI sowohl wie von ST. HALES ausgesprochene Theorie, die aber noch der experimentellen Grundlage entbehrte. Auch die Notwendigkeit anorganischer Stoffe für die Ernährung und Entwicklung der Pflanze war wiederholt ausgesprochen, aber bis dahin noch von keiner Seite experimentell belegt worden. Es galt also nunmehr aus den vorliegenden theoretischen Erwägungen und experimentellen, in ihren Ergebnissen aber meist nicht richtig gedeuteten Untersuchungen, die einzelnen im Gesamtstoffwechsel der Pflanzen sich abspielenden Vorgänge zu erforschen, den Ablauf der verschiedenen Prozesse in ihrer Bedeutung für bestimmte Lebensvorrichtungen festzulegen und das Abhängigkeitsverhältnis der Stoffherzeugung und -umbildung untereinander sowie im Rahmen des gesamten Stoffwechselprozesses klarzustellen.

---

Forschungen, die mehr spekulativer Natur sind, interessiert hier sein Werk „Recherches sur l'usage des feuilles“ (deutsch von BÖCKH u. GATTERER, Ulm 1803). Er starb am 20. Mai 1793 auf seinem Landgut Genthot am Genfer See.

## II. Periode von J. INGEN-HOUSZ bis J. LIEBIG.

Durch die Untersuchungen von J. PRIESTLEY angeregt, befaßte sich JAN INGEN-HOUSZ<sup>1</sup> eingehend mit dem Gaswechsel der Pflanze. Seine Untersuchungen brachten zunächst eine Klärung der widersprechenden Ansichten von K. W. SCHEELE und J. PRIESTLEY. Beide hatten behauptet, daß die Pflanzen infolge ihres Wachstums Gase ausscheiden. Nach Ansicht des ersteren waren diese Gase fixe Luft (Kohlensäure), während es nach J. PRIESTLEY dephlogistierte Luft, d. h. Sauerstoff sein sollte. Auf Grund von zahlreichen Untersuchungen wies J. INGEN-HOUSZ nach, daß nur die grünen (chlorophyllführenden) Pflanzenteile, insbesondere die Laubblätter befähigt sind, im Lichte Sauerstoff abzuscheiden, daß aber alle übrigen nicht grünen Pflanzenorgane sowohl im Licht als auch im Dunkel unatembare Luft, d. h. Kohlensäure, ausscheiden, und daß ein gleiches auch seitens der grünen Pflanzen im Dunkeln geschieht (J. WIESNER). Es kommt also zweifelsohne J. INGEN-HOUSZ das große Verdienst zu, sowohl die Sauerstoffausscheidung der Pflanzen sowie die Voraussetzungen hierfür festgestellt, wie auch die weitere sehr wichtige Tatsache erkannt zu haben, daß nämlich alle Pflanzenteile ständig Kohlensäure erzeugen und ausscheiden. Indem er nachwies, daß seitens der grünen Blätter ausnahmslos und fortgesetzt eine Aufnahme von Sauerstoff und eine Ausscheidung von Kohlensäure stattfindet und daß dieser Vorgang im Tageslicht gleichzeitig neben der Sauerstoffausscheidung läuft, löste er mit einem Schlag alle die Widersprüche, die bis dahin hinsichtlich des Gesamtgaswechsels der Pflanzen noch bestanden.

Die Unentbehrlichkeit der Sauerstoffatmung für die Entwicklung und das Wachstum der Pflanzen hat J. INGEN-HOUSZ durchaus richtig erkannt, denn er sagt: „Eine Pflanze, welche im luftleeren Raum keimt, stirbt bald und stirbt in allen Gasarten, in welchen Tiere nicht leben können, wie z. B. in kohlenstoffreichem Gas, in Azot usw.“ Dagegen dürfte J. INGEN-HOUSZ über die allgemeine Bedeutung der Sauerstoffausscheidung für das Leben und die Ernährung der Pflanze nicht völlig im klaren gewesen sein. Wohl geht aus seinen Ausführungen hervor, daß er die Blätter zwar als Ernährungsorgane der Pflanzen ansieht, aber er macht keinerlei Angaben darüber, wie und in welchem Maße die Kohlensäureassimilation zur Ernährung der Blätter eigentlich beiträgt (A. NATHANSOHN). Diesen Vorgang, den man zunächst nach dem Vorgehen von J. SACHS kurz als „*Assimilation*“ bezeichnete und für den später J. WIESNER (2) das Wort „*Kohlensäureassimilation*“, W. PFEFFER anfänglich die Bezeichnung „*Kohlenstoffassimilation*“ dann „*photosynthetische Assimilation*“ vorschlug, beschreibt J. INGEN-HOUSZ wie folgt: „Das grüne Blatt nimmt aus der atmosphärischen Luft einen gasförmigen Bestandteil als Nahrungsmittel auf. Aus diesem gasförmigen Bestandteil entstehen durch die Entwicklung des Lichtes die in der Pflanze angehäuften verbrennlichen Körper und ebenso die dephlogistierte Luft (Sauerstoff), welche als für sie unverwendbar ausgeschieden wird. Die Natur des gasförmigen Bestandteiles der Luft, aus welchem die dephlogistierte Luft abgeschieden wird, ließ sich nicht mit Sicherheit bestimmen“. Immerhin scheint aber J. INGEN-HOUSZ doch der Auffassung ge-

<sup>1</sup> JAN INGEN-HOUSZ kam am 8. Dezember 1730 in Breda (Holland) zur Welt. An der Universität Löwen widmete er sich dem Studium der Heilkunde und ging von hier nach Erlangung des medizinischen Doktorgrades zu seiner weiteren Ausbildung nach Leyden. Nach einer vorübergehenden Tätigkeit als praktischer Arzt in seiner Heimat, befaßte er sich eingehend in London mit der Pockenimpfung, um dann einem Ruf nach Wien zur Durchführung des Impfverfahrens gegen die Blatternkrankheit Folge zu leisten. In seiner freien Zeit beschäftigte sich INGEN-HOUSZ vorwiegend mit pflanzenphysiologischen Untersuchungen. Seine grundlegenden pflanzenphysiologischen Werke sind „*Experiments upon vegetables*“ und „*An essay on the food of plants and the renovation of soils*“. Am 7. September 1799 starb JAN INGEN-HOUSZ.

wesen zu sein, daß jenes Gas bzw. Gasgemenge nicht das gleiche ist wie jenes, das bei der Atmung der Tiere entsteht und das auch von der Pflanze im Dunkeln ausgeschieden wird. Den exakten Nachweis für die Assimilation der Kohlensäure zwecks Verarbeitung derselben zu organischer Substanz durch die Pflanze hat jedoch J. INGEN-HOUSZ noch nicht erbracht. Ihn und die meisten seiner Zeitgenossen interessierte zunächst vielmehr die Bedeutung und Wichtigkeit dieses Prozesses für das Leben der Tiere, indem hier durch die Tätigkeit der Pflanzen gewissermaßen eine ständige Reinigung der Atmosphäre stattfindet.

Eine weitere, und zwar wesentliche Aufklärung und Ergänzung erfuhren die Beobachtungen und Untersuchungen von J. INGEN-HOUSZ durch die Arbeiten von JEAN SENEBIER<sup>1</sup>. Auf des ersteren Arbeiten weiterbauend, aber mit umfassenderen chemischen Kenntnissen als dieser ausgestattet und fußend auf einer gründlichen Kenntnis aller einschlägigen bisherigen Arbeiten über die Ernährung der Pflanze, vermochte sich J. SENEBIER im allgemeinen ein wesentlich vollständigeres Bild über die pflanzlichen Ernährungsvorgänge zu verschaffen. Es gelang ihm im einzelnen nachzuweisen, daß die Sauerstoffausscheidung der Pflanzen unbedingt an das Vorhandensein der atmosphärischen Kohlensäure gebunden ist und daß diese auch tatsächlich von den Pflanzen aufgenommen wird. „Die organisierten Wesen“, so sagt J. SENEBIER, „sind der Schauplatz, wo die Assimilation der Erde, des Wassers, der Luft aufeinander einwirken. Die Zersetzungen aber werden gewöhnlich durch den Einfluß des Lichtes eingeleitet, welches den Sauerstoff der Kohlensäure aus den grünen Teilen der Pflanze entbindet.“ J. SENEBIER erkannte also durchaus richtig das Wesen der Kohlensäureassimilation als eine Reduktion von Kohlensäure im Lichte unter Ausscheidung von Sauerstoff. Trotzdem nahm er jedoch an, daß die zur Ernährung der Pflanze notwendige Kohlensäure in der Hauptsache nicht aus der Luft stamme, sondern vielmehr durch die Wurzeln dem Boden entnommen und mit dem aufsteigenden Saft den Blättern zugeführt werde. Eine Annahme, die sicherlich späterhin mit dazu beigetragen hat, daß der Humus lange Zeit als die eigentliche Kohlenstoffquelle für die Ernährung der Pflanze angesehen wurde. Gegenüber den Anschauungen von J. INGEN-HOUSZ über den Gaswechsel der Pflanzen bedeuten die von J. SENEBIER jedenfalls aber einen Fortschritt, und zwar insofern, als letzterer den kausalen Zusammenhang der Sauerstoffausscheidung mit der Aufnahme und Verarbeitung der Kohlensäure nicht nur überhaupt erkannte, sondern auch richtig deutete. Auch den in der Pflanze vorkommenden Salzen und ihrer Bedeutung für diese wandte J. SENEBIER sein Interesse zu. Es kann nicht verwundern, daß man bei den durchaus unklaren Vorstellungen der Chemie während des ganzen 18. Jahrhunderts noch der Ansicht huldigte, die Pflanze stelle ihre Aschenbestandteile aus Luft und Wasser selbst her. Trotz dieser allgemein herrschenden Anschauungen suchte J. SENEBIER festzustellen, ob die im Pflanzensaft vorkommenden Aschenbestandteile und besonders die salpeter- und schwefelsauren Salze ebenso wie das Ammoniak in dieser Form in die Pflanze eintreten oder erst in dieser selbst aus ihren Bestandteilen entstehen. Indem er der ersten Ansicht zuneigte, traf er intuitiv das Richtige und verfiel nicht der nach ihm noch lange bestehenden Lehre von der Erzeugung der Stoffe durch die den Pflanzen inwohnende Lebenskraft.

<sup>1</sup> JEAN SENEBIER, geboren am 6. Mai 1742 in Genf, gestorben daselbst am 22. Juli 1809, studierte Theologie, war anfänglich Prediger und später Oberbibliothekar der Stadt Genf. Er beschäftigte sich vorwiegend mit pflanzenphysiologischen Fragen und Untersuchungen, wobei er namentlich die Ernährungsvorgänge von chemischen Gesichtspunkten aus zu erforschen suchte. Seine Hauptwerke sind „Physiologie végétale“ und „Rapport de l'air atmosphérique avec les êtres organisés“.

Hatten sich auf den Arbeiten von J. INGEN-HOUSZ die weiteren Forschungen von J. SENEBIER aufgebaut, so gaben dessen Untersuchungen und ihre Ergebnisse wiederum die Anregung und Grundlage für die späteren Versuche von NICOLAUS THEODOR DE SAUSSURE<sup>1</sup>. Bislang waren die Versuche und Untersuchungen über die Pflanzenernährung mehr qualitativer Natur gewesen, indem sie sich in der Hauptsache nur mit der Feststellung von dem befaßten, was die Pflanze überhaupt aufnimmt bzw. ausscheidet. Nunmehr suchten aber die DE SAUSSURESchen Untersuchungen gewichtsmäßig eine vollständige Bilanz sämtlicher Aufnahmen und Ausgaben aufzustellen. TH. DE SAUSSURE bestätigte zunächst die von J. INGEN-HOUSZ und J. SENEBIER gefundenen Ergebnisse hinsichtlich der Kohlensäureassimilation und der Atmung der Pflanzen. Die Kenntnisse über die Sauerstoffatmung erfuhren aber insofern eine wichtige Ergänzung und Erweiterung, als TH. DE SAUSSURE nachwies, daß dieser Prozeß nicht nur überhaupt unentbehrlich für das Pflanzenwachstum ist, sondern daß auf ihm auch die eigentliche Ursache der Selbsterwärmung der Pflanzen beruht. Wie A. L. LAVOISIER die tierische Wärme als ein Produkt der chemischen Umwandlung der Nahrung erkannte, so gelangte nunmehr TH. DE SAUSSURE zu gleichen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Atmung und Selbsterwärmung der Pflanzen. Vor allen Dingen aber erfuhr durch ihn das Wesen der Kohlensäureassimilation eine restlose Klärung. Er stellte fest, daß zum Aufbau der organischen Pflanzensubstanz nicht nur Kohlenstoff, sondern auch die Bestandteile des Wassers erforderlich sind, daß der erstere aus der Kohlensäure der Luft stammt und daß im Verhältnis zur erzeugten Pflanzenmasse die Menge der aus dem Boden stammenden Pflanzennährstoffe nur unbedeutend ist. Das Wesen und Ziel der Kohlensäureassimilation wurde also von TH. DE SAUSSURE folgerichtig als ein Aufbau organischer Substanz aus Kohlensäure und Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff erkannt. Diese Auffassung von der Aufgabe und Bedeutung der Kohlensäureassimilation für die pflanzliche Ernährung hat bis heute ihre volle Gültigkeit behalten.

War somit klargestellt, aus welchen Quellen die Pflanze die wichtigsten Bausteine zur Erzeugung ihrer organischen Substanz schöpfte, so harrte die Frage über das Vorkommen und die Entstehung der stickstoffhaltigen und der unverbrennlichen Pflanzenbestandteile vorläufig noch durchaus der Aufklärung. Da man damals bereits wußte, daß die atmosphärische Luft zu  $\frac{4}{5}$  aus Stickstoff besteht, so lag zunächst die Annahme nahe, daß die Pflanze ihren Stickstoffbedarf aus dieser Quelle deckt. Die von TH. DE SAUSSURE nach dieser Richtung auf volumetrischem Wege ausgeführten Untersuchungen haben zu einer völligen Klärung dieser Frage zwar nicht geführt, ihn aber immerhin erkennen lassen, daß die Pflanze ihren Bedarf an Stickstoff nicht der Luft, sondern in der Hauptsache aus den im Boden vorkommenden stickstoffhaltigen Verbindungen anorganischer Natur entnimmt. „Wenn der Stickstoff ein einfacher Stoff und nicht ein Element des Wassers ist, sagt TH. DE SAUSSURE, so ist man gezwungen anzunehmen, daß ihn die Pflanzen nur mit vegetabilischen oder animalischen Extrakten, Ammoniakgas oder anderen in Wasser löslichen Verbindungen, welche sie aus dem Boden oder der Atmosphäre absorbieren können, assimilieren.“ An eine Assimilation

---

<sup>1</sup> NICOLAUS THEODOR DE SAUSSURE ist als Sohn des bekannten Naturforschers HORACE BÉNÉDICT DE SAUSSURE am 14. Oktober 1767 in Genf geboren. Er studierte Naturwissenschaften und bildete sich als Mitarbeiter seines Vaters zu einem der bedeutendsten und erfolgreichsten Naturforscher der damaligen Zeit aus. Sein Hauptwerk „Recherches chimiques sur la végétation“ (deutsch von VOIGT, Leipzig 1805) enthält die grundlegenden Untersuchungen über die Ernährung der Pflanze. TH. DE SAUSSURE starb am 18. April 1845 zu Genf.



des elementaren Luftstickstoffes hat hiernach TH. DE SAUSSURE jedenfalls nicht gedacht. Erst den Untersuchungen von J. B. BOUSSINGAULT und später von H. HELLRIEGEL und H. WILFAHRT ist es vorbehalten geblieben, die Deckung des Stickstoffbedarfes der Pflanzen aus dem Boden und aus der Atmosphäre nachzuweisen. Es war also TH. DE SAUSSURE nicht gelungen, hinsichtlich der stickstoffhaltigen Nahrungsbestandteile der Pflanze bis zu einer restlosen Klärung dieser Frage zu kommen.

Erfolgreicher sind dagegen seine Forschungen über die in der Pflanze sich vorfindenden Aschenbestandteile sowie über die Aufnahme derselben gewesen. Sicherlich hat TH. DE SAUSSURE als erster die in der Pflanze vorkommenden anorganischen Bestandteile als lebensnotwendig, d. h. als unentbehrlich für eine normale Ernährung und Entwicklung der Pflanzen, erkannt und ihre Aufnahme durch die Wurzeln nachgewiesen. Ging bis zu jener Zeit noch die allgemeine Lehrmeinung dahin, daß die Pflanze die unverbrennlichen Bestandteile aus Luft und Wasser selbst herstellen könnte, so zeigte nunmehr TH. DE SAUSSURE, daß der Boden die Hauptquelle der anorganischen Pflanzennahrung ist, und daß diese Stoffe in jener Form in die Pflanze eintreten, in der sie sich auch im Boden vorfinden. Er erkannte weiterhin, daß die Pflanze in der Aufnahme ihrer anorganischen Nahrungsstoffe eine gewisse, wahrscheinlich dem jeweiligen Bedarf entsprechende Auswahl zu treffen vermag, so daß auch die Mineralstoffe in einem anderen Verhältnis von der Pflanze aufgenommen werden, als sie sich in den Bodenlösungen vorfinden. Fußend auf den Untersuchungen seiner Vorgänger und Zeitgenossen hat also TH. DE SAUSSURE durch seine eingehenden physiologischen Untersuchungen und scharfsinnigen Schlußfolgerungen die chemische Seite der Pflanzenernährung fast so restlos gelöst, daß grundlegende Änderungen auch späterhin sich nicht mehr als notwendig erwiesen haben. Nur die Frage hinsichtlich Art und Aufnahme der stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe blieb vorläufig noch zu klären übrig.

Um die Wende des 18. zum 19. Jahrhundert waren demgemäß die Untersuchungen über die Pflanzenernährung soweit gediehen, daß sie ein durchaus richtiges und zutreffendes Bild hinsichtlich des pflanzlichen Stoffwechsels gaben. Man wußte, daß die Pflanzen neben Wasser aus verhältnismäßig wenigen Elementarstoffen bestehen. Der Aufbau der organischen Pflanzensubstanz aus Kohlensäure und Wasser war nachgewiesen, ebenso die Stätte erkannt, wo und unter welchen Bedingungen diese Stoffbildung vor sich geht. Die lebenswichtige Notwendigkeit gewisser Mineralbestandteile für die pflanzliche Ernährung stand gleichfalls fest, ebenso wie die Tatsache, daß diese Stoffe aus dem Boden stammen und wie das Wasser mit Hilfe der Wurzeln aufgenommen wurden. Hinsichtlich der Mineralstoffe hat dies TH. DE SAUSSURE ganz klar und deutlich zum Ausdruck gebracht, indem er sagte: „Die auflöselichen Bestandteile der Dammerde tragen im gewissen Grade zu deren Fruchtbarkeit bei. Die Aschenbestandteile jener enthalten alle Elemente der Pflanzenaschen.“ Dagegen wußte man noch nicht, welche Mineralstoffe wirklich notwendig waren und ferner aus welchen Quellen die Pflanzen ihren Bedarf an Nahrungstickstoff deckten. Die Vorgänge, die sich bei der Ernährung der Pflanze zwischen dieser und der Umwelt abspielen, waren somit in der Hauptsache klargestellt, während dagegen die Fragen, wie sich die Prozesse und der stoffliche Aufbau innerhalb des pflanzlichen Organismus selbst vollziehen, erst noch der Beantwortung harften. So hatte TH. DE SAUSSURE z. B. den grünen Chlorophyllkörnern nicht die Bedeutung zuerkannt, die ihnen für den Assimilationsprozeß zukommt. Noch herrschte weiterhin keine Klarheit über die Saftbewegungen in der Pflanze, soweit sie sowohl den Zu- und Abtransport der Nährstoffe als auch den der gebildeten Substanz betrafen. Wie der Auf-

bau der organischen Pflanzensubstanz vor sich geht und ob überhaupt und welche Mitwirkung hierbei den Mineralstoffen zukommt, war noch in keiner Weise erkannt. Es war also noch eine Reihe von wichtigen Fragen in bezug auf die Pflanzenernährung zu lösen.

Trotzdem ist es einfach nicht zu begreifen, daß man entgegen den Forschungsergebnissen von INGEN-HOUSZ, SENEBIER und DE SAUSSURE nach wie vor an den alten Lehren festhielt, wonach die Pflanze ihren Kohlenstoffbedarf aus dem Humus des Bodens decken und ihre Aschenbestandteile durch die Lebenskraft selbst erzeugen sollte. Letzterer Anschauung hat TH. DE SAUSSURE unzweideutig mit aller Entschiedenheit in der Einleitung zu seinem Hauptwerk (*Recherches chimiques sur la végétation*) widersprochen, wo es heißt: „Dieser Arbeit verdanke ich mehrere neue Entdeckungen, welche beweisen, daß alle auf die Vegetation bezüglichen Fragen gelöst werden könnten, ohne derselben übernatürlich schaffende Kräfte und Verwandlungen beizulegen.“ Es ist deshalb nicht verständlich, wenn noch im Jahre 1800 die „*Berliner Akademie der Wissenschaften*“ folgende Preisaufgabe stellte: „Von welcher Art sind die erdigen Bestandteile, welche man mit Hilfe der chemischen Zergliederung in den verschiedenen inländischen Getreidearten findet? Treten diese in solche so ein, wie man sie findet, oder werden sie durch die Wirkung der Organe der Vegetation erzeugt?“ Der Preis wurde der Arbeit von CH. K. SCHRADER und JOH. S. NEUMANN zugesprochen, die auf Grund ihrer ausgedehnten und, wie sie annahmen, exakten Versuche zu den Ergebnissen gekommen waren, „daß die in den Getreidearten enthaltenen erdigen und metallischen Bestandteile nicht als solche, wie man sie darin findet, eintreten, sondern durch die Lebenskraft und durch die Wirkung der Organe der Vegetation darin erzeugt sind“. Also trotzdem man bereits damals von der Umwandelbarkeit der Elementarstoffe ineinander sowie von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Materie überzeugt war, so nahm man doch als richtig jene Lösung an, nach der eine besondere, in der lebenden Pflanzenzelle vorhandene Kraft, die sog. Lebenskraft, die Mineralstoffe im Lebensprozeß der Pflanze erzeuge. Es war das Zeitalter der vitalistischen Lebensanschauung, die keine Erklärung der Erscheinungen forderte, sondern viel eher auf eine solche verzichtete. Selbstverständlich waren die von CH. K. SCHRADER und J. S. NEUMANN gefundenen Ergebnisse unrichtig, und zwar infolge einer nicht hinreichend exakten Versuchsanstellung. Die Versuche waren nämlich in der Weise durchgeführt worden, daß man Pflanzen in sublimiertem Schwefel (Schwefelblume) wachsen ließ, von dem man ohne weiteres vorausgesetzt hatte, daß er chemisch rein sei, was aber sicherlich nicht der Fall gewesen ist. Es kann nicht verwundern, daß die vitalistischen Anschauungen über die Entstehung der anorganischen Pflanzenbestandteile noch eine Reihe von Jahrzehnten nach den SAUSSURESCHEN Entdeckungen bestehen blieben, nachdem die „*Berliner Akademie der Wissenschaften*“ als eine der angesehensten sich durch Anerkennung dieser Arbeit für das Vorhandensein der Lebenskraft ausgesprochen hatte.

Ähnlich wie mit der Aufnahme der Aschenbestandteile lagen die Verhältnisse hinsichtlich der Deckung des Kohlenstoffbedarfes aus der Kohlensäure der Luft. Obwohl J. INGEN-HOUSZ ebenso wie TH. DE SAUSSURE in eindeutiger Weise die Assimilation und Verarbeitung der atmosphärischen Kohlensäure durch die grünen Blätter unter dem Einfluß des Sonnenlichtes nachgewiesen hatten, blieb nach wie vor die Ansicht von Bestand, daß die Pflanze ihren Kohlenstoffbedarf aus dem Humus des Erdbodens deckt. Als eigentlicher Begründer der Humustheorie muß J. H. HASSENFRAZ<sup>1</sup> bezeichnet werden. Luft und Wasser sind nach ihm

<sup>1</sup> JEAN HENRI HASSENFRAZ wurde zu Paris am 20. Dezember 1755 geboren. Anfangs war er Zimmermann und studierte erst später Mathematik und Naturwissenschaften, in-

außer Stande die Pflanze zu ernähren, da ihnen der zum Pflanzenwachstum notwendige Kohlenstoff fehlt. Nach seiner Ansicht vermag weder die Kohlensäure der Atmosphäre, wie es J. INGEN-HOUSZ lehrte, noch die des Bodens, wie PERCIVAL und J. SENEBIER annahmen, noch die Kohlensäure überhaupt die Pflanze mit dem notwendigen Kohlenstoff zu versorgen, da erstere von der Pflanze nicht zersetzt werden könnte. J. H. HASSENFRAZT vertrat vielmehr die Anschauung, daß der für die pflanzliche Ernährung notwendige Kohlenstoff unmittelbar durch die Wurzeln aus jenen dunkelgefärbten Bodenbestandteilen aufgenommen würde, die sich meist reichlich in fruchtbaren Böden vorfinden und die man später als Humusstoffe bezeichnete. Noch J. INGEN-HOUSZ hat zu seinen Lebzeiten die HASSENFRAZTSche Theorie in klarer und sachlicher Weise zu widerlegen versucht, ohne jedoch mit seinen Darlegungen allgemeine Zustimmung zu finden. Nach wie vor blieb ganz allgemein die Anschauung von Bestand, daß die Damm- oder Moorerde (Humus) die eigentliche, den Pflanzen vom Boden dargebotene Nahrung sei. Gegenüber der neueren Ernährungslehre, wie sie von J. INGEN-HOUSZ, J. SENNEBIER und TH. DE SAUSSURE begründet und ausgebaut worden war, nahmen also noch zu Anfang des 19. Jahrhunderts die reinen Naturwissenschaften fast allgemein eine durchweg ablehnende Stellung ein. Wieviel mehr mußte dies unter solchen Umständen nun aber erst bei den Vertretern der angewandten Naturwissenschaften, d. h. der wissenschaftlichen und praktischen Landwirtschaft, der Fall sein (TH. F. VON DER GOLTZ)?

Die Lehre vom Humus als wichtigsten Pflanzennährstoff war für die Landwirtschaft um so einleuchtender, als ja nach den empirischen Beobachtungen und Erfahrungen von diesem ganz augenscheinlich die Fruchtbarkeit eines Bodens abzuhängenschien. In der Folgezeit wurden A. THAER<sup>1</sup> in Deutschland und J. BURGER<sup>2</sup> in Österreich, die beide von Haus aus Mediziner und demgemäß naturwissenschaftlich gut vorgebildet waren, die eigentlichen Begründer der sog. Humustheorie. Nach A. THAER ist es außer dem Wasser der Humus allein, der den Pflanzen im Boden Nahrung gibt. Von der eigentlichen und feuerbeständigen Erde soll dagegen nichts Bedeutendes in die Vegetabilien übergehen und demgemäß diese für die Pflanzen keine wesentliche Rolle spielen. Der Humus ist die eigentliche Nähr-

---

sonderheit Chemie und Physik. Er bereiste Deutschland, Österreich und Ungarn und erhielt nach seiner Rückkehr die Leitung des Laboratoriums von A. L. LAVOISIER in Paris. J. HASSENFRAZT war Begründer der polytechnischen Schule, an welcher er auch als Professor der Physik lehrte. Seine Untersuchungen über die Ernährung der Pflanzen lagen in drei Abhandlungen der Pariser Akademie der Wissenschaften vor. Er starb am 26. Februar 1827 in Paris.

<sup>1</sup> ALBRECHT THAER, geboren am 14. Mai 1752 in Celle, studierte in Göttingen Medizin, war zunächst in seiner Vaterstadt als Arzt tätig und widmete sich später ausschließlich der Landwirtschaft. Er ist der Reformator der deutschen Landwirtschaft. Durch ihn wurde die Landwirtschaft zu einer selbständigen Wissenschaft, wobei die Naturwissenschaften die ihnen zukommende Berücksichtigung fanden. A. THAER gründete die landwirtschaftlichen Lehranstalten in Celle und später in Möglin. Durch seine praktischen Erfolge und durch seine wissenschaftliche und literarische Tätigkeit erlangte er großen Ruf. Eine ausführliche Beschreibung des THAERSchen Landwirtschaftsbetriebes findet sich in den von ihm herausgegebenen „Annalen der niedersächsischen Landwirtschaft“. Von seinen Schriften über Landwirtschaft sind zu nennen: „Einleitung zur Kenntnis der englischen Landwirtschaft“ und seine Übersetzung von „BELLS Versuche über den Ackerbau“ aus dem Englischen. Seine bedeutendste literarische Leistung ist sein Werk „Grundsätze des rationellen Ackerbaues“. A. THAER starb am 26. Oktober 1828 in Möglin.

<sup>2</sup> JOHANN BURGER wurde am 5. August 1773 zu Wolfsberg in Kärnten geboren. Nach Beendigung seines medizinischen Studiums widmete er sich der Landwirtschaft und wurde Professor der Landwirtschaftslehre am Lyzeum in Klagenfurt. Späterhin war er in der landwirtschaftlichen Verwaltung in Triest und Wien tätig. J. BURGER schrieb zahlreiche, wertvolle Abhandlungen über den Anbau der verschiedensten Pflanzen und hat auch sonst alle Zweige der Landwirtschaft wesentlich gefördert. Er starb am 24. Januar 1842 in Wien.

stoffquelle der Pflanze, die Mineralstoffe sind für die Pflanzenernährung nur von ganz nebensächlicher Bedeutung, so lautete das naturwissenschaftliche Glaubensbekenntnis bis weit in die erste Hälfte des vorigen Jahrhunderts hinein. Selbst die bedeutendsten Chemiker jener Zeit wie J. BERZELIUS<sup>1</sup>, J. L. GAY-LUSSAC<sup>2</sup> und E. MITSCHERLICH<sup>3</sup> u. a. huldigten mehr oder weniger diesen Ansichten. So sind es nach J. BERZELIUS die in der Erde befindlichen verwesenden Pflanzenreste des vorhergehenden Jahres, die das Hauptnahrungsmaterial für die Pflanzen abgeben sollen, während die Mineralstoffe für die pflanzliche Ernährung überhaupt nicht in Betracht kommen, sondern nur einen mechanischen Reiz ausüben sollen. Wenn demgegenüber nicht einmal die Ausführungen eines HUMPHREY DAVY<sup>4</sup> Beachtung fanden, der die Mineralstoffe der Pflanze als einen wesentlichen Teil ihrer Nahrung ansprach, wieviel weniger mußte dies bei dem in weiteren Kreisen kaum bekannten K. SPRENGEL<sup>5</sup> der Fall sein, obwohl dieser nicht nur die Bedeutung der Aschenbestandteile überhaupt, sondern auch im Zusammenhange mit der Kohlensäureassimilation deren Unentbehrlichkeit für den Aufbau der organischen Substanz richtig erkannt und gewürdigt hatte. „Die Pflanzen“,

<sup>1</sup> JOHANN JACOB BERZELIUS ist am 29. August 1779 in Väfersunda bei Linköping in Ostgotland geboren. Von 1796 an studierte er in Upsala Medizin und vorzugsweise Chemie. Er wurde Professor der Medizin und Pharmazie in Stockholm und gleichzeitig Lehrer der Chemie an der Carlbergschen Militärschule. Im Jahre 1808 wählte die Königliche Akademie der Wissenschaften in Stockholm BERZELIUS zu ihrem Mitglied und später zu ihrem Präsidenten und ständigen Sekretär. Seine zahlreichen Arbeiten waren lange Zeit maßgebend auf dem gesamten Gebiete der Chemie. J. J. BERZELIUS war gleich ausgezeichnet und hervorragend als Forscher wie als Lehrer. Er starb am 7. August 1848 in Stockholm.

<sup>2</sup> JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC, geboren am 6. Dezember 1778 in St. Léonard (Obervienne), gestorben am 9. Mai 1850 in Paris, studierte Chemie und Physik in Paris, wurde daselbst Professor der Physik an der Sorbonne, später auch Professor der Chemie an der polytechnischen Schule und am Jardin des Plantes. Von seinen zahlreichen Arbeiten sind besonders diejenigen über die Verbindungen der Gase und seine in Gemeinschaft mit A. VON HUMBOLDT ausgeführten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers hervorzuheben. Mit letzterem gab er zusammen heraus „Mémoires sur l'analyse de l'air atmosphérique“.

<sup>3</sup> EILHARD MITSCHERLICH stammte aus Neuende bei Jever, wo er am 7. Januar 1794 geboren wurde. Neben Geschichte und Philologie studierte er Naturwissenschaften, denen er sich später gänzlich zuwandte. Bei J. BERZELIUS in Stockholm erhielt er seine chemische Ausbildung. Er wurde Professor der Chemie an der Universität Berlin und gehörte zu den bedeutendsten Chemikern seiner Zeit. Er starb am 28. August 1863 in Schöneberg bei Berlin.

<sup>4</sup> HUMPHREY DAVY war am 17. Dezember 1778 zu Penzance in Cornwall geboren. Als Lehrling bei einem Wundarzt und Apotheker entwickelte sich seine Neigung zur wissenschaftlichen Betätigung und namentlich sein Interesse für die Chemie. Er wurde Professor der Chemie an der Royal Institution in London und hielt auch Vorlesungen am Board of Agriculture. Durch letztere Tätigkeit wurde er zu seinen Untersuchungen über die Anwendung der Chemie auf die Kultur des Bodens veranlaßt. Von seinen Werken interessieren hier seine „Elements of agricultural chemistry“ (1814 ins Deutsche übersetzt von WOLFF). Ferner ist H. DAVY außer durch seine zahlreichen chemischen und elektrochemischen Forschungen durch die Konstruktion der nach ihm benannten Sicherheitslampe bekannt geworden. Er starb am 29. Mai 1829 in Genf.

<sup>5</sup> KARL SPRENGEL, geboren im Jahre 1787 in Schillerslage bei Hannover, besuchte die landwirtschaftlichen Anstalten von A. THAER in Celle und Möglin und studierte nach mehrjähriger Tätigkeit in der landwirtschaftlichen Praxis Naturwissenschaften an der Universität Göttingen, wo er sich auch als Privatdozent für Chemie und Landwirtschaft habilitierte. Später war er Professor für Landwirtschaft am Collegium Carolinum in Braunschweig, Generalsekretär der Pommerschen Ökonomischen Sozietät in Stettin und Direktor der landwirtschaftlichen Lehranstalt in Regenwalde. K. SPRENGEL hat als erster die Erkenntnisse und Ergebnisse der naturwissenschaftlichen Forschung praktisch der Landwirtschaft nutzbar zu machen versucht und insonderheit die Chemie auf Bodenkunde und Düngerlehre angewandt. Auch bildete er die Boden- und Düngeranalyse aus. Von seinen Werken sind besonders zu nennen „Chemie für Landwirte, Forstmänner und Kameralisten“ (1831—32), „Die Bodenkunde“ (1844) und „Die Lehre vom Dünger“ (1845). Er starb am 19. April 1859 in Regenwalde.

so heißt es bei K. SPRENGEL, „bilden aus unorganischen Stoffen, welche dieselben aus dem Boden und der atmosphärischen Luft erhalten, unter Beihilfe des Lichtes, der Wärme, der Elektrizität und des Wassers ihre organischen Körper“ und weiterhin: „Mit Gewißheit können wir annehmen, daß die mineralischen Körper allen Gewächsen auch zur wirklichen Nahrung dienen und zu ihrer chemischen Konstitution ebenso wesentlich erforderlich sind als der Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der organischen Düngermaterialien.“ Es steht zweifelsohne fest, daß bis zum Auftreten von J. LIEBIG keiner die Gesetze der pflanzlichen Nahrungsaufnahme so klar und deutlich erkannt hatte wie K. SPRENGEL, und daß er es auch verstand, hieraus die praktische Nutzenanwendung für die Landwirtschaft zu ziehen. Einen Anhänger und Verfechter seiner Ansichten fand K. SPRENGEL in A. W. LAMPADIUS<sup>1</sup>, der in seiner Schrift über die Lehre von den mineralischen Düngemitteln die völlig gleichen Anschauungen vertrat. Wie wenig Anklang aber noch in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die neuen Lehren der Pflanzenernährung gefunden hatten und wie stark die alten Anschauungen über die Bedeutung des Humus und die Entbehrlichkeit der Mineralstoffe für die Vegetabilien verankert waren, geht aus den von G. SCHÜBLER und H. L. KRUTZSCH<sup>2</sup> herausgegebenen Grundsätzen der Agrikulturchemie (Leipzig 1838) hervor. Hier wird die Notwendigkeit der Mineralstoffe für die Pflanzenernährung glatt abgelehnt und diesen nur gewisse indirekte, teils chemische, teils physikalische Wirkungen zugesprochen. Die organische Substanz des Bodens aber, d. h. also der Humus, wird als die alleinige und direkte Nahrung der Pflanze bezeichnet. Erst etwa von der Mitte des vorigen Jahrhunderts an drang allmählich die Erkenntnis durch, daß tatsächlich die grünen Teile der Vegetabilien aus der Kohlensäure der Luft mit Hilfe des Sonnenlichtes die gesamte organische Substanz des Pflanzenkörpers aufbauen und daß zu einem normalen Wachstum auch gewisse Bodensalze unbedingt notwendig sind, welche die Wurzeln außer dem ebenfalls unentbehrlichen Wasser dem Erdreich entnehmen. Daß diese Anschauungen sich innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit durchsetzten und aus dieser Erkenntnis auch alsbald die praktische Nutzenanwendung für die Landwirtschaft gezogen wurde, ist das unsterbliche Verdienst von JUSTUS LIEBIG.

### III. Periode von J. LIEBIG bis H. HELLRIEGEL.

Gestützt auf die bisherigen Untersuchungen über die Pflanzenernährung und ihre Ergebnisse sowie auf Grund eigener Beobachtungen und zahlreicher chemischer Untersuchungen von Pflanzen und pflanzlichen Bestandteilen konnte JUSTUS VON LIEBIG<sup>3</sup> in überzeugender Weise dartun, daß aller Kohlenstoff, den

<sup>1</sup> AUGUST WILHELM LAMPADIUS war am 8. August 1772 zu Hehlen im Braunschweigischen geboren. Er war über die Pharmazie zum Studium der Naturwissenschaften gelangt und wurde nach ausgedehnten Forschungsreisen Professor der Chemie und Hüttenkunde an der Bergakademie in Freiberg (Sachsen). Schon frühzeitig beschäftigte sich LAMPADIUS mit Düngungs- und Anbauversuchen. Er folgerte ähnlich wie K. SPRENGEL auf Grund von Aschenanalysen auf die Unentbehrlichkeit gewisser Mineralstoffe für das Pflanzenwachstum. Auf Grund der Bodenanalyse teilte er die Böden nach chemischen Grundsätzen ein. Der vielseitige Forscher starb am 13. April 1842 zu Freiberg in Sachsen.

<sup>2</sup> G. SCHÜBLER wirkte als Professor an der Universität Tübingen. Er galt zu seiner Zeit mit Recht als einer der bedeutendsten Vertreter der Agrikulturchemie und Agrikulturphysik. Nach den Angaben von TH. F. VON DER GOLTZ hat er sich namentlich um die Agrikulturphysik große und allgemein anerkannte Verdienste erworben, so daß man ihn als den Begründer dieser Wissenschaft bezeichnen darf. K. L. KRUTZSCH gab die zweite Auflage der SCHÜBLERSCHEN Grundsätze der Agrikulturchemie heraus. Er war Professor an der land- und forstwirtschaftlichen Akademie zu Tharandt.

<sup>3</sup> JUSTUS VON LIEBIG wurde geboren am 12. Mai 1803 in Darmstadt. Er wandte sich anfänglich dem Apothekerberuf zu, studierte jedoch dann in Bonn und Erlangen Chemie.

die Gewächse enthalten, aus der Kohlensäure der Luft stammt, und daß die Mineralstoffe, die gleich unentbehrlich für das Pflanzenwachstum sind, dem Boden entnommen werden. Indem J. LIEBIG nachwies, daß der Humus durch die Vegetation nicht aufgebraucht, sondern im Gegenteil vermehrt wird, daß er infolge seiner Unlöslichkeit von der Pflanze gar nicht aufgenommen werden kann und ferner der vorhandene auch gar nicht ausreichen würde, die gesamte Vegetation mit den notwendigen Kohlenstoffmengen zu versorgen, brachte er endgültig die Humustheorie zu Fall. Trotz dieser einleuchtenden Darstellungen und der von ihm gegebenen klaren Einsicht in das Wesen der Kohlensäureassimilation dauerte es doch noch geraume Zeit, bis diese Anschauungen allgemeine Anerkennung fanden. Nicht zum wenigsten waren es berufene Vertreter der Naturwissenschaften und Landwirtschaft, welche die LIEBIGSchen Lehren durchaus nicht ohne weiteres anerkennen und annehmen wollten. Entgegnungen, so von F. VON HLUBEK<sup>1</sup>, H. VON MOHL<sup>2</sup>, M. J. SCHLEIDEN<sup>3</sup> u. a., wollten keinesfalls zugeben, daß die Kohlensäure der Luft die einzige Quelle für die kohlenstoffhaltige Nahrung der Pflanze ist, sondern sie behaupteten, daß unter allen Umständen auch der Humus des Bodens in der Lage sei, die Pflanze mit Kohlenstoff zu versorgen. Sie beriefen sich hierbei nicht zum wenigsten mit darauf, daß die Lehre vom Humus als

---

Nach einer weiteren Ausbildung bei den berühmten französischen Chemikern P. L. DULONG, J. L. GAY-LUSSAC und L. J. THÉNARD in Paris wurde er auf Vorschlag von A. VON HUMBOLDT Professor der Chemie in Gießen. Von den vielen Arbeiten und Untersuchungen, die er hier in Gemeinschaft mit zahlreichen Schülern ausführte, sind jene über die Zusammensetzung der am Aufbau der Pflanzen und Tiere beteiligten Stoffe, die man gemeinhin als organische zusammenfaßt, für die Landwirtschaft von großer Bedeutung und Wichtigkeit geworden. Seine Darlegungen über die pflanzlichen und tierischen Ernährungsvorgänge und seine Ansichten über die Chemie im Dienste der Landwirtschaft hat J. LIEBIG in einer Reihe von Schriften niedergelegt. Von diesen sind hauptsächlich zu nennen: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“, „Die Tierchemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“ und „Naturwissenschaftliche Briefe über moderne Landwirtschaft“. Mit J. LIEBIG fängt für die Landwirtschaft eine neue Epoche der Entwicklung an, die in verhältnismäßig kurzer Zeit zu einem ungeahnten Aufstieg derselben führte. Seit dem Jahre 1852 lehrte J. LIEBIG in München. Er starb dort am 18. April 1873.

<sup>1</sup> FRANZ XAVER WILHELM VON HLUBEK war am 11. September 1802 zu Chatischau in Österreich-Schlesien geboren. Er studierte in Brünn und Graz neben Rechtswissenschaft auch Chemie und Landwirtschaft und war nacheinander Professor der Landwirtschaft in Wien, Lemberg, Leibach und Graz. HLUBEK zählte zu den Vorläufern der landwirtschaftlichen Naturforschung und zu den letzten Verteidigern und Läuterern der Humustheorie. Dementsprechend war er ein entschiedener Gegner LIEBIGS, dessen Ansichten er in einer Streitschrift „Beleuchtung der organischen Chemie des Dr. J. Liebig“ zu widerlegen suchte. Von seinen Schriften seien hier erwähnt: „Die Ernährung der Pflanzen und die Statik des Landbaues“ und „Die Landwirtschaftslehre in ihrem ganzen Umfang“. Er starb am 10. Februar 1880 in Graz.

<sup>2</sup> HUGO VON MOHL ist am 8. April 1805 in Stuttgart geboren. Er studierte in Tübingen Medizin, wandte sich dann aber in München vorwiegend botanischen Studien zu. Er wurde Professor der Physiologie in Berlin und später Professor der Botanik in Tübingen. Er war ein heftiger Gegner LIEBIGS und bekämpfte dessen pflanzenphysiologische Anschauungen in verschiedenen Schriften (Dr. J. Liebig's Verhältnis zur Pflanzenphysiologie, Tübingen 1843) auf das entschiedenste. Seine Arbeiten erstrecken sich auf fast alle Gebiete der Botanik. MOHL starb am 1. April 1872 in Tübingen.

<sup>3</sup> M. J. SCHLEIDEN, der am 5. April 1804 in Hamburg geboren war, studierte erst in Heidelberg die Rechte, später in Göttingen und Berlin Naturwissenschaften. Er wurde Professor der Botanik in Jena und später in Dorpat. SCHLEIDEN stellte die Botanik als induktive Wissenschaft auf eine höhere Stufe, erweiterte die botanischen Forschungen und setzte dieser ein weit ausholendes Ziel. Von seinen zahlreichen Schriften und Werken sind hier besonders hervorzuheben: „Die Pflanze und ihr Leben“ und „Über die Ernährung der Pflanzen und Saftbewegungen in denselben“. Gegen LIEBIG schrieb er die Broschüre „Herr Dr. Justus Liebig in Gießen und seine Pflanzenphysiologie“. Leipzig 1842. Er starb am 23. Juni 1881 in Frankfurt a. M.

direkter und wichtiger Nahrungsquelle für die Pflanzen gerade von bedeutendsten Chemikern, wie J. BERZELIUS, H. DAVY u. a., anerkannt und verbreitet worden sei. Gegen die Unterschätzung des Humus wandten sich auch namhafte Vertreter der Agrikulturchemie, wie G. J. MULDER<sup>1</sup> und E. WOLFF<sup>2</sup>, sowie von den Vertretern der Landwirtschaftslehre F. G. SCHULZE<sup>3</sup>, G. WALZ<sup>4</sup> u. a. Immerhin war aber durch LIEBIGS Auseinandersetzungen und Darstellungen die Humustheorie so stark erschüttert und seine Einwände gegen diese waren so beweiskräftig und überzeugend, daß etwa von der Mitte des vorigen Jahrhunderts an die Lehre vom Humus als Pflanzennährstoff als endgültig abgetan angesehen werden kann. Da die organische Pflanzensubstanz sich aus den Elementen, Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zusammensetzt, so müssen mit dem Kohlenstoff auch die Elemente des Wassers assimiliert werden, um auf chemischem Wege ihre Umformung zu einem *organischen* Pflanzenbestandteil zu erfahren.

Die LIEBIGSchen Darlegungen über Atmung und Kohlensäureassimilation der Pflanze beruhen auf den Untersuchungsergebnissen seiner Vorgänger, jedoch nicht auf eigenen Versuchen. Die anfänglich zu LIEBIGS Zeiten ausgeführten Versuche, durch Darbietung von humus-sauren Verbindungen festzustellen, ob die Pflanzen hieraus den Kohlenstoff zu assimilieren vermögen oder nicht, führten zu keinem endgültigen und klaren Ergebnis. Daß die Pflanze aber ohne das Vorhandensein von Humus im Boden sich normal zu entwickeln vermag, hat zuerst J. B. BOUSSINGAULT<sup>5</sup> nachgewiesen, indem er Pflanzen in einem vollständig humus-

<sup>1</sup> GEORG JOHANNES MULDER, geboren am 27. Dezember 1802 zu Utrecht, studierte Medizin und Naturwissenschaften und wurde Professor der Botanik und Chemie in seiner Vaterstadt. In seinem Streit mit J. LIEBIG über die Proteinkörper, die in den Wurzelspitzen aus den Humusstoffen entstehen sollten, und über die Bedeutung des Humus für die Pflanze, wobei er sich völlig auf den Standpunkt der Humustheorie stellte, zog er sich in beiden Fällen endgültige Widerlegungen seiner Ansichten zu. Von seinen zahlreichen Werken interessiert hier „Die Chemie der Ackerkrume“, die in den Jahren 1861—1864 in deutscher Übersetzung erschien. Er starb am 18. April 1880 in Utrecht.

<sup>2</sup> EMIL VON WOLFF, geboren am 31. August 1815 in Flensburg, studierte in Kiel, Kopenhagen und Berlin zunächst Medizin, dann Naturwissenschaften. Nachdem er Dozent an der landwirtschaftlichen Lehranstalt zu Brösa in Sachsen gewesen war, wurde er Vorstand der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Möckern bei Leipzig und ging später als Professor an die Forst- und landwirtschaftliche Akademie Hohenheim bei Stuttgart. E. WOLFF ist besonders durch seine am Wiederkäuer und am Pferd ausgeführten Stoffwechseluntersuchungen bekannt geworden. Aber auch auf dem Gebiet der Pflanzenernährung und Düngerehre hat er sich erfolgreich betätigt, wovon seine Schriften „Die naturgesetzlichen Grundlagen des Ackerbaues“, ferner „Die praktische Düngerehre“ und die „Aschenanalysen von landwirtschaftlichen Produkten“ Zeugnis ablegen. Gegen die LIEBIGSche Mineralstofftheorie nahm er in einer Anzahl Schriften, so „Die Mineralstöffler und die Stickstöffler in der Landwirtschaft“ u. a. Stellung. E. WOLFF starb am 26. November 1896 in Stuttgart.

<sup>3</sup> FRIEDRICH GOTTLLOB SCHULZE, Nationalökonom und Landwirt, war am 28. Januar 1795 in Obergrävenitz bei Meißen geboren. Er studierte in Leipzig und Jena, war als Gutsverwalter praktisch tätig, wurde Professor in Jena, dann in Greifswald und schließlich wieder in Jena, wo er das landwirtschaftliche Institut gründete. Er starb am 3. Juli 1860 in Jena.

<sup>4</sup> GUSTAV WALZ wurde am 30. Dezember 1804 in Stuttgart geboren. Er studierte in Hohenheim und Tübingen, war in der landwirtschaftlichen Praxis tätig und leitete von 1850—1865 mit großem Erfolg die landwirtschaftliche Akademie Hohenheim. An dem Streite mit J. LIEBIG über die Humustheorie beteiligte er sich mit zwei Schriften, die eine „Über die Ernährung der Agrikulturpflanzen“, eine Beleuchtung der 50 Thesen von J. LIEBIG vom landwirtschaftlichen Standpunkt aus, und die andere „Abwehr der Angriffe des Freiherrn von Liebig auf den Hohenheimer Wirtschaftsbetrieb“. Er starb am 30. Oktober 1876.

<sup>5</sup> JEAN BAPTISTE BOUSSINGAULT, Agronom und Chemiker, wurde am 2. Februar 1802 in Paris geboren. Er widmete sich dem Bergfach, machte ausgedehnte Reisen in Südamerika und nahm am südamerikanischen Befreiungskriege teil. Nach seiner Rückkehr wurde er Professor der Chemie in Lyon und Mitglied der Akademie. Zahlreiche Untersuchungen, welche Fragen der Landwirtschaft in ihren Beziehungen zur Chemie, Physik und Meteorologie betreffen, liegen von ihm vor. Die Ergebnisse sind in seinen Werken „Agronomie, chimie agricole et physiologie“ (deutsch von N. GRAEGER, Halle 1851—1854), ferner „Essai

freien Boden zog. Er bediente sich hierbei eines künstlich bereiteten Bodens, dem die notwendigen mineralischen Nährstoffe zugesetzt waren. Die hierbei erzielte, durchaus normale Entwicklung der Pflanzen bewies in eindeutiger Weise, daß die Pflanzen den zur Bildung der organischen Substanz notwendigen Kohlenstoff nicht dem Boden, sondern der Atmosphäre entnehmen. Dementsprechend konnte später J. MOLL zeigen, daß chlorophyllhaltige Pflanzen bei Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  in der umgebenden Luft auch dann nicht wachsen können, wenn sie auf einem organische Stoffe enthaltenden Boden, z. B. auf einem Humusboden, kultiviert werden (W. LEPESCHKIN). Der gesamte Vorgang der Kohlensäureassimilation der grünen Pflanzen, auch als photoenergetische oder photosynthetische Assimilation bezeichnet, war nunmehr einwandfrei klargelegt und festgelegt.

Als erstes Produkt dieses Prozesses hatte man schon frühzeitig ein Kohlenhydrat angenommen (H. VON MOHL, J. B. BOUSSINGAULT u. a.). Daß bei der Reduktion der Kohlensäure hierbei nicht gleich die später als erstes nachweisbares Produkt erkannte Stärke gebildet wird, sondern vor dieser noch andere Stoffe entstehen müssen, konnte bei dem komplizierten Aufbau der Stärke ohne weiteres vermutet werden. So hat schon J. LIEBIG eine allmähliche, stufenweise verlaufende Reaktion angenommen, die vom Kohlendioxyd über Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und andere aliphatische Carbonsäuren als Zwischenglieder schließlich zu einem Kohlenhydrat führen sollte. J. B. BOUSSINGAULT nennt Glykose als Primärprodukt der Kohlensäureassimilation und bezeichnet somit klipp und klar die Synthese des Zuckers als Ziel dieses Prozesses. Eine ähnliche Anschauung vertritt auch M. BERTHELOT<sup>1</sup>, indem nach ihm mit dem Auftreten von Kohlendioxyd und Wasserstoff in den entsprechenden Verhältniszahlen die Möglichkeiten für die Entstehung des Glykosemoleküles gegeben sind. Man nahm also an, daß bei der Assimilation des Kohlendioxyds zunächst Zucker gebildet wird. Infolgedessen ist auch die LIEBIGSche Hypothese nicht haltbar, da die organischen Säuren in der Hauptsache als Oxydationsprodukte, nicht aber als Vorstufen der Zuckerbildung aufzufassen sind. Bekanntlich hat dann A. VON BAEYER<sup>2</sup> auf den Ergebnissen BUTTLEROWS, der durch Einwirkung von Alkalien auf Formaldehyd Zuckersstoffe erhielt, fußend in seinen Betrachtungen „Über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gärung“ den Verlauf der Photosynthese in den grünen Pflanzen mit der Annahme von Formaldehyd als Zwischen-

---

de statistique chimiques des êtres organisés“ u. a. niedergelegt. J. B. BOUSSINGAULT muß als derjenige Forscher bezeichnet werden, der als erster sich systematisch mit der Ernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen und Nutztiere auf naturwissenschaftlicher, insbesondere chemischer Grundlage, befaßte. Er starb am 12. Mai 1887 in Paris.

<sup>1</sup> MARCELLIN BERTHELOT, geboren am 25. Oktober 1827 in Paris, widmete sich dem Studium der Naturwissenschaften. Er wurde Professor an der École de pharmacie, am Collège de France und schließlich Generalinspekteur des höheren Unterrichtswesens. Von seinen zahlreichen chemischen Arbeiten und Untersuchungen interessieren hier in erster Linie die aus dem Gebiet der physiologischen Chemie, deren Ergebnisse in seinem Werk „Chimie végétale et agricole“ niedergelegt sind. Ferner ist zu erwähnen seine „Chimie animale“, die sich mit der Anwendung der Thermochemie auf die Tierphysiologie befaßt. Er starb am 27. März 1907.

<sup>2</sup> ADOLF VON BAEYER wurde am 31. Oktober 1835 in Berlin geboren. Schon in den Knabenjahren zeigte er ein einseitiges, aber tiefes Interesse für Naturerscheinungen und den starken Drang zum chemischen Experimentieren. Er studierte anfänglich in Berlin Physik, wandte sich aber dann in Heidelberg unter BUNSEN dem Studium der Chemie zu. Nachdem er als Lehrer der organischen Chemie am Gewerbeinstitut zu Berlin eine Reihe von Jahren tätig gewesen war, kam er von hier über Straßburg nach München, wo er als Chemiker eine fruchtbare und an Erfolgen reiche Tätigkeit als Forscher und Lehrer entfaltete. In den letzten Jahrzehnten seines Lebens galten seine Interessen mehr der Anwendung der Chemie auf Landwirtschaft und Medizin als der reinen Wissenschaft. Er starb am 20. August 1917 in München.



produkt erklärt, der als erstes Assimilationsprodukt der Kohlensäure die Bildung von Zucker und Stärke vermitteln soll. Auf dieser Formaldehydhypothese beruhen heutigen Tages mehr oder weniger alle Vorstellungen, die sich mit der Kohlenhydratbildung in der grünen Pflanze befassen. Von H. SCHROEDER liegt eine ausführliche, mit umfassenden Literaturnachweisen versehene, sehr klare und kritische Zusammenstellung aller Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäureassimilation vor, auf die bezüglich weiterer Einzelheiten zu verweisen ist.

Was die Bedeutung der Mineralsalze als Nährstoffe für die Pflanze anbetrifft, so war es gleichfalls J. LIEBIG, der wie keiner seiner Vorgänger die Unentbehrlichkeit derselben klar erkannte und deren Notwendigkeit für eine normale Entwicklung überzeugend nachwies. Gestützt auf eine große Anzahl von Aschenanalysen bezeichnet J. LIEBIG eine Reihe von Mineralstoffen, wie namentlich Kali, Kalk, Bittererde, Eisen, sowie Kiesel-, Phosphor- und Schwefelsäure, als unentbehrlich für den pflanzlichen Stoffwechsel. Freilich ist seine Begründung der Notwendigkeit der Aschenbestandteile und ihrer spezifischen Bedeutung für die pflanzliche Ernährung eine dürftige und zum größten Teil auch nicht zutreffende. Statt den Nachdruck auf die experimentelle Beantwortung der Frage zu legen, welche von den in den Pflanzenaschen vorgefundenen Bestandteilen nun wirklich unentbehrlich für die Pflanze sind und welche Bedeutung ihnen in physiologischer Beziehung zukommt, beschränkt sich J. LIEBIG auf geistreiche Spekulationen und chemische Theorien, die sich auf die Bedeutung der unorganischen Basen für die Bindung der Pflanzensäuren, auf die gegenseitige Vertretbarkeit verschiedener Basen usw. beziehen (J. SACHS). Wie dem aber schließlich auch sein mag, so ändert dies nichts an der feststehenden Tatsache, daß erst J. LIEBIG durch seine klassischen Ausführungen und scharfsinnigen Beweisführungen den Mineralstoffen die allgemeine Anerkennung verschaffte, die ihnen für die Ernährung und Entwicklung der Pflanze zukommt. Indem J. LIEBIG hieraus auch gleichzeitig die praktische Nutzenanwendung zog, wurde er der Begründer der modernen Düngerlehre.

Die LIEBIGSchen Ansichten über die Notwendigkeit der Aschenbestandteile hatten inzwischen auch ihre experimentelle Bestätigung gefunden. Eine im Jahre 1838 von der *Akademie der Wissenschaften in Göttingen* gestellte Preisaufgabe lautete: „Ob die sogenannten unorganischen Elemente, welche in der Asche der Pflanzen gefunden werden, auch dann in den Pflanzen sich finden, wenn sie denselben nicht dargeboten werden und ob jene Elemente so wesentliche Bestandteile des vegetabilischen Organismus sind, daß dieser sie zu seiner völligen Ausbildung durchaus bedarf.“ Die Frage wurde von A. F. WIEGMANN und L. POLSTORFF<sup>1</sup> auf

<sup>1</sup> FRIEDRICH WIEGMANN wurde am 30. März 1770 in Hadersleben in Schleswig geboren. Er widmete sich dem Apothekerberuf und übernahm später die Hofapotheke in Braunschweig. Seine günstige finanzielle Lage gestattete ihm die Unterhaltung großer Gärten mit besonders eingerichteten botanischen Abteilungen. Als naturwissenschaftlicher Forscher hat WIEGMANN Hervorragendes geleistet. Zahlreiche seiner Schriften wie „Über das Einsaugungsvermögen der Wurzel“, „Über die Bastarderzeugung im Pflanzenreiche“, „Über die anorganischen Bestandteile der Pflanze“, „Über die Entstehung, Bildung und Wesen des Torfes“ u. a. sind preisgekrönt. Er war Ehrendoktor der medizinischen Fakultät der Universität Marburg a. L. und Professor der Chemie in Braunschweig, ferner Ehrenmitglied zahlreicher Gelehrtenvereinigungen, so auch der Kaiserl. Leopoldischen Akademie der Naturforscher. Er starb im Alter von 83 Jahren am 12. März 1853. WIEGMANN'S Mitarbeiter war bei verschiedenen Untersuchungen LOUIS POLSTORFF, aus Hemmendorf gebürtig. Er war gleichfalls Pharmazeut und begründete in Braunschweig eine Mineralwasserfabrik, die nach seinen Angaben zahlreiche Brunnen herstellte. In weiteren Kreisen ist POLSTORFF durch seine gemeinsam mit WIEGMANN ausgeführte Arbeit über Aufnahme und Unentbehrlichkeit der Mineralstoffe für die Ernährung der Pflanzen bekannt geworden.

Grund ihrer experimentellen Untersuchungen dahingehend beantwortet, daß „das Wachstum der Pflanzen sehr behindert und fast ganz unterdrückt werde, sobald nicht eine gewisse Menge unorganischer Bestandteile in auflöslichem Zustande im Boden zugegen sei“. Indem sie die Samen verschiedener landwirtschaftlicher Kulturpflanzen in Platinschnitzeln oder in mit Königswasser gereinigtem Sand keimen ließen und nur mit destilliertem Wasser begossen, zeigten sie, daß die aus den Samen gezogenen Keimpflanzen in ihrer Entwicklung sehr zurückblieben und nicht mehr und nicht weniger Aschenbestandteile enthielten, als schon im Samen vorhanden waren. Wurden dagegen den Nährböden mineralische Stoffe, wie sie sowohl in den Ackerböden als auch in der Pflanze selbst vorkommen, zugesetzt, so zeigten die Pflanzen nicht nur ein normales Wachstum, sondern es konnte später in ihrer Asche auch eine größere Menge der verschiedenen Mineralstoffe nachgewiesen werden, als ursprünglich in den ausgelegten Samen vorhanden gewesen war. Durch diese Untersuchungen war einmal die Unentbehrlichkeit gewisser anorganischer Bestandteile für eine normale Ernährung und Entwicklung der Pflanzen endgültig und in eindeutiger Weise erbracht und weiterhin die Aufnahme derselben durch die Wurzeln einwandfrei nachgewiesen worden. Die wichtigsten Ernährungsvorgänge der Pflanze, wie die Kohlensäureassimilation und der Mineralstoffwechsel, waren also nunmehr experimentell erforscht und sichergestellt. Völlige Anerkennung und allseitige Zustimmung fand die neue Ernährungslehre aber erst von der Mitte des vorigen Jahrhunderts an, und zwar in der Hauptsache durch den Einfluß von JUSTUS VON LIEBIG.

Nachdem nunmehr streng bewiesen worden war, daß die in der Pflanze vorhandenen anorganischen Bestandteile für die Pflanze unentbehrlich sind, allein aus den im Boden vorhandenen Salzen stammen und nur mit Hilfe der Aufnahmetätigkeit ihrer Wurzeln Bestandteile der Pflanze werden können, galt es in der Folgezeit den Kollektivbegriff Aschenbestandteile genau zu analysieren und die Bedeutung der einzelnen Mineralstoffe für die pflanzliche Ernährung zu erforschen. Diese Frage hatte man schon früher (z. B. K. SPRENGEL) in der Weise zu klären versucht, daß man die Aschen der Pflanze untersuchte und auf Grund des regelmäßigen Vorkommens eines Bestandteiles auf dessen Unentbehrlichkeit für das Pflanzenwachstum schloß. Zahlreiche Aschenanalysen ließen jedoch eine höchst wechselvolle Zusammensetzung derselben nicht nur bei den einzelnen Pflanzengruppen, sondern auch innerhalb der verschiedenen Gattungen und sogar bei Pflanzen ein und derselben Art erkennen. Auch die Gesamtmenge der Aschenbestandteile erwies sich als großen Schwankungen unterworfen. Der Aschengehalt beträgt nach W. PFEFFER<sup>1</sup> 1,5—5% der Trockensubstanz, wenn nur die unbedingt notwendigen Mineralstoffmengen aufgenommen werden. Vielfach weisen aber die Pflanzen einen Aschengehalt von 10—30% auf, weil sie erheblich mehr Mineralstoffe aufnehmen, als sie wirklich benötigen. Der Boden als Reser-

<sup>1</sup> WILHELM PFEFFER erblickte am 9. März 1845 das Licht der Welt in Grebenstein bei Kassel. Er widmete sich zuerst dem Apothekerberuf, studierte an der Universität Göttingen Naturwissenschaften, vornehmlich Chemie und Physik, und promovierte hier auch mit einer rein chemischen Dissertation. Nach Vollendung seiner pharmazeutischen Ausbildung und Ablegung der Staatsprüfung wandte er in Marburg, Berlin und Würzburg sein Interesse ausschließlich botanischen Arbeiten und Studien zu und habilitierte sich dann in Marburg a. d. L. für Botanik. Von hier wurde er erst nach Basel, dann nach Tübingen und schließlich nach Leipzig berufen, wo er verblieb und eine außerordentlich erfolgreiche und rege Tätigkeit als Forscher und Lehrer entfaltete. PFEFFERS wissenschaftliche Lebensarbeit umfaßt die gesamte Pflanzenphysiologie, soweit man mit ihm hierunter den gesamten Stoff- und Kraftwechsel der Pflanze versteht. Seine exakten Versuche und seine scharfsinnigen theoretischen Erörterungen sind in einer großen Zahl von Abhandlungen und Schriften niedergelegt. Hervorzuheben ist sein zweibändiges Handbuch der „Pflanzenphysiologie“. W. PFEFFER starb am 31. Januar 1920 in Leipzig.

voir für die mineralischen Pflanzennährstoffe übt also einen wesentlichen Einfluß auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Pflanzenasche aus, so daß weder das Vorkommen eines Mineralstoffes in der Pflanze noch die Menge, in der er sich hier vorfindet, Aufschluß über seine Notwendigkeit gibt. Wohl war anzunehmen, daß ein für die Pflanze unentbehrlicher mineralischer Bestandteil in jeder Asche vorhanden sein mußte, jedoch konnte nicht ohne weiteres umgekehrt gefolgert werden, daß jeder in der Pflanzenasche vorhandene Mineralstoff nun auch ein unentbehrlicher Nährstoff ist.

Die Frage nach der Entbehrlichkeit oder der Notwendigkeit der einzelnen Elementarstoffe der Pflanzenaschen war also nur durch das Experiment zu lösen. Den Weg, der hier einzuschlagen war, hatten schon früher J. B. BOUSSINGAULT, A. F. WIEGMANN und L. POLSTORFF gewiesen. Es galt in einem indifferenten Nährmedium, das an sich keinerlei Pflanzennährstoffe enthielt, dem vielmehr erst ein bestimmtes Nährstoffgemisch zugesetzt wurde, überhaupt erst einmal Pflanzen zur Entwicklung zu bringen. Indem man dann in weiteren Versuchen den einen oder anderen Mineralstoff wegließ, suchte man auf diese Weise dessen etwaige Notwendigkeit und Bedeutung für das Pflanzenwachstum festzustellen. Durch dieses als Differenzmethode bezeichnete Verfahren wurden für alle höheren Pflanzen Ca, Fe, K, Mg, P und S als erforderlich für ein normales Pflanzenwachstum festgestellt. Für die Durchführung der Differenzmethode sind zwei Verfahren ausgebildet worden. Die eine verwendet Nährböden, die an und für sich keinerlei Mineralstoffe enthalten und daher für die pflanzliche Ernährung indifferent sind. Als solche hat der Fürst zu SALM-HORSTMAR<sup>1</sup> Kohle aus reinem Kandiszucker, ferner fein gepulverten Bergkrystall sowie reinen Sand verwandt. Auch Schwefel, Glasperlen und ähnliches indifferentes Material sind zu diesem Zweck herangezogen worden. Die Methode der sog. Sandkultur ist namentlich von H. HELLRIEGEL<sup>2</sup> und H. WILFARTH<sup>3</sup>, später von P. WAGNER<sup>4</sup> und anderen Agri-

<sup>1</sup> WILHELM FRIEDRICH KARL AUGUST, Fürst und Rheingraf zu SALM-HORSTMAR wurde am 11. März 1799 zu Coesfeld geboren und starb ebendasselbst am 27. März 1865. Er beschäftigte sich mit agrikulturchemischen und physikalischen Untersuchungen und hat auf beiden Arbeitsgebieten zahlreiche Abhandlungen veröffentlicht. Als selbständige Schrift gab er heraus: „Versuche und Resultate über die Nahrung der Pflanze.“ Braunschweig 1854.

<sup>2</sup> HERMANN HELLRIEGEL wurde am 21. Oktober 1831 in Mausitz bei Pegau geboren. Er studierte Landwirtschaft in Tharandt und wurde hier Assistent von J. A. SRÖCKHARDT. Später leitete er eine lange Reihe von Jahren die Versuchsstation Dahme i. d. Mark, um dann die neubegründete und namentlich für Versuche auf dem Gebiet des Zuckerrübenbaues bestimmte Versuchsstation Bernburg (Anhalt) zu übernehmen. HELLRIEGEL wurde bekannt durch seine in Gemeinschaft mit H. WILFARTH ausgeführten epochemachenden Untersuchungen über die Assimilation des Luftstickstoffes durch die Leguminosen. Er schrieb: „Beiträge zu den naturwissenschaftlichen Grundlagen des Ackerbaues“ und gemeinsam mit H. WILFARTH: „Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen“. Er starb am 24. September 1895 in Bernburg.

<sup>3</sup> HERMANN WILFARTH, geboren am 21. Mai 1853 zu Hamburg, studierte Chemie in Zürich, Aachen, Leipzig und Rostock. An letztgenannter Universität promovierte er. Nach vorübergehender Tätigkeit in der Technik war er einige Zeit in der landwirtschaftlichen Praxis tätig, studierte in Halle a. d. S. Landwirtschaft und wurde Assistent an den landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Dahme (Mark) und Bernburg (Anhalt). Um die Ausbildung der Sandkulturmethode hat er sich große Verdienste erworben. Nach HELLRIEGELS Tod wurde er dessen Nachfolger in der Leitung der Bernburger Versuchsstation. Seine Arbeiten betreffen hauptsächlich Düngung und Kultur der Zuckerrübe. Er starb am 27. November 1904 in Bernburg (Anhalt).

<sup>4</sup> PAUL WAGNER war am 3. März 1843 in Liebenau (Hannover) geboren. Nach Absolvierung seiner pharmazeutischen Ausbildung studierte er in Erlangen und Göttingen Pharmazie und Naturwissenschaften, promovierte an letztgenannter Universität, an der er auch noch kürzere Zeit als Privatdozent für Agrikulturchemie lehrte. Am 1. Oktober 1872 übernahm er die Leitung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Darmstadt, die er bis zum 1. Oktober 1927 innehatte. Sein Hauptarbeitsgebiet war die Ernährung und Düngung

kulturchemikern bis zur höchsten Vollendung ausgebaut worden, so daß mit ihrer Hilfe alle einschlägigen Ernährungsfragen, soweit sie namentlich diejenigen der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen betrafen, gelöst wurden. Eine andere Methode ist von J. SACHS<sup>1</sup> und ferner von W. KNOP<sup>2</sup> ausgebildet und eingeführt worden, nämlich die der Wasserkultur, bei welcher die Pflanzen die Nährsalze aus einer wäßrigen Lösung aufnehmen. Einzelheiten beider Methoden werden an anderer Stelle eingehend zu erörtern sein (1. Bd. Kap. VII). Mit Hilfe dieser Verfahren ist es gelungen, nicht nur die Notwendigkeit, Nützlichkeit oder Entbehrlichkeit der einzelnen Aschenbestandteile für die Pflanzen festzustellen, sondern auch wenigstens teilweise die Aufgaben zu ermitteln, die den verschiedenen Mineralbestandteilen im pflanzlichen Stoffwechsel zukommen. Auch hierauf wird an anderer Stelle näher einzugehen sein (1. Bd. Kap. II, 2 und 2. Bd. Kap. I Abschn. III, 2).

Gleich wichtig für die Ernährung der Pflanze ist neben dem Kohlenstoff und gewissen Mineralstoffen der Stickstoff. Ein großer Teil der organischen Pflanzsubstanz enthält außer den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff auch noch Stickstoff. Letzterer zählt daher gleichfalls zu den notwendigen Pflanzennährstoffen. Bei der unermesslichen Stickstoffmenge, welche die Luft enthält, war es zunächst naheliegend, diese als unerschöpfliche Quelle für den pflanzlichen Bedarf anzusehen. Demgegenüber erscheinen die in der Atmosphäre und dem Boden vorhandenen Ammoniak-, Salpetersäure- und Salpetrigsäuremengen gering. Die Ende des 18. Jahrhunderts von J. INGEN-HOUSZ und J. PRIESTLEY gemachten Beobachtungen, daß Pflanzen nicht unbeträchtliche Mengen des atmosphärischen Stickstoffes zu assimilieren fähig sein sollen, entbehrten der experimentellen Beweisführung und konnten daher nicht als hinreichend begründet angesehen werden. Gegen diese Annahme hatte sich auch schon früher TH. DE SAUSSURE entschieden ausgesprochen. Nach ihm war es in erster Linie das Ammoniak, das die Pflanzen mit der notwendigen Stickstoffnahrung versorgt.

Diese Ansicht hat auch J. VON LIEBIG vertreten. Er hielt jedoch eine direkte Zufuhr von Ammoniaksalzen für überflüssig, da nach seiner Annahme

---

der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. Er ist der eigentliche Schöpfer des Vegetations- und Feldversuches, die er beide zur höchsten Vollkommenheit ausbildete. In zahlreichen Aufsätzen und Schriften hat P. WAGNER die Ergebnisse seiner Untersuchungen niedergelegt. Von seinen Büchern hat die „Anwendung künstlicher Düngemittel“ die größte Verbreitung gefunden. Er starb am 25. August 1930 in Darmstadt.

<sup>1</sup> JULIUS SACHS wurde am 2. Oktober 1832 in Berlin geboren. Von Prag, wo er studiert hatte und auch als Privatdozent tätig war, wurde J. SACHS als Assistent von A. STÖCKHARDT zur Durchführung von agrikulturchemischen und pflanzenphysiologischen Arbeiten und Versuchen nach Tharandt berufen, wo er die bereits in Prag begonnene Methode der Wasserkultur weiter ausgebaut und zahlreiche agrikulturchemische und pflanzenphysiologische Untersuchungen durchgeführt hat. Er ging von Tharandt 1861 als Lehrer der Pflanzen- und Tierphysiologie an die Gewerbeschule in Chemnitz und als Leiter der dort errichteten pflanzenphysiologischen Versuchsstation. Später wurde er als Professor der Botanik erst an die Landwirtschaftliche Akademie Bonn-Poppelsdorf, dann an die Universitäten Freiburg i. Br. und nach Würzburg berufen, wo er am 29. Mai 1897 starb. Außer durch seine zahlreichen pflanzenphysiologischen Arbeiten hat er sich einen Namen durch seine „Geschichte der Botanik“ gemacht. Von seinen anderen Werken sind zu nennen: „Handbuch der Experimentalphysiologie der Pflanzen“ und „Vorlesungen über Pflanzenphysiologie“.

<sup>2</sup> WILHELM KNOP wurde am 28. Juli 1817 in Altenau am Harz geboren. Er studierte in Göttingen, Heidelberg und Leipzig Naturwissenschaften und besonders Chemie, habilitierte sich an letztgenannter Universität, an der er dann später Professor für Agrikulturchemie und Direktor des agrikulturchemischen Laboratoriums wurde. Von 1856—1866 leitete er die Landwirtschaftliche Versuchsstation in Möckern bei Leipzig. Von seinen Schriften sind zu erwähnen: „Der Kreislauf des Stoffes“, „Lehrbuch der Agrikulturchemie“, ferner „Die Bonitierung der Ackererde“ und weiterhin „Ackererde und Kulturpflanze“. Er starb am 28. Januar 1891 in Leipzig.

die im Boden und in der Luft vorhandenen Ammoniakverbindungen zu einer genügenden Versorgung der Pflanzen mit Stickstoff völlig ausreichend sein sollten. Die Atmosphäre sollte hiernach in erster Linie die Pflanzen mit den Grundelementen versorgen, die zum Aufbau der organischen Substanz erforderlich waren, während der Boden die Quelle für die mineralischen Pflanzenbestandteile war. Die Lehre LIEBIGS (Mineralstofftheorie) ist von den meisten Agrikulturchemikern und Vertretern der Landwirtschaftswissenschaft der damaligen Zeit angegriffen und widerlegt worden. In Deutschland waren es J. A. STÖCKHARDT<sup>1</sup>, F. G. SCHULZE, E. VON WOLFF und in England J. B. LAWES<sup>2</sup> und J. H. GILBERT<sup>3</sup> die mit allem Nachdruck nicht nur auf die unbedingte Notwendigkeit einer ausreichenden Versorgung der Pflanze mit Stickstoff durch eine entsprechende Zufuhr hinwiesen, sondern ihre Anschauungen auch experimentell zu erhärten suchten. Indem sie den Nachweis erbrachten, daß der atmosphärische Stickstoff zu einer normalen Entwicklung und Ernährung der Pflanze in der Regel bei weitem nicht ausreicht, sondern eine Zufuhr aus dem Boden unbedingt erforderlich ist, zwangen sie J. LIEBIG, seine ursprüngliche Theorie aufzugeben und die Notwendigkeit bzw. Unentbehrlichkeit einer Stickstoffzufuhr anzuerkennen. Im übrigen hatten bereits in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts DUMAS sowie SCHATTEMANN auf die Bedeutung der Ammonsalze als Stickstoffnahrung bzw. Düngematerial für die Pflanzen hingewiesen (F. CZAPEK).

Insonderheit waren es aber die Versuche und Untersuchungen von J. B. BOUSSINGAULT, die zu jener Zeit die Frage der Stickstoffversorgung der Gewächse klärten. Durch exakte Vegetationsversuche in stickstofffreier Atmosphäre erbrachte er den Beweis, daß die phanerogamen Gewächse ohne den Luftstickstoff zu gedeihen vermögen, also bezüglich dieses Nährstoffes auf die im Boden vorhandenen stickstoffhaltigen Salze angewiesen sind. Er gelangte zu diesen Ergebnissen auch in ähnlicher Weise wie A. F. WIEGMANN und L. POLSTORFF, indem er Samen in indifferenten, aber mit bestimmten Nährstoffen versehenen Medien keimen ließ und dann aus dem Stickstoffgehalt der ausgelegten Samen

<sup>1</sup> JULIUS ADOLF STÖCKHARDT, geboren am 4. Januar 1809 in Röhrsdorf bei Meißen, erlernte die Pharmazie, studierte in Berlin Naturwissenschaften, war zunächst Lehrer hierfür an verschiedenen Schulen und wurde 1847 Professor für Agrikulturchemie an der forst- und landwirtschaftlichen Akademie in Tharandt. Auf seine Anregungen hin entstanden die landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Von seinen Schriften sind zu nennen: „Chemische Feldpredigten für deutsche Landwirte“, ferner das „Guanobüchlein“ und die Vierteljahrschrift „Der chemische Ackermann“. Er starb am 1. Juni 1886 in Tharandt.

<sup>2, 3</sup> JOHN BENNET LAWES wurde am 28. Dezember 1814 zu Rothamsted (Hertshire) geboren, woselbst er auch, nahezu 86 Jahre alt, am 31. August 1900 starb. Nachdem er Eton absolviert hatte, ging er nach Oxford und verweilte einige Zeit im Brasenose College, um später noch im Laboratorium des Universitäts College in London sich weiter auszubilden. Bald nach Übernahme des väterlichen Besitzes begann er allerlei Anbau- und Düngungsversuche. Diese Versuche wurden systematischer aufgenommen und weiter geführt, als JOSEPH HENRY GILBERT<sup>3</sup> als Agrikulturchemiker hinzutrat. Geboren zu Hull im Jahre 1827, studierte J. B. GILBERT an der Universität Glasgow, dem University-College zu London und in Gießen unter J. LIEBIG Chemie. Zusammen mit J. B. LAWES und zuletzt mit M. R. WARINGTON hat er die Rothamsteder Versuchsstation bis zu seinem Tode geleitet. J. H. GILBERT war auch Professor in Oxford. Er starb am 23. Dezember 1901 zu Harpeden in England. Bekannt sind von den Rothamsteder Versuchen diejenigen geworden, bei denen die wichtigsten Feldfrüchte in entsprechender Fruchtfolge, und zwar jede gesondert für sich viele Jahre hindurch auf demselben Lande ohne Düngung, mit Stalldünger und mit den verschiedenen Kunstdüngern in mannigfaltiger Kombination angebaut und stets gleichmäßig gedüngt wurden. Ferner wurden zahlreiche Bodenanalysen, Beobachtungen des Regenfalles und der Zusammensetzung der Dränagewässer, Untersuchungen über die Menge des von Pflanzen transpirierten Wassers und Versuche über die Assimilation des freien Stickstoffes gemacht. Die Rothamsteder agrikulturchemischen und physiologischen Untersuchungen sowie die Ergebnisse der zahlreichen Feldversuche sind veröffentlicht in „The Book of the Rothamsted Experiments“.

und der geernteten Pflanzenmasse die Menge des assimilierten Stickstoffes bestimmte. J. B. BOUSSINGAULT konnte ferner nachweisen, daß nicht nur Ammoniakverbindungen für die Pflanzen eine geeignete Stickstoffnahrung darstellen, sondern daß die Nitratsalze eine ebenso gute oder sogar noch bessere Stickstoffquelle sind. Es wurde hiermit in durchaus einwandfreier und überzeugender Weise festgestellt, daß Ammoniak- und Salpeterverbindungen als Ausgangsstoffe für den Aufbau der stickstoffhaltigen, organischen Pflanzensubstanz dienen. Diese Ergebnisse wurden fast gleichzeitig von G. VILLE und von Fürst zu SALM-HORSTMAR bestätigt. Zahlreiche spätere Untersuchungen, so von E. VON WOLFF, H. HELLRIEGEL, P. WAGNER, M. MAERCKER<sup>1</sup> und vielen anderen, haben dann in eindeutiger Weise dargetan, daß die Salpetersäure in Verbindung mit beliebigen basischen Stoffen, wenn diese nur an und für sich für die Pflanze unschädlich sind, eine hervorragende, in vielen Fällen sogar wesentlich bessere Stickstoffnahrung als die Ammoniaksalze und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen sind. Der in der Folgezeit entstandene und Jahrzehnte hindurch fortgeführte Streit, ob die Pflanze den Ammoniak- oder Nitrastickstoff schneller aufnimmt und besser verwertet, ist vor noch nicht allzu langer Zeit endgültig dahin entschieden worden, daß beide Stickstoffformen im wesentlichen gleichwertig sind. Bei beiden kann freilich die Wirkung vielfach beeinträchtigt oder gefördert werden, und zwar je nach der bei ihrer Aufnahme durch die Pflanze entstehenden Reaktion, ferner durch spezifische und andere Einflüsse, die sie teils direkt auf die Pflanze selbst, teils indirekt durch biologische, chemische und physikalische Veränderungen des Bodens hervorzurufen vermögen. Im allgemeinen werden jedoch heute Ammoniak- und Salpetersalze bei sachgemäßer Anwendung als in ihrer Stickstoffwirkung ungefähr gleichwertig angesprochen.

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß höhere autotrophe Pflanzen den allgemeinen Stickstoff der Atmosphäre nicht zu assimilieren vermögen, sondern hinsichtlich ihrer Stickstoffnahrung auf die Ammoniak- und salpetersauren Salze angewiesen sind. Diese Anschauung ist jedoch nur bedingt richtig, da es auch Pflanzen gibt, die sich den freien Luftstickstoff zunutze machen können. An eine Assimilation des Luftstickstoffes durch die sog. „bodenbereichernden“ Pflanzen haben bereits zu Anfang des vorigen Jahrhunderts J. BERZELIUS, H. DAVY, ferner auch ALB. THAER u. a. gedacht. Später hat dann J. B. BOUSSINGAULT gezeigt, daß hinsichtlich der Stickstoffaufnahme bei gewissen landwirtschaftlichen Kulturpflanzen Unterschiede bestehen müssen. Bei vergleichenden Ernährungsversuchen mit Keimlingen von Gramineen (Hafer und Weizen) und Leguminosen (Erbsen- und Kleepflanzen) stellte er fest, daß letztere sich auch in einem ungedüngten Boden normal entwickelten und nicht nur eine Zunahme der Menge an Trockensubstanz, sondern auch an Stickstoff zu verzeichnen war. J. B. BOUSSINGAULT hat diese Beobachtungen jedoch nicht weiter verfolgt, weil spätere, in gleicher Weise aber mit erhitztem Boden durchgeführte Versuche die ersteren Ergebnisse nicht bestätigten. Eine Anreicherung des Bodens an Stickstoff bei fortgesetztem Anbau von Leguminosen ist auch von J. B. LAWES und J. H. GILBERT in Rothamsted regelmäßig nachgewiesen und die Ursache hierfür in den angebauten Leguminosen angenommen worden. Eine

---

<sup>1</sup> MAX MAERCKER wurde am 25. Oktober 1842 zu Kalbe a. S. geboren, studierte in Tübingen und Greifswald Chemie. Nach seiner Promotion war er Assistent an den landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Braunschweig und in Weende bei Göttingen. Im Jahre 1871 übernahm er die Leitung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Halle a. S., die er weitgehend ausbaute und die unter ihm zu hoher Blüte gelangte. Er betätigte sich mit großem Erfolg auf allen landwirtschaftlich-chemischen Gebieten und befaßte sich so auch eingehend mit allen einschlägigen Fragen der Düngung. Er starb am 19. Oktober 1902.

Erklärung für diese auffallende Erscheinung vermochten jedoch die beiden englischen Agrikulturchemiker nicht zu geben. Dagegen hat bereits im Jahre 1858 LACHMANN erkannt, daß die vielfach bei den Leguminosen beobachteten Wurzelknöllchen, die schon damals von den Landwirten mit der Stickstoffbindung in Zusammenhang gebracht wurden, infolge des Eindringens beweglicher Bakterien entstehen (F. LÖHNIS). Den exakten Beweis hierfür erbrachte später (1879) A. B. FRANK.

Die Tatsache nun, daß manche höheren Gewächse auf den anorganischen Bodenstickstoff als Nahrungsquelle nicht angewiesen sind, sondern auch den elementaren Stickstoff der Atmosphäre zu assimilieren vermögen, ist erst später von H. HELLRIEGEL und H. WILFAHRTH in einwandfreier Weise festgestellt worden. Sie fußten auf den schon sehr alten, damals aber durch A. SCHULTZ-LUPITZ<sup>1</sup> wieder besonders hervorgehobenen Beobachtungen, auf Grund derer man die landwirtschaftlichen Kulturgewächse direkt in zwei Gruppen einteilen konnte, nämlich in die Stickstoffsammler und die Stickstoffzehrer. Zu den ersteren rechnete man die Leguminosen, während zu den letzteren alle übrigen Kulturpflanzen gezählt wurden. Aber erst die klassischen Versuche von H. HELLRIEGEL und H. WILFAHRTH haben die Frage der Stickstoffassimilation durch die höheren Pflanzen nach jeder Richtung hin geklärt. Hiernach verhalten sich die Leguminosen bezüglich der Aufnahme ihrer Stickstoffnahrung grundsätzlich verschieden von den übrigen Pflanzen. Während diese einzig und allein ihren Stickstoffbedarf aus den im Boden vorhandenen, assimilierbaren anorganischen Stickstoffverbindungen zu decken vermögen, kommt den Leguminosen außerdem noch die Fähigkeit zu, den freien, elementaren Stickstoff der Atmosphäre aufzunehmen und verwerten zu können. Die Beteiligung von lebensfähigen Mikroorganismen im Boden ist hierzu unbedingt erforderlich. Diese treten unter Bildung von Knöllchen an den Wurzeln mit den Leguminosenpflanzen in ein symbiotisches Verhältnis. Hierbei sind die Wurzelknöllchen nicht nur als einfache Reservespeicher für die Eiweißstoffe anzusprechen, sondern sie stehen direkt mit der Assimilation des freien Stickstoffes in einem ursächlichen Zusammenhang. Die Fähigkeit der Leguminosen, sich den Luftstickstoff nutzbar zu machen, beruht also auf einer Symbiose zwischen den Wirtspflanzen und den Knöllchenbakterien. Im Laufe der folgenden Jahre sind die HELLRIEGEL-WILFAHRTH'schen Ergebnisse durch Versuche mit fast allen Leguminosen nachgeprüft und vollkommen bestätigt worden. Gleichzeitig gelang es M. W. BEIJERINCK, P. MAZÉ, S. WINOGRADSKY und später vielen anderen die Knöllchenbakterien in Reinkultur zu züchten, sie mit Erfolg zur Impfung zu verwenden und außerdem ihre Befähigung zur Stickstoffbindung nachzuweisen. Somit waren nunmehr alle Fragen hinsichtlich der Stickstoffquellen für die pflanzliche Ernährung endgültig geklärt und sichergestellt. Die Kulturgewächse decken hiernach ihren Stickstoffbedarf aus den anorganischen Stickstoffverbindungen des Bodens. Allein den Leguminosen kommt außerdem die Fähigkeit zu, den elementaren Luftstickstoff mit Hilfe der Knöllchenbakterien zu assimilieren und zu verwerten.

<sup>1</sup> ALBERT SCHULTZ wurde am 26. März 1831 zu Rehna in Mecklenburg geboren, erlernte zunächst praktisch die Landwirtschaft und bildete sich wissenschaftlich auf der landwirtschaftlichen Akademie Hohenheim und der Universität Jena weiter. Er kaufte dann das bis dahin ertraglose Gut Lupitz in der Altmark, dessen Boden er durch systematische Mergelung und regelmäßigen Wechsel im Anbau von Blatt- und Halmfrüchten bei intensiver Kali- und Phosphorsäuredüngung hohe Erträge abzurufen vermochte. Grundlegend sind seine Untersuchungen und Versuche über die Gründüngung und die hiermit im Zusammenhang stehenden Fragen der Stickstoffernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. Er schrieb: „Die Kalidüngung auf leichtem Boden“, ferner „Die Kalk-Kali-Phosphatdüngung“ und „Zwischenfruchtbau auf leichtem Boden“. Er starb am 5. Januar 1899.

Es bleibt nun noch kurz zu erörtern übrig, wie der von der Pflanze aufgenommene anorganische Stickstoff im Stoffwechsel weiterverarbeitet und zum Aufbau stickstoffhaltiger organischer Substanz verwandt wird, da letztere jedenfalls erst in der Pflanze neu erzeugt werden muß. In der Hauptsache handelt es sich hierbei um die Protein- oder Eiweißstoffe. Als erster hat wohl J. SACHS darauf hingewiesen, daß den Laubblättern für die Eiweißbildung in den grünen Gewächsen eine besondere Bedeutung zukommt, da hier die vom Transpirationsstrom mitgebrachten anorganischen Stickstoffsalze mit den durch den Assimilationsprozeß erzeugten Kohlenhydraten zusammentreffen. Hiermit stehen auch spätere Beobachtungen und Versuchsergebnisse in Einklang, so daß jedenfalls bei der Assimilation des Stickstoffes den chlorophyllführenden Organen der höheren Pflanzen eine wichtige Rolle zukommt. In den Blättern müssen demnach stickstoffhaltige anorganische Stoffe mit stickstofffreien organischen Stoffen in irgendeiner Weise zusammentreten, damit stickstoffhaltige organische Substanz entstehen kann. Die Art, wie dies geschieht, ist bis heute noch recht wenig geklärt. Man wird hierbei aber zwei Vorgänge in Betracht zu ziehen haben. Zunächst werden Ammoniak und Kohlenhydrate zu Aminosäuren synthetisch aufgebaut, aus denen dann durch Kondensation das Eiweißmolekül entsteht. Diese Synthese in der Pflanze würde also durchaus entsprechend der chemischen Struktur der Eiweißkörper erfolgen. Trotz der erfolgreichen biochemischen Forschungen der Neuzeit bleibt noch vieles hinsichtlich der chemischen und physiologischen Seite der Eiweißsynthese im pflanzlichen Organismus klarzustellen. Hier auf diese Verhältnisse näher einzugehen, erübrigt sich auch deshalb, als die hier gegebene geschichtliche Einleitung über die Ernährung der Pflanze nur die älteren grundlegenden Ergebnisse und Forschungen bringen sollte, während der derzeitige Stand des gesamten pflanzlichen Stoffwechsels in einem späteren Abschnitt eingehend zu erörtern sein wird (I. Bd., Kap. IV).

### Literatur.

- BOUSSINGAULT, J. B.: Die Landwirtschaft in ihren Beziehungen zur Chemie, Physik und Meteorologie. Übersetzt von N. GRAEGER. Halle a. S.: Chr. Graeger 1851. — BUGGE, G.: Das Buch der großen Chemiker. Berlin: Verlag Chemie 1930/31.
- CANDOLLE, A. P. DE: Vorlesungen über Botanik. Stuttgart u. Tübingen: J. G. Cotta 1833. — CZAPEK, F.: Biochemie der Pflanzen. Jena: G. Fischer.
- FITTING, H.: Ber. dtsh. bot. Ges. **38**, 30 (1920); Die Pflanze als lebender Organismus. Jena: G. Fischer 1917.
- GOLTZ, TH. VON: Geschichte der deutschen Landwirtschaft. Stuttgart u. Berlin: J. G. Cotta 1892. — GOTTSCHALK, A.: Über den Begriff des Stoffwechsels in der Biologie. Berlin: Gebr. Bornträger 1921.
- HELLRIEGEL, H.: Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen. Beih. Z. Ver. Rübenzuckerind. Nov. 1888. — HLUBEK, F. X.: Beleuchtung der organischen Chemie des Herrn Dr. J. Liebig in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. Graetz 1842.
- INGEN-HOUSZ, J.: Über Ernährung der Pflanze und Fruchtbarkeit des Bodens. Deutsch von G. FISCHER. Leipzig: Schäfische Buchhandlung 1798. — Versuche mit Pflanzen. Deutsch von J. A. SCHERER. Wien: Ch. F. Wappler 1798. — Vermischte Schriften. Deutsch von N. K. Molitor. Wien: J. P. Krauß 1782.
- KOPP, H.: Geschichte der Chemie. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn 1843.
- LEPESCHKIN, A.: Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. Berlin: Julius Springer 1925. — LIEBIG, J.: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie; Die Grundsätze der Agrikulturchemie. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn. — Chemische Briefe. Heidelberg: C. F. Winter. — LÖHNIS, F.: Vorlesungen über Bakterien. Berlin: J. Bornträger 1926.
- MEYEN, F.: Neues System der Pflanzenphysiologie. Berlin: Haude & Speuer 1839. — MEYER, E.: Geschichte der Botanik. Königsberg: Gebr. Bornträger 1875. — MOHL, H. VON: Dr. J. Liebig's Verhältnis zur Pflanzenphysiologie. Tübingen: L. F. Fues 1843. — MÜNCH, E.: Die Stoffbewegungen in der Pflanze. Jena: G. Fischer 1931.



NATHANSON, A.: Der Stoffwechsel der Pflanze. Leipzig: Quelle & Meyer 1910. — NOLTE, O.: Z. Ernährg Pflanze **21**, 202, 213 (1925).

PFEFFER, W.: Pflanzenphysiologie. Leipzig: W. Engelmann 1904. — POLSTORFF, L.: Über die anorganischen Bestandteile der Pflanze. Braunschweig 1842. — PRIESTLEY, J.: Versuche und Beobachtungen über verschiedene Teile der Naturlehre und über verschiedene Gattungen der Luft. Leipzig u. Wien: R. Gräffer 1787.

RUSSEL, E. J.: Boden und Pflanze. Deutsch von H. BOEHM. Dresden u. Leipzig: Th. Steinkopff 1914.

SACHS, J.: Geschichte der Botanik. München: R. Oldenbourg 1875; Pflanzenphysiologie. Leipzig: W. Engelmann 1887. — SALM-HORSTMAR, Fürst zu: Versuche und Resultate über die Nahrung der Pflanzen. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn 1856. — SAUSSURE, TH. DE: Chemische Untersuchungen über die Vegetation. In OSTWALDS Klassikern der exakten Wissenschaften, Nr 15 u. 16. Leipzig: W. Engelmann 1890. — SCHLEIDEN, M. J.: Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik; Offenes Sendschreiben an Dr. J. Liebig in Gießen; Herr Dr. J. LIEBIG in Gießen und die Pflanzenphysiologie, sämtlich bei W. Engelmann, Leipzig. — SCHROEDER, H.: Die Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäureassimilation und ihre Grundlagen. Jena: G. Fischer 1917. — SPETER, M.: Lavoisier und seine Vorläufer. Stuttgart: F. Encke 1910.

VILLE, G.: Recherches expérimentes sur la végétation. 1857. — VOLHARDT, J.: Justus von Liebig. Leipzig: J. A. Barth 1909.

WIEGMANN, A. F.: Über die anorganischen Bestandteile der Pflanze. Braunschweig 1842. — WIESNER, J.: Anatomie und Physiologie der Pflanzen. Wien 1881. — Jan Ingenhousz. Wien: C. Konegen 1903. — Österr. bot. Z. **55**, 125 (1905). — WILFARTH, H.: Beih. Z. Ver. Rübenzuckerind. 1888, November.

Die biographischen Angaben sind hauptsächlich entnommen: Allgemeinen deutschen Biographie, Berichten der deutschen botanischen Gesellschaft, Landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Landlexikon von K. ZU PUTLITZ und H. MEYER und MAYERS Konversationslexikon.

## II. Bestandteile und Zusammensetzung des Pflanzenkörpers.

Die Pflanze setzt sich aus organischen und anorganischen Bestandteilen zusammen. Von ersteren sind die Kohlenhydrate ohne Zweifel mit die wichtigste, in der Pflanze am meisten verbreitete und der Menge nach auch am stärksten vertretene Stoffgruppe. In wesentlich geringerer Menge pflegen die Fette und Öle in der Pflanze vorzukommen. Sie sind der Hauptsache nach als Reservestoffe anzusprechen und finden sich demgemäß meist in besonderen Reservestoffbehältern aufgespeichert. Aus den stickstofffreien organischen Stoffen entstehen durch Eintritt von Stickstoff in das Molekül die stickstoffhaltigen organischen Pflanzsubstanzen. Von diesen sind die Proteinstoffe physiologisch die wichtigsten und auch hinsichtlich ihres Vorkommens die bedeutendsten stickstoffhaltigen organischen Stoffe der Pflanze. Die gesamte organische Substanz kann zum Aufbau der Organe oder zur Neubildung von solchen und auch zur Ablagerung und Aufspeicherung als Reservestoff Verwendung finden.

In jeder Pflanze finden sich außerdem anorganische Bestandteile vor, die sowohl der Art wie Menge nach oft erhebliche Schwankungen aufweisen. Von diesen in den Vegetabilien vorkommenden Mineralstoffen haben sich gewisse für die Entwicklung und das Gedeihen der Pflanze als durchaus unentbehrlich, andere als nützlich und wiederum andere als scheinbar oder tatsächlich überflüssig erwiesen. Der Bedarf an einzelnen Aschenbestandteilen richtet sich nach den physiologischen Funktionen, die im pflanzlichen Organismus vollzogen werden, wofür gewisse Mineralstoffe direkt unentbehrlich sind.

### 1. Organische Bestandteile.

#### a) Stickstofffreie Stoffe.

#### α) Die Kohlenhydrate.

Von

Univ.-Professor Dr. H. PRINGSHEIM-Berlin und Dr. A. STEINGROEVER-Radebeul.

Die chemische Erforschung der Kohlenhydrate hat bisher ein umfangreiches Material zutage gefördert, das im nachstehenden nur soweit wiedergegeben werden kann, als es für das Verständnis der biologischen Umsetzungen unerläßlich ist. Der Näherinteressierte muß auf umfangreichere Darstellungen der Kohlenhydratchemie verwiesen werden, in denen auch die Originalliteratur ausführlicher berücksichtigt ist. Die allgemeine Chemie der Zuckerarten ist in deutscher Sprache in älteren Darstellungen von E. VON LIPPMANN und von B. TOLLENS (1), in neuerer Zeit von PRINGSHEIM (2)-LEIBOWITZ behandelt worden; ein Nachtrag von LEIBOWITZ (1) berücksichtigt die Literatur bis August

1926. An fremdsprachigen Beiträgen über den gleichen Gegenstand liegen Werke von ARMSTRONG, BOESECKEN, MARC CRAMER und W. N. HAWORTH vor. Un-erläßlich ist die Kenntnis der Originalarbeiten EMIL FISCHERS, die in zwei Sammelbänden im Nachdruck erschienen sind. Sie haben ferner in der FISCHER-Biographie von K. HÖSCH eine ausgezeichnete und auch sonst historisch interessante Zusammenfassung erfahren. Sonderdarstellungen der Polysaccharidchemie haben H. PRINGSHEIM (1) und P. KARRER (1) geliefert. Die Arbeitsmethoden der Zuckerchemie wurden behandelt von B. TOLLENS (2) im ABDERHALDENSCHEN Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, von G. ZEMPLÉN im Handbuch der biologischen Methoden und von PRINGSHEIM-STEINGROEVER in den Methoden der organischen Chemie von HOUBEN-WEYL. VAN DER HAAR hat die Methoden zur Identifizierung und Bestimmung der Kohlenhydrate in einer Monographie zusammengestellt. Die biochemischen Umsetzungen der Kohlenhydrate endlich finden sich ausführlich beschrieben bei F. CZAPEK „Biochemie der Pflanzen“.

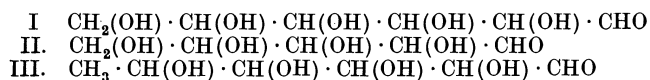
Die Bezeichnung Kohlenhydrate kommt eigentlich nur den Zuckern zu, die die Elementarzusammensetzung  $C_n(H_2O)_n$  besitzen und somit formal als Hydrate des Kohlenstoffs erscheinen; im weiteren Sinne bezeichnet man mit diesem Namen alle jene Polyoxyverbindungen, die mit den Zuckern in einem genetischen Zusammenhang stehen.

Die große Bedeutung der Kohlenhydrate für das Leben der Pflanze wird durch die Tatsache beleuchtet, daß sie als einzige Produkte der Assimilation des Kohlenstoffs gebildet werden, mithin die Muttersubstanz aller organischen Pflanzenbaustoffe darstellen. Die Kohlenhydrate dienen ferner im Organismus der Pflanzen und der Tiere im weitesten Umfange als leicht ausnutzbare Energiequelle und üben daneben Sonderfunktionen als beliebte Speicher- und Gerüststoffe aus.

Ihrem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten nach lassen sich die Kohlenhydrate in zwei Gruppen einteilen. Zur ersten gehören die zuckerartigen Verbindungen, die in ihren Eigenschaften anderen, einfach gebauten organischen Verbindungen gleichen; sie besitzen meist Krystallisationsfähigkeit, liefern echte Lösungen, besitzen ein verhältnismäßig niedriges und exakt bestimmbares Molekulargewicht und sind zur Zeit in ihrer chemischen Konstitution weitgehend bekannt. Ihnen gegenüber stehen die Polysaccharide höherer Ordnung, wie die Stärke, die Cellulose u. a., die die Eigenschaften hochmolekularer, kolloider Stoffe zeigen und auch heute noch als in ihrer Struktur nicht geklärt angesehen werden müssen, obwohl sie bei der Hydrolyse mit Säuren in bekannte einfache Zucker gespalten werden.

### 1. Die Zucker.

Die Zucker können als Oxyverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone definiert werden und besitzen zumeist die Elementarzusammensetzung  $C_nH_{2n}O_n$ . Die wichtigsten natürlich vorkommenden Zucker enthalten in ihrem Molekül 6 Kohlenstoffatome, die in der übergroßen Mehrzahl der Fälle in gerader, unverzweigter Kette angeordnet sind (Formel I).



Neben diesen sog. Hexosen haben die Pentosen, Zucker der 5 Kohlenstoffreihe (Formel II) ein natürliches Vorkommen. Zwischen beiden Gruppen stehen die ebenfalls physiologisch-wichtigen sog. Methylpentosen, Zucker mit 6 Kohlen-

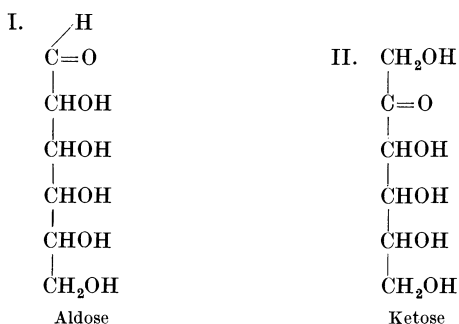
stoffatomen, die sich von den Hexosen dadurch unterscheiden, daß in ihnen eine Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt ist (Formel III). Ihnen kommt also nicht die Kohlenhydratformel der Hexosen, sondern die um ein Sauerstoffatom ärmere  $C_6H_{12}O_5$  zu. Zucker mit einer niedrigeren oder höheren Kohlenstoffzahl als 5 und 6 sind in der Natur so selten, daß sie hier übergangen werden können. Durch Vereinigung von zwei oder mehreren einfachen Zuckern (Monosaccharide, Monosen) entstehen die sog. Polysaccharide erster Ordnung, die Di-, Tri- und Tetrasaccharide (Oligosaccharide), die zwar noch in ihrem ganzen Verhalten den einfachen Zuckern gleichen, am besten aber im Anschluß an diese gesondert besprochen werden.

#### a) Monosaccharide.

Als wichtigster Pflanzenzucker ist der Traubenzucker, die Glykose, zu nennen, der als Bestandteil jedes Zellplasmas angesehen werden darf. Häufig wird er im Verein mit Fruchtzucker, Fructose, angetroffen. In dem in Pflanzen weitverbreiteten Disaccharid, dem Rohrzucker (Saccharose) finden sich die beiden einfachen Zucker chemisch miteinander verbunden. Da Rohrzucker sehr leicht in seine Bestandteile zerfällt, kann das gleichzeitige Auftreten seiner beiden Spaltprodukte (Invertzucker) nicht wunder nehmen.

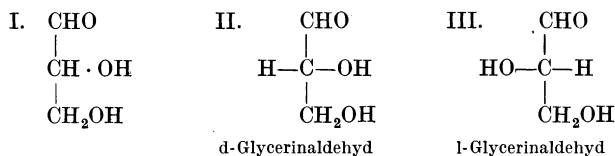
Glykose und Fructose gehören zu den Hexosen, von denen weiter die Mannose und die Galaktose als Naturprodukte eine Rolle spielen, wenn sie auch nicht frei, sondern nur in Form von Polymerisationsprodukten vorkommen. Die übrigen Hexosen, die in größerer Zahl bekannt und durch chemische Synthese zugänglich sind, besitzen kein natürliches Vorkommen.

Die Glykose, Mannose und Galaktose haben Aldehyd-, die Fructose dagegen Ketoncharakter. Man unterscheidet demgemäß zwischen Aldosen (Formel I) und Ketosen (Formel II).



Abgesehen von diesen strukturellen Verschiedenheiten liegt der feinere Unterschied zwischen den einzelnen Zuckern in der räumlichen Anordnung der an den Kohlenstoffatomen stehenden Hydroxylgruppen und Wasserstoffatome. Die Zucker gehören zu den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen, besitzen also Kohlenstoffatome, die mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppierungen verbunden sind und vermögen infolgedessen die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Solche Verbindungen mit Asymmetriezentren existieren grundsätzlich in zwei verschiedenen räumlichen Formen, die sich zueinander wie Bild zu Spiegelbild verhalten. Sie sind in allen ihren chemischen und den meisten physikalischen Eigenschaften miteinander identisch und unterscheiden sich nur dadurch, daß die eine Form die Ebene des polarisierten Lichtes um einen bestimmten Betrag nach rechts, die andere um den gleichen Betrag nach links dreht. Die beiden Formen werden als optische Antipoden oder Antiloga be-

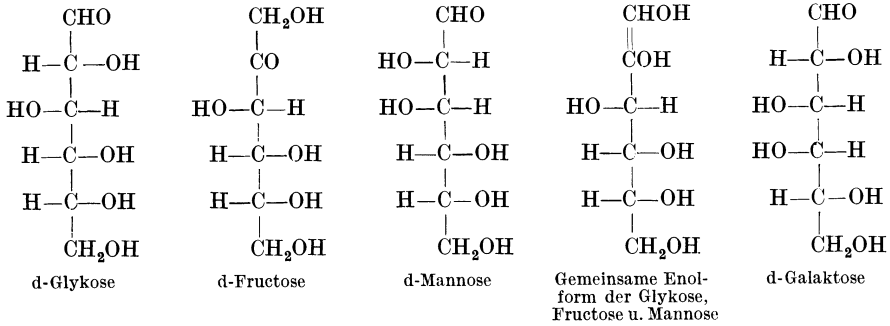
zeichnet und durch die Vorzeichen d- und l- auseinandergehalten, je nachdem das polarisierte Licht nach rechts (dextro) oder nach links (laevo) abgelenkt wird. Ihre bildliche Darstellung erfolgt mit Hilfe von Projektionsformeln: man denkt sich das Kohlenstoffskelet des Moleküls in eine gerade Linie eingeordnet, worauf bei der Projektion in eine Ebene, die mit den Asymmetriezentren verbundenen Gruppen (bei den Zuckern H und OH) entweder rechts oder links von dieser Geraden zu liegen kommen. Als einfachstes Beispiel für die Verhältnisse diene der gleichfalls der Zuckergruppe angehörige Glycerinaldehyd (Formel I), dessen optische Antipoden durch die Raumformeln II und III dargestellt werden.



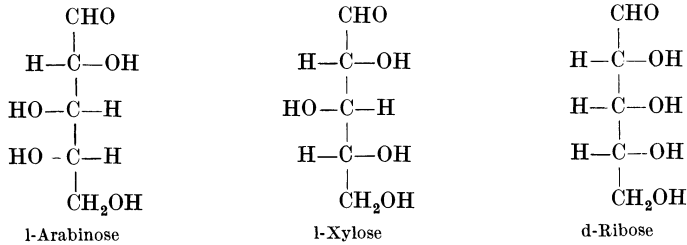
Die Zucker mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen im Molekül besitzen mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, wodurch die Möglichkeit für die Bildung einer größeren Anzahl von Isomeren gegeben ist. Im allgemeinen wird auch hier zu jeder räumlich möglichen Form immer eine antilige existieren, in der also die Atomgruppen an den Asymmetriezentren gerade umgekehrt angeordnet sind als in der ersten Form. So kennt man z. B. eine d- und eine l-Glykose, eine d- und l-Fructose usw., Verbindungen, die in allen ihren chemischen Eigenschaften untereinander identisch sind und sich nur durch ihren Drehungssinn unterscheiden. Es ist bemerkenswert, daß in der Natur im allgemeinen nur der eine optische Antipode solcher antiligen Paare angetroffen wird, von der Glykose z. B. nur die rechtsdrehende, von der Fructose nur die linksdrehende Form.

Die Nomenklatur der Zucker nimmt jedoch in der Zuweisung der einzelnen Verbindungen zur d- und l-Reihe auf den tatsächlichen Sinn der Drehung keine Rücksicht. Es könnten sich sonst Unzuträglichkeiten ergeben, da bei Umwandlungen der Zucker Änderungen des Drehungssinns nach noch unbekanntem Gesetzen erfolgen, so daß unter Umständen engverwandte Körper nicht in derselben Reihe unterzubringen sind. Nach E. FISCHER werden vielmehr alle Zucker, die zu der rechtsdrehenden Form der Glykose, der d-Glykose, in irgendeiner genetischen Beziehung stehen, unabhängig von ihrem Drehungssinn als d-Verbindungen bezeichnet, alle Zucker, die sich von der linksdrehenden Form der Glykose, der l-Glykose, ableiten oder ableiten lassen, entsprechend als l-Verbindungen. Die natürlich vorkommende Form der Fructose trägt deshalb, trotzdem sie links dreht, die Bezeichnung d-Fructose. Dieser Nomenklaturvorschlag hat sich allgemein durchgesetzt und gestattet, die große Mehrzahl der Zucker einwandfrei zu benennen. Da aber auch hier noch in einigen wenigen Fällen die Zuweisung zur d- oder l-Reihe einer Willkür unterworfen ist, insofern sich ein und derselbe Zucker bisweilen sowohl von der d- als auch der l-Glykose ableiten kann, ist von WOHL und FREUDENBERG ein neues Nomenklaturprinzip vorgeschlagen worden, auf das jedoch hier nur verwiesen sei.

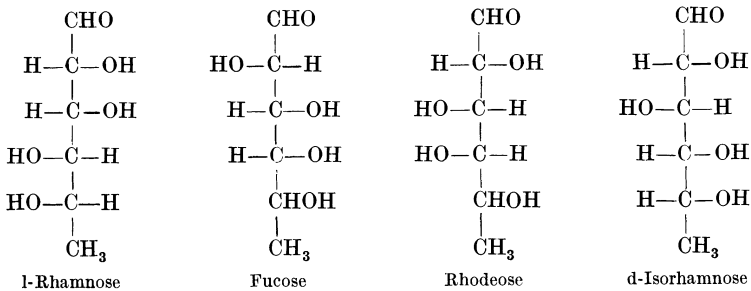
Die Konfiguration der natürlichen Hexosen ist im Sinne der nachstehenden Formeln aufgeklärt worden. Wie man sieht, besitzen Glykose, Fructose und Mannose vom dritten Kohlenstoffatom ab den gleichen räumlichen Bau. Diese drei Zucker vermögen leicht ineinander überzugehen, z. B. spontan in alkalischer Lösung, was man sich durch Annahme einer allen drei gemeinsamen Enolform erklärt.



Die Pentosen kommen überhaupt nicht in freier Form in der Natur vor, wohl aber in Form von polymeren Pentosanen, aus denen sie bei der Hydrolyse mit Säuren herausgespalten werden können. Wichtig sind vor allem l-Arabinose und l-Xylose (nach WOHL und FREUDENBERG als d-Xylose zu bezeichnen). Von physiologischer Wichtigkeit ist ferner die d-Ribose, die Kohlenhydratkomponente der tierischen und pflanzlichen Nucleinsäuren, die in diesen Verbindungen als Phosphorsäureester an Purinbasen gebunden ist. Alle drei Pentosen tragen Aldosencharakter; ihre Konfiguration wird durch die nachstehenden Projektionsformeln wiedergegeben.



Von den Methylpentosen findet sich vor allem die l-Rhamnose als häufiger Zuckerbestandteil pflanzlicher Glykoside. In den Zellhäuten von Seetangarten wird die Fucose angetroffen, deren optischer Antipode, die Rhodeose in dem Glykosid Convolvulin enthalten ist. Als Begleiter dieser zuletzt genannten Methylpentose tritt in Convolvulaceenglykosiden d-Isorhamnose auf, die auch auf synthetischem Wege zugänglich ist.



Für die analytische Erkennung der Kohlenhydrate steht eine Reihe von Farbreaktionen zur Verfügung. Nach H. MOLISCH liefern z. B. alle Zucker und Polysaccharide mit 15—20proz. alkoholischer  $\alpha$ -Naphthollösung und konzentrierter Schwefelsäure eine tiefviolettrote Färbung; nachheriger Wasserzusatz bewirkt einen blauvioletten, in Kali mit goldgelber Farbe löslichen Niederschlag. Die

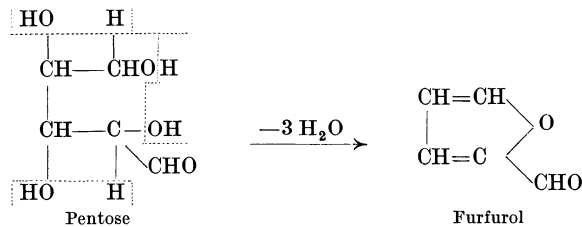
MOLISCH-Reaktion eignet sich auch zum direkten mikrochemischen Nachweis von Kohlenhydraten in Pflanzengewebe.

Kocht man nach B. TOLLENS und ROVIVE eine Lösung von Zuckern und Naphthoresorcin in konzentrierter Salzsäure, so treten zunächst Färbungen auf — bei Anwesenheit der beiden Hexoketosen Fructose und Sorbose, ferner von Rohrzucker, Raffinose, Stachose, besonders schöne und charakteristische purpur- und violettrote Nuancen — dann erfolgt Trübung der Lösung und Abscheidung eines Niederschlages; die Lösung dieses „Absatzes“ in 95proz. Alkohol fluoresciert lebhaft grün und zeigt bei der spektroskopischen Untersuchung für die einzelnen Zucker charakteristische Absorptionsbanden.

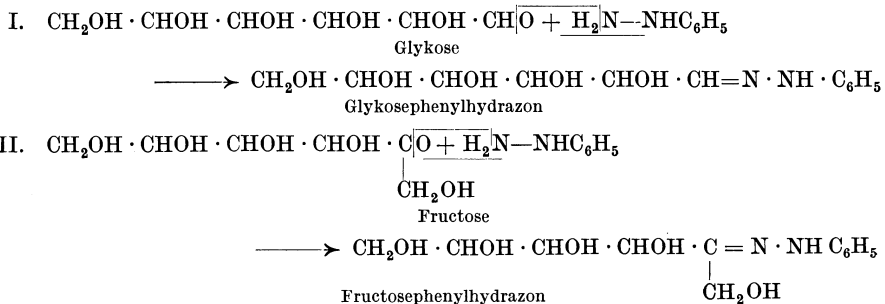
Eine ausgesprochene Ketosenreaktion ist die Rotfärbung, die Fructose beim Erhitzen mit Resorcin und konzentrierter Salzsäure nach SELIWANOFF liefert; da Glykose unter dem Einfluß von konzentrierter Salzsäure sich allmählich in Fructose umwandelt, ist der positive Ausfall dieser Reaktion allerdings nur dann eindeutig, wenn er genügend schnell erfolgt.

Speziell für die Pentosen sind Farbreaktionen mit Orcin und mit Phloroglucin und konzentrierter Salzsäure charakteristisch.

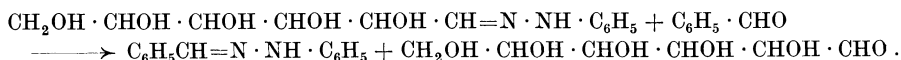
Die quantitative Bestimmung der Zucker kann allgemein durch Bestimmung des Drehvermögens ihrer Lösungen (vgl. S. 37) oder ihres Reduktionsvermögens (vgl. S. 45) vorgenommen werden. Für die Pentosen besteht daneben noch eine besondere allgemeine Bestimmungsmethode. Sie gehen nämlich bei der Behandlung mit starker Salzsäure ( $d = 1,06$ ) unter Wasserabspaltung in Furfuröl über, das abdestilliert und im Destillat als Phloroglucin-Additionsverbindung gefällt werden kann. Da stets weniger Furfuröl entsteht, als der nachstehenden Gleichung entspricht, sind bei der Bestimmung der Pentosen nach dieser Methode genaue Arbeitsbedingungen einzuhalten (vgl. B. TOLLENS [1], G. ZEMPLEN, A. VAN DER HAAR).



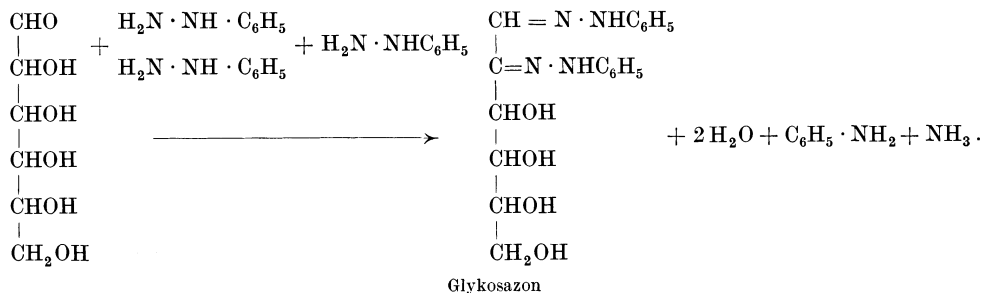
Der Aldehyd- bzw. Ketoncharakter der freien Zucker kommt in einer Reihe von Reaktionen zum Ausdruck, unter denen die mit Phenylhydrazin für den analytischen Nachweis der Monosaccharide von besonderer Bedeutung sind. Als  $\alpha$ -Oxyaldehyde bzw.  $\alpha$ -Oxyketone können die Zucker mit Phenylhydrazin in verschiedener Weise reagieren. Bei der Einwirkung von 1 Mol Phenylhydrazin auf 1 Mol. Zucker bilden sich Hydrazone, z. B. aus Glykose das Glykosephenylhydrazon (I), aus Fructose das Fructosephenylhydrazon (II),



Verbindungen, die im allgemeinen zu wasserlöslich sind, um analytisches Interesse zu besitzen. Eine Ausnahme macht jedoch in der Hexosenreihe das Phenylhydrazone der Mannose, das in Wasser sehr schwer löslich ist und sich deshalb zur Abtrennung dieser Hexose von anderen Zuckern und zu ihrem Nachweis eignet. Es bildet sich schon in der Kälte beim Versetzen einer wäßrigen Mannoselösung mit einer Lösung der berechneten Menge Phenylhydrazin in 25proz. Essigsäure, läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und schmilzt dann gegen 200°. Es ist wichtig, daß sich aus den Hydrazonen die ursprünglichen Zucker und insbesondere die Mannose mit Benzaldehyd in der Hitze regenerieren lassen, da sich die Hydrazone mit dem genannten Aldehyd zu den Zuckern und Benzaldehyd umzusetzen pflegen.



Bei der Einwirkung eines Überschusses von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, und zwar von mindestens 3 Mol. auf 1 Mol. Zucker, entstehen statt der Hydrazone die sog. Osazone. Bei dieser Reaktion wirkt das Phenylhydrazin gleichzeitig als Oxydationsmittel, in dem es die der Aldehydgruppe benachbarte Alkoholgruppe in ein Carbonyl umwandelt, welches nun gleichfalls mit Phenylhydrazin reagiert. Die beiden dabei abgespaltenen Wasserstoffatome treten nicht frei auf, sondern bewirken den Zerfall eines dritten Phenylhydrazinmoleküls in Anilin und Ammoniak, so daß die Gesamtreaktion durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann.



Die Osazone der Monosaccharide, gelb gefärbte Verbindungen, sind im Gegensatz zu denen der Disaccharide alle auch in heißem Wasser schwer löslich. Sie bilden sich nur in der Hitze, können aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden und zeichnen sich durch ein vorzügliches Krystallisationsvermögen aus, sind deshalb zur Identifizierung der einzelnen Zucker besonders geeignet. Zu ihrer Gewinnung erhitzt man z. B. 1 g Traubenzucker mit einer klaren Lösung von 2 g Phenylhydrazin und 2 g 50proz. Essigsäure in 20 cm<sup>3</sup> Wasser 1 bis 1½ Stunden im Wasserbad. Scheiden sich die Osazone dabei ölig ab, so verreibt man sie vor dem Umkrystallisieren im Mörser mit Benzol; in diesem Lösungsmittel sind sie so gut wie unlöslich, während die Verunreinigungen leicht aufgenommen werden. Nach dem Trocknen krystallisiert man dann aus wäßrigem Alkohol um.

Die exakte Bestimmung des Schmelzpunktes der Osazone ist wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindungen an die Einhaltung einer bestimmten Erhitzungsgeschwindigkeit gebunden, und zwar soll die Temperatur des Bades in 2—3 Sekunden um 1° gesteigert werden. Dann beginnt das Schmelzen bei Glykosazon bei 205° (korr. 208°) und vollendet sich auch bei dieser Temperatur, wenn man mit dem Erhitzen aufhört.

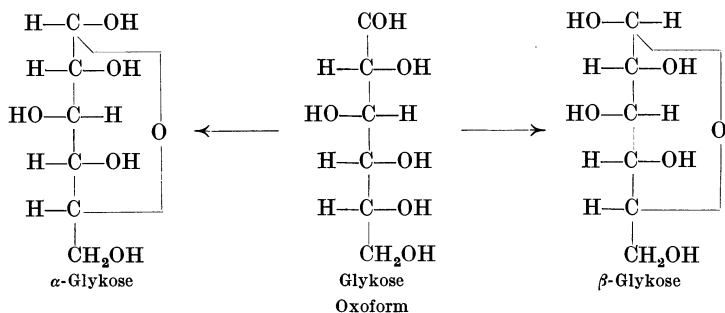


Glykose, Fructose und Mannose liefern ein und dasselbe Osazon, woraus folgt, daß diese drei Hexosen sich nur durch die Atomgruppierung an den beiden ersten Kohlenstoffatomen voneinander unterscheiden (vgl. S. 32). Das Osazon der Galaktose schmilzt bei 158—162°.

Die ursprünglichen Zucker aus den Osazonen zu regenerieren gelingt nicht mehr, da bei der Osazonbildung neben einer Kondensation gleichzeitig ja auch eine Oxydation stattgefunden hat. Bei Versuchen, die Osazone mit konzentrierten Säuren zu spalten, erhält man deshalb Oxydationsprodukte der Zucker, die Osone, die gemäß nachstehender Formel Ketoaldehyde darstellen.



Die Aldehyd- bzw. Ketonatur der Zucker tritt noch bei vielen anderen Umsetzungen in Erscheinung, auf die im folgenden zurückzukommen sein wird. In Wirklichkeit existieren aber die freien Zucker in festem Zustand oder in Lösung nicht in einer Carbonylform, sondern in isomeren Modifikationen, in denen die Carbonylgruppe nur noch latent vorhanden ist. Sie entstehen aus der Carbonylform durch Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und einer der sekundären Alkoholgruppen der Kohlenstoffkette derart, daß das Carbonylsauerstoffatom seinerseits in ein sekundäres Hydroxyl umgewandelt und eine Sauerstoffbrücke zwischen der ursprünglichen Carbonylgruppe und einem Glied der C-Kette gebildet wird („TOLLENSsche Formel“).



Die offensichtliche Analogie dieser Sauerstoffbrücke mit den bekannten Lactonringen der  $\gamma$ -Oxysäuren hat dazu geführt, sie als Lactolring zu bezeichnen und in diesem Zusammenhang von den Lactolformen der Zucker zu sprechen. Die Tautomerie zwischen den Carbonyl- und den Ringformen wurde auch als Oxocyclo-desmotropie bezeichnet.

Durch die Umwandlung der Carbonyl- in eine sekundäre Alkoholgruppe wird ihr Kohlenstoffatom asymmetrisch, so daß aus einer Carbonylform zwei stereoisomere Ringformen entstehen müssen. Diese werden als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen voneinander unterschieden. Sie stellen nicht etwa optische Antipoden dar, da sie ja nur an einem, nämlich dem neugebildeten Asymmetriezentrum entgegengesetzte Konfiguration aufweisen; sie besitzen daher zwar ein verschiedenes, nicht aber genau entgegengesetztes optisches Drehvermögen und unterscheiden sich außerdem in ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit usw.

Das optische Drehvermögen einer frisch bereiteten Zuckerlösung pflegt sich anfangs zu ändern, bis ein konstanter für den gelösten Zucker charakteristischer Endwert erreicht ist. Diese als *Mutarotation* der Zucker bekannte Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Lactolformen sich in wäßriger Lösung so lange wechselseitig ineinander umlagern, bis ein von der Temperatur der

Lösung abhängiges Gleichgewicht zwischen ihnen erreicht ist. Die Mutarotation wird durch Temperaturerhöhung, besonders aber durch die Anwesenheit von Hydroxylionen sehr beschleunigt; man kann daher die augenblickliche Einstellung der Gleichgewichtsdrehung durch Zusatz von Spuren von Ammoniak, Alkali oder Soda erzwingen.

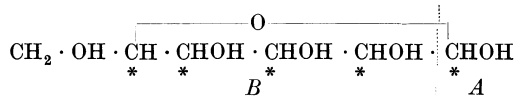
Als Maß für das Drehvermögen einer optisch-aktiven Substanz gilt bekanntlich die spezifische Drehung  $[\alpha]$ , d. h. die in Kreisgraden ausgedrückte Drehung der Polarisationssebene monochromatischen Lichtes beim Durchlaufen einer 1 dm langen Substanzschicht der Dichte 1. Das spezifische Drehvermögen wird meist für die gelbe *D*-Linie des Natriumlichtes angegeben und dann als  $[\alpha]_D$  ausgedrückt. Man errechnet es aus dem tatsächlichen Drehwert  $\alpha$  einer Lösung durch Benutzung der Formeln

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot g}{c \cdot d \cdot l} \quad \text{bzw.} \quad [\alpha] = \frac{\alpha \cdot v}{c \cdot l} .$$

in denen  $g$  das Gesamtgewicht der Lösung,  $d$  deren spezifisches Gewicht,  $c$  die gelöste Substanzmenge,  $v$  das Volumen der Lösung und  $l$  die Länge des Polarimeterrohres bedeuten.

Da das Gleichgewicht zwischen den Lactoformen der Zucker durch Temperaturänderungen zugunsten der einen oder der anderen Form verschoben werden kann, gelingt es im allgemeinen, die reinen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Modifikationen zu isolieren. So stellt z. B. die aus ihren wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur krystallisierende Glykose die abwärts mutarotierende  $\alpha$ -Form dar, während die aufwärts mutarotierende  $\beta$ -Glykose durch Krystallisation bei Temperaturen über  $110^\circ$  gewonnen werden kann. Die  $\alpha$ -Glykose krystallisiert wieder entweder als Hydrat  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$  oder wasserfrei als Anhydrid  $C_6H_{12}O_6$ , und zwar mit Krystallwasser aus wäßriger oder verdünnt alkoholischer Lösung, wasserfrei aus höchstkonzentrierter wäßriger Lösung bei  $30$ — $40^\circ$ , aus 70 proz. Alkohol oder aus wäßrigem Eisessig.  $\beta$ -Glykose kann auch durch Krystallisation aus Pyridin oder aus ihrer konzentrierten Lösung in Eisessig in der Hitze gewonnen werden und ist stets wasserfrei. Die *d*-Fructose ist dagegen bisher nur unter einer Form erhalten worden.

Wie HUDSON gezeigt hat, gelingt die Vorausberechnung der spezifischen Drehung eines noch nicht isolierten Zuckers, wenn man die Annahme macht, daß die Gesamtdrehung der fraglichen Verbindung die algebraische Summe der den einzelnen Asymmetriezentren zukommenden Drehungsbeträge ist. HUDSON zerlegt das Zuckermolekül in 2 Teile, das glykosidische C-Atom mit seinem Anhang (*A*) und den Rest des Zuckermoleküls, d. h. die Summe der anderen Asymmetriezentren mit den ihnen zugehörigen Gruppen (*B*).



Wird die spezifische Drehung der  $\alpha$ -Form eines Zuckers durch die Summe  $B + A$  dargestellt, so muß sie bei der  $\beta$ -Form den Wert  $B + (-A)$  besitzen, da die Konfiguration am glykosidischen C-Atom gerade entgegengesetzt, der Teil *B* aber unverändert geblieben ist. Durch Addition und Subtraktion der spezifischen Drehungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form eines Zuckers errechnet HUDSON die spezifischen Drehungen der beiden Molekülteile *A* und *B* nach den Formeln:

$$\begin{aligned} (A + B) + (-A + B) &= 2B \\ (A + B) - (-A + B) &= 2A \end{aligned}$$

Es sei nun bei einem anderen Zucker die spezifische Drehung des nicht glykosidischen Molekülteiles  $B'$ ; da der Drehungsbetrag der glykosidischen Gruppe wieder wie oben gleich  $A$  gesetzt werden kann, ergibt die Subtraktion der Drehwerte der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen dieses zweiten Zuckers

$$(A + B') - (-A + B') = 2A$$

den gleichen Wert wie oben, woraus die erste der sog. HUDSONSchen Regeln folgt: Die Differenz der spezifischen Drehungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen aller freien Zucker ist eine konstante Größe. Ist daher die Drehung wenigstens einer der beiden mutameren Formen eines Zuckers bekannt, so läßt sich die der anderen berechnen.

Diese Ableitungen bleiben unberührt, wenn am glykosidischen C-Atom Veränderungen durch Kondensation oder Substitution stattgefunden haben. Bezeichnet  $A'$  den Anteil der veränderten glykosidischen Gruppe an der Gesamtdrehung, so ist

$$(B + A') + (B - A') = 2B$$

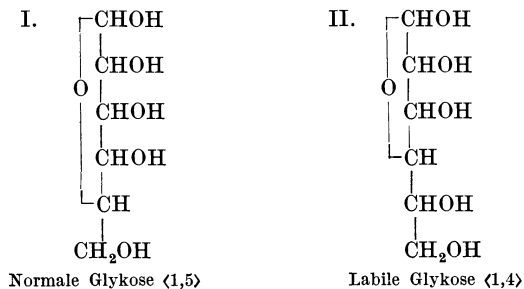
während für den freien Zucker wieder gilt

$$(B + A) + (B - A) = 2B$$

Die Summe der spezifischen Drehungen der weiter unten zu erwähnenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -glykosidischen Zuckerderivate ist also gleich der Drehungssumme der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der freien Zucker (zweite HUDSONSche Regel).

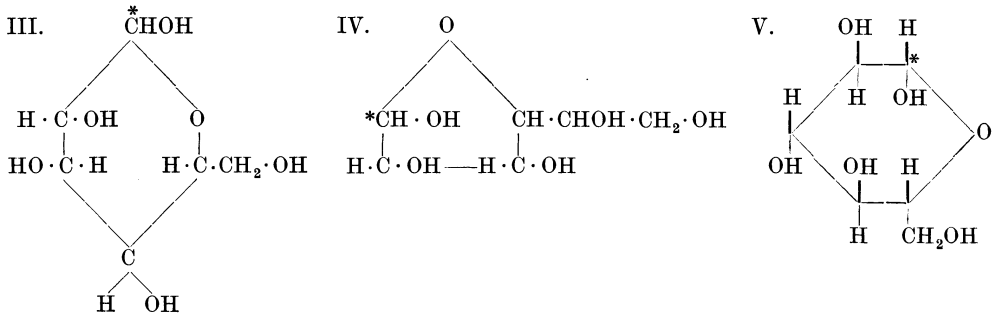
Das Prinzip der Superposition der Drehung hat bei theoretischen Diskussionen in der Kohlenhydratchemie eine ausgedehnte Anwendung gefunden und sich im allgemeinen gut bewährt. Es können in der oben abgeleiteten Form jedoch nur Zucker gleichen Molekulargewichts miteinander verbunden werden. Da die Drehung sich nach der molekularen Konzentration richtet, muß bei Vergleichen zwischen Kohlenhydraten verschiedener Molekulargröße, z. B. zwischen Mono- und Disacchariden, nicht die spezifische, sondern die molekulare Drehung ( $M$ ) berücksichtigt werden, die durch Multiplikation der spezifischen Drehung mit dem Molekulargewicht gefunden wird. Auf diese Weise gelang es besonders in der Stärkechemie interessante Zusammenhänge aufzudecken.

Über die Spannweite der Sauerstoffbrücke in den Ringformen der Kohlenhydrate ist man erst in neuerer Zeit zu begründeteren Vorstellungen gekommen. Danach besitzen alle freien Zucker im normalen Zustand einen 1,5-Sauerstoffring, wie es in Formel I angedeutet ist. Durch Substitution der glykosidischen Gruppe kann aber auch eine 1,4-Ringform (Formel II) Stabilität erlangen; sie liegt z. B. im  $\gamma$ -Methylglykosid (vgl. S. 40) und im Fructoseteil des Rohrzuckers vor, ist aber in freien Zuckern unter normalen Umständen nicht existenzfähig.



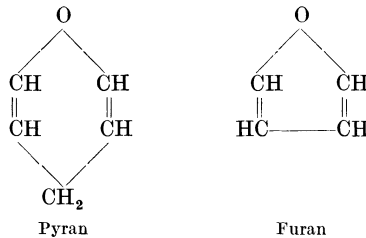
Die labilen Zucker mit 1,4-Sauerstoffbrücke werden als  $\gamma$ -, hetero- oder alloiomorphe Zucker von den normalen Formen mit 1,5-Ringen unterschieden.

N. HAWORTH, dem die Aufklärung der Ringstruktur der Zucker hauptsächlich zu verdanken ist, schlug vor, die Zugehörigkeit einer Zuckerverbindung zu dem einen oder anderen Ringtypus bereits dadurch deutlicher zum Ausdruck zu bringen, daß man den Projektionsformeln 5- und 6-gliedrige Ringe unterlegt. Die normale Glykose wäre darnach z. B. durch III, die anormale  $\gamma$ -Glykose, die dem  $\gamma$ -Methylglykosid zugrunde liegt, durch Formel IV wiederzugeben. Man kann aber in diesen Formelbildern die ringständigen C-Atome der Einfachheit halber ganz weglassen und kommt dann für die normale Glykose zu der Formel V, in



der außerdem die Lage der einzelnen Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen relativ zur Ringebene perspektivisch dargestellt ist. \* bezeichnet das glykosidische C-Atom, dessen Konfiguration im dargestellten Fall V die der  $\beta$ -Form der Glykose ist.

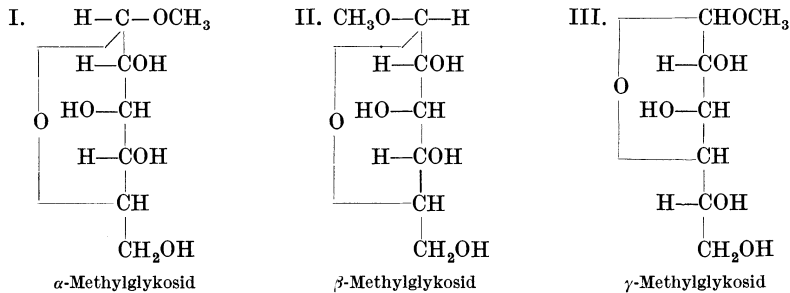
Diese Formeln setzen die Zucker in eine sichtbare Beziehung zu den Ringssystemen des Pyrans und Furans, die auch für die Nomenklatur ausgenutzt werden kann, wenn man die Zucker mit 1,5-Sauerstoffringen allgemein als Pyranosen, die mit 1,4-Sauerstoffringen als Furanosen bezeichnet und demgemäß z. B. zwischen einer Glykopyranose und einer Glykofuranose bzw. einer Fructopyranose und einer Fructofuranose unterscheidet. Angesichts des häufigen Vorkommens von  $\gamma$ -Pyronderivaten in der Natur dürfte diesen zunächst rein formalen Beziehungen zwischen den Kohlenhydraten und den heterocyclischen Ringsystemen des Pyrans und Furans unter Umständen eine tiefere Bedeutung zukommen.



In der Lactofform vermögen die Zucker an vielen Reaktionen teilzunehmen, wobei die am C-Atom 1 stehende Hydroxylgruppe vor den restlichen durch eine besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist. Dies hängt mit der latenten Carbonylnatur des ersten Kohlenstoffatoms zusammen, der zufolge die Lactolide der Zucker den Charakter von Halbacetalen tragen und sich infolgedessen mit der gleichen Leichtigkeit zu bilden und zu spalten vermögen, wie dies von Acetalen bekannt ist.

Bei der Behandlung von Zuckern mit Methylalkohol z. B. wird unter dem katalytischen Einfluß geringer Mengen gasförmiger Salzsäure das 1-ständige

Hydroxyl und nur dieses gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht. Je nach den Versuchsbedingungen können hierbei verschiedene Produkte entstehen. Arbeitet man in der Wärme, so bilden sich nebeneinander Analoga der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen der Zucker, die sog.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglykoside (Formel I und II), die sich in der räumlichen Anordnung der Methoxylgruppe am ersten Kohlenstoffatom voneinander unterscheiden, im übrigen aber beide die normale 1,5-Sauerstoffbrücke der freien Zucker besitzen. In der Kälte entsteht dagegen ein Methylglykosid mit furoider Sauerstoffbrücke (Formel III), das zum Unterschied von den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglykosiden  $\gamma$ -Methylglykosid genannt wurde, ein Name, der über seine Konstitution und Konfiguration nichts aussagen will.



Es ist bis jetzt nicht in krystallinischer Form isoliert worden und stellt wohl das Gemisch zweier in bezug auf die Konfiguration am glykosidischen C-Atom stereoisomerer Formen dar.

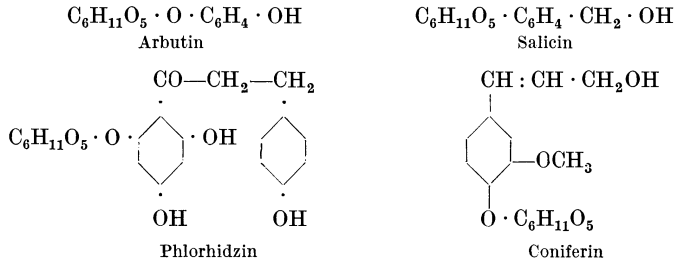
Im Gegensatz zu den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der freien Zucker sind die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen der Methylglykoside stabil; sie gehen in Lösung nicht mehr spontan ineinander über und zeigen daher keine Mutarotation. Alkali vermag die Glykosidbindung nicht zu spalten. Dagegen erfolgt unter dem Einfluß von Säuren und von Fermenten eine Hydrolyse der Methylglykoside. Das  $\gamma$ -Methylglykosid zeichnet sich dabei vor seinen beiden Isomeren mit normaler Sauerstoffbrücke durch die außerordentliche Leichtigkeit aus, mit der es schon unter dem Einfluß geringster Säuremengen in seine Komponenten (Methylalkohol und normale amylenoxydische Glykose, vgl. S. 38) zerfällt.

Fermente zeigen eine streng spezifische Einstellung gegenüber der Konfiguration der glykosidischen Gruppe. So spalten die im wäßrigen Auszug der Bierhefe enthaltenen Fermente nur das  $\alpha$ -Methylglykosid ( $\alpha$ -Glykosidasen), während das in süßen und bitteren Mandeln und in vielen Pilzen enthaltene Ferment Emulsin nur das  $\beta$ -Methylglykosid angreift ( $\beta$ -Glykosidase). Die Wirkung der Fermente ist übrigens eine reversible; so wie sie die Glykoside in wäßriger Lösung zu den Komponenten hydrolysieren, vermögen sie umgekehrt aus Zucker und Alkohol Methylglykoside zu synthetisieren.

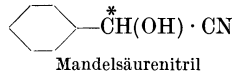
Den Methylglykosiden analoge Zuckerverbindungen kommen in großer Zahl in der Natur vor. Sie sind aufgebaut aus einer Zuckerkomponente, zumeist d-Glykose oder l-Rhamnose und einem sog. Aglykon, als welches allgemein hydroxylhaltige Verbindungen, ferner Stickstoffbasen fungieren können. Die natürlichen Glykoside teilen mit den Methylglykosiden die Spaltbarkeit durch Säuren und Fermente; jedoch erweisen sich die natürlich vorkommenden Glykoside als durch Emulsin spaltbar. Da sie ferner sämtlich linksdrehend sind, muß man ihnen  $\beta$ -Konfiguration zuschreiben. Eine Methode zum Nachweis von Glykosiden in Pflanzenteilen hat BOURQUELOT angegeben. Man tötet die frischen Pflanzenteile durch Einwerfen in siedenden Alkohol ab, eine Behandlung, die auch evtl. vorhandene pflanzliche Fermente zerstört, zerkleinert alsdann und extrahiert er-

schöpfend mit heißem Alkohol. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden zur Trockene verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Emulsin versetzt. Da die freien Zucker nach rechts drehen, die Glykoside aber nach links, wird die Anwesenheit eines durch Emulsin spaltbaren Glykosids durch eine Änderung der Drehung nach der positiven Seite hin angezeigt.

Viele der natürlich vorkommenden Glykoside gehören der großen Gruppe der Phenolglykoside an, als deren Vertreter nur das Arbutin (das Glykosido-hydrochinon), das Salicin, das Phlorhidzin und das Coniferin genannt sein mögen.

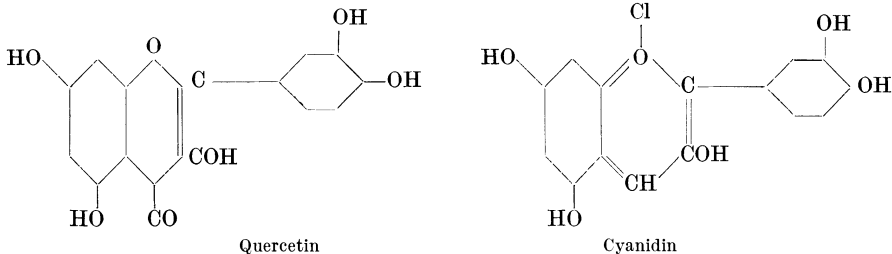


Wichtige Glykoside leiten sich ferner vom Mandelsäurenitril ab

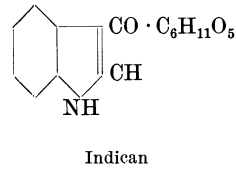
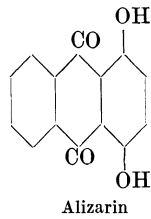


z. B. die drei Stereoisomeren Prulaurasin, Prunasin und Sambunigrin, die Glykoside der d-, l- und dl-Formen des Mandelsäurenitrils, ferner das in bitteren Mandeln enthaltene Glykosid Amygdalin, in dem ein Disaccharid, die Gentiobiose, als Zuckerkomponente fungiert.

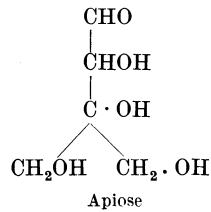
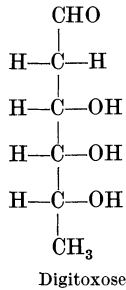
Die weitverbreiteten gelben Pflanzenfarbstoffe der Flavongruppe und die ihnen verwandten roten und blauen Blüten- und Beerenfarbstoffe der Anthocyanreihe liegen gleichfalls häufig unter der Form von Glykosiden vor. Als Vertreter der Flavonfarbstoffe, in denen besonders häufig l-Rhamnose als Zuckerkomponente angetroffen wird, sei das Quercitrin, das Rhamnosid des Quercetins genannt. Die Anthocyane, salzartige Benzopyryliumverbindungen mit vierwertigem Sauerstoff, besitzen in dem Farbstoff der roten Rose und der Kornblume, dem Cyanin, einen typischen Vertreter, dessen Aglykon, das Cyanidin-chlorid dem Quercetin weitgehend verwandt ist.



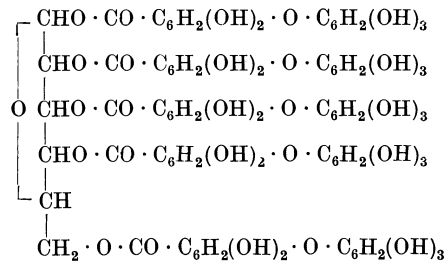
Des weiteren sind hier zu erwähnen pflanzliche Glykoside der Oxyumarin-, Oxyanthrachinon- und Oxyindol-Reihe, deren Spaltung zu technisch wichtigen Farbstoffen führt, z. B. die Ruberythrin-säure, das Diglykosid des Alizarins und das Indican, das Glykosido-indoxyl, aus denen ehemals der Krapp- und der Indigo-farbstoff gewonnen wurden. Die Stellung der Zuckergruppen in der Ruberythrin-säure ist unbekannt; möglicherweise handelt es sich um ein Biosid.



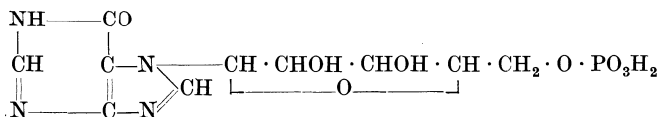
Die durch ihr Schaumbildungsvermögen ausgezeichneten Saponine sind Glykoside mit komplizierten und meist noch nicht näher erforschten Komponenten. In den die Herztätigkeit anregenden Digitalisglykosiden sind als Zuckerkomponenten Desoxyzucker enthalten, von denen der wichtigste, die Digitoxose, durch die nachstehende Formel wiedergegeben werden kann (F. MICHEEL). Überhaupt finden sich die selteneren Zucker hauptsächlich unter der Form von Glykosiden. Im Apiin z. B. liegt als Zuckerbestandteil ein Vertreter der Zucker mit verzweigter Kohlenstoffkette, die Apiose, vor, von denen ein zweiter kürzlich im Hamamelitannin in Gestalt der Hamamelose aufgefunden worden ist.



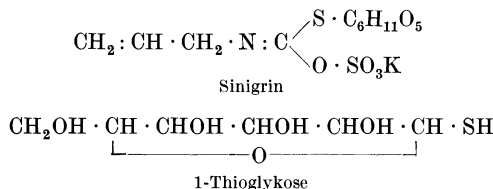
Im allgemeinen sind auch die Gerbstoffe als Glykoside von Phenolcarbonsäuren aufzufassen, die nach dem Vorbild der tanninähnlichen Penta-digalloylglukose gebaut sein dürften.



Stickstoffglykoside liegen in den Nucleinsäuren vor, Abbauprodukten der in den tierischen und pflanzlichen Zellkernen als integrierende Bestandteile enthaltenen Nucleoproteide. Als Zuckerbestandteil fungiert hier die schon genannte Pentose d-Ribose. Die N-Glykosidbindung ist durch Fermente nicht spaltbar. Der am besten untersuchte Vertreter der N-Glykoside, die Inosinsäure, kann vielleicht durch die nachstehende Formel wiedergegeben werden.



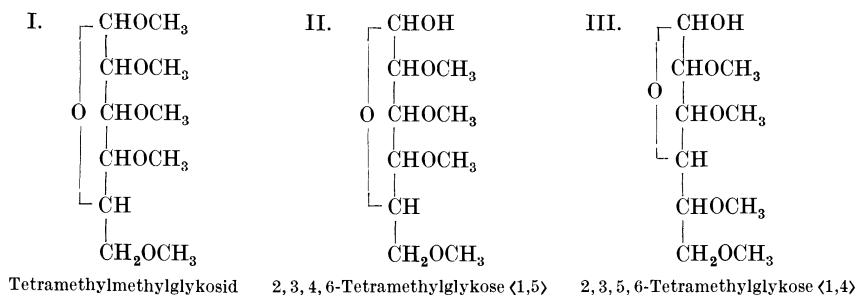
Das im schwarzen Senf enthaltene Glykosid Sinigrin (myrnsaures Kali), ist endlich erwähnenswert, weil aus ihm durch Hydrolyse mit Natriummethylat ein Vertreter der geschwefelten Zucker, die 1-Thioglykose, gewonnen werden kann. Säurehydrolyse zerlegt das Glykosid in Glykose, Allylsenföl und Kaliumbisulfat.



Die nicht am glykosidischen Kohlenstoffatom stehenden Hydroxylgruppen des Zuckermoleküls lassen sich ebenfalls durch Methoxylreste ersetzen. Die *Methylierung* erfolgt aber hier viel schwieriger und kann nur durch wiederholte Anwendung energisch wirkender Methylierungsreagenzien, wie Jodmethyl-Silberoxyd oder Dimethylsulfat-Natronlauge, erzwungen werden. In den permethylierten Zuckern (Formel I) ist das am C-Atom 1 stehende Methoxyl nach wie vor glykosidisch gebunden, kann also durch Säuren leicht wieder abgespalten werden; an den übrigen C-Atomen aber liegt echte Ätherbindung vor, die weder durch Säuren noch durch Alkalien verseift werden kann. Erst siedende Jodwasserstoffsäure bewirkt die Ablösung der hierstehenden Methoxylgruppen in Form von Jodmethyl und ermöglicht so eine analytische Bestimmung des Methoxylgehaltes.

Da die Beständigkeit der Methylozucker erlaubt, die Reaktionsfähigkeit freier, nicht glykosidischer Hydroxylgruppen ein für allemal auszuschalten, hat man mit Hilfe der Methylozucker wichtige Konstitutionsfragen der Kohlenhydratchemie einer Klärung entgegenführen können.

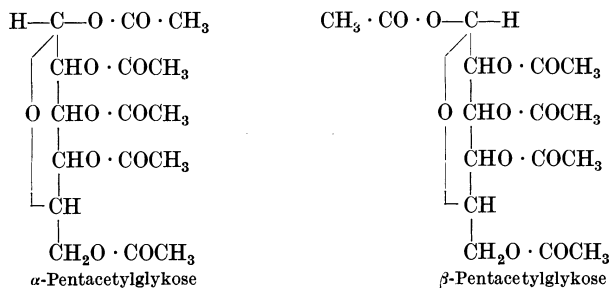
Durch Methylierung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglykosids einerseits, des  $\gamma$ -Methylglykosids andererseits und nachfolgende Abspaltung der glykosidisch gebundenen Methoxylgruppen gelangt man z. B. zu den Methylozuckern II und III, in denen die Sauerstoffbrücken unabänderlich festliegen, so daß ihre Spannweite nunmehr durch Abbaureaktionen ermittelt werden kann, ohne daß die Gefahr einer Ringverlagerung zu befürchten wäre. Die Aufklärung der Konstitution der Disaccharide, die ebenfalls auf dem Umwege über die Methyloverbindungen gelungen ist, wird später noch zu besprechen sein.



Durch Säurereste sind alle Hydroxyle der Kohlenhydrate ersetzbar. Unter den Säureestern sind vor allem die Acetate für die Reinigung und Identifizierung der Zucker von Wichtigkeit, da sie durch alkalische Verseifung leicht wieder in die Komponenten gespalten werden können. Man erhält die Acetate durch Umsetzung der Kohlenhydrate mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Kataly-



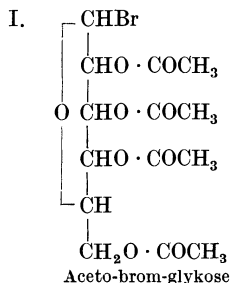
satoren, unter denen Natriumacetat, Zinkchlorid und Pyridin die am häufigsten benützten sind. Die Acetylierung der glykosidischen Hydroxylgruppe kann hierbei wieder zu  $\alpha$ - und zu  $\beta$ -Derivaten führen, deren Stereoisomerie der der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glykoside (vgl. S. 40) und der freien  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zucker (S. 36) analog ist.



Meist bedingt die Wahl des Katalysators die bevorzugte Bildung der einen oder anderen Form, z. B. entstehen mit Natriumacetat vornehmlich die  $\beta$ -, mit Zinkchlorid die  $\alpha$ -Acetate. Die Acetate der Kohlenhydrate sind in Wasser unlöslich; ihre Rückverseifung in die freien Kohlenhydrate gelingt unter Verwendung von wäßrigen oder alkoholischen Lösungen der Alkalien, Erdalkalien, alkoholischem Natriummethylat, flüssigem oder methylalkoholischem Ammoniak; auf ein in neuerer Zeit von G. ZEMPLÉN angegebenes, elegantes Verfahren sei besonders hingewiesen.

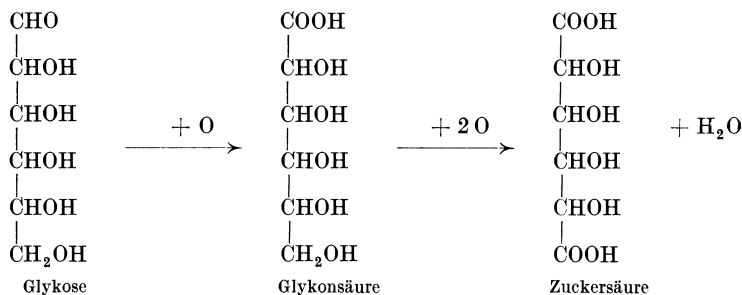
Säureester der Kohlenhydrate besitzen auch ein erhebliches natürliches Vorkommen. Vor allem sind es Phosphorsäureester, die eine wichtige physiologische Rolle zu spielen scheinen. Das hauptsächlichste Reservekohlenhydrat der Pflanzen, die Stärke, ist mit Phosphorsäure verestert. Bei der alkoholischen Gärung der Zucker ist das Auftreten verschiedener Zuckerphosphate beobachtet worden, die noch dadurch an Interesse gewinnen, daß sie auch beim Kohlenhydratumsatz des tierischen Organismus in Erscheinung treten. Ferner ist die Kohlenhydratkomponente der sog. Nucleinsäuren, wie schon erwähnt, mit Phosphorsäure verestert.

Wichtige Zwischenstoffe für Synthesen in der Zuckergruppe sind die Acetobromzucker, die aus den Zuckerpentacetaten durch Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig entstehen und die Konstitution I besitzen. Infolge der großen Reaktionsfähigkeit des am glykosidischen C-Atom stehenden Bromatoms lassen sie sich leicht mit Alkoholen, Phenolen und Purinen zu acetylierten Glykosiden vereinigen, die durch Verseifung in die freien Glykoside übergeführt werden können. Diese Reaktion ermöglicht die künstliche Darstellung natürlich vorkommender Glykoside.



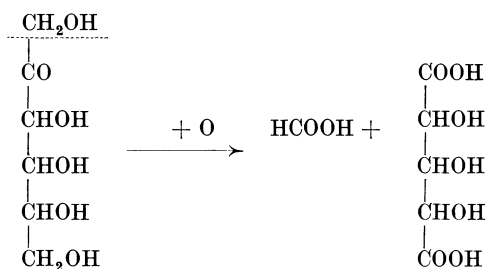
Gegenüber Oxydations- und Reduktionsmitteln kommt wieder die Aldehyd- bzw. Ketonnatur der Zucker zum Ausdruck. Durch schwache Oxydationsmittel,

Bromwasser oder verdünnte Salpetersäure, werden die Aldosen zunächst unter Umwandlung der Carbonyl- in eine Carboxylgruppe in die zugehörigen Aldonsäuren übergeführt, während die Ketosen unter diesen Bedingungen nicht angegriffen werden.



Starke Salpetersäure oxydiert in den Aldosen nächst der Carbonyl- auch die primäre Alkoholgruppe unter Bildung von Zuckerdicarbonsäuren. Aus Glykose entsteht hierbei die Zuckersäure, deren saures Kaliumsalz schwer löslich ist und deshalb zum Nachweis der Glykose benutzt wird. Das entsprechende Oxydationsprodukt der Galaktose, die Schleimsäure, eignet sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Wasser zum Nachweis der Galaktose und des Milchzuckers.

Die gelinde Oxydation von Ketosen führt zur Sprengung der Kohlenstoffkette am Carbonyl unter Bildung von Ameisensäure und einer Zuckerdicarbonsäure von kürzerer Kohlenstoffkette.

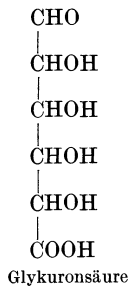


Alkalische Oxydationsmittel wirken auf die Zucker im allgemeinen stärker ein als saure und liefern dann ein Gemisch der mannigfaltigsten Abbauprodukte. Von großer Bedeutung für die quantitative Bestimmung der Zucker ist ihre Oxydation durch alkalische Kupferhydroxydlösungen. Die sog. „FEHLINGSche Lösung“ stellt eine alkalische Kupferlösung dar, in der das Kupferhydroxyd durch Zusatz von Tartrat als Komplexverbindung in Lösung gehalten wird. Aldosen wie Ketosen werden durch dieses Reagens in der Hitze unter Reduktion des gelösten Kupferhydroxyds zu unlöslichem Kupferoxydul weitgehend oxydiert. Die Oxydation verläuft nicht stöchiometrisch, jedoch scheidet jeder Zucker aus einer FEHLINGSchen Lösung bestimmter Zusammensetzung eine ganz bestimmte Menge Kupferoxydul aus, die ein für allemal ermittelt worden ist. Dies erlaubt nunmehr unter Benutzung von „Zuckertabellen“ den Zuckergehalt einer Lösung durch Bestimmung ihrer Reduktionskraft auf rein empirischem Wege zu entnehmen. Eine geeignete titrimetrische Methodik hierzu hat BERTRAND entwickelt, die man nebst ihren vielen Varianten in den eingangs dieses Beitrags genannten ausführlicheren Darstellungen der Zuckerchemie beschrieben finden wird.

Wie schon erwähnt, oxydiert FEHLINGSche Lösung Aldosen wie Ketosen in gleicher Weise und es ist wichtig, daß nach dem BERTRAND-Verfahren für Glykose

wie für Fructose das gleiche Reduktionsvermögen gefunden wird. WILLSTÄTTER und SCHUDEL fanden nun, daß alkalische Jodlösung unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen Aldosen in stöchiometrischer Weise in Aldonsäuren überführt, Ketosen dagegen nicht angreift, so daß es möglich ist, Aldosen neben Ketosen zu bestimmen. Aus der Differenz des nach BERTRAND ermittelten Gesamtreduktionswerts einer Zuckerlösung und des nach WILLSTÄTTER und SCHUDEL gefundenen Aldosenwertes kann man dann die Menge gleichzeitig vorhandener Ketosen entnehmen.

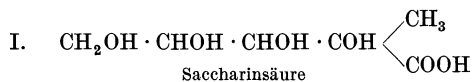
In der Mitte zwischen den bisher besprochenen Oxydationsprodukten der Zucker, den Aldonsäuren und den Zuckerdicarbonsäuren, stehen physiologisch außerordentlich wichtige Verbindungen, die neben der Carboxyl- noch die ursprüngliche Carbonylgruppe der Zucker enthalten. Ihr am längsten bekannter Vertreter ist die Glykuronsäure, die durch Reduktion des Lactons der Zuckersäure auch synthetisch zugänglich ist. Die Glykuronsäure übt im tierischen Organismus entgiftende Funktionen aus, da sie sich mit hydroxylihaltigen Verbindungen, z. B. Menthol, zu sog. gepaarten Glykuronsäuren von Glykosidcharakter ver-

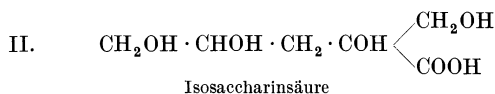


bindet, die dann im Harn ausgeschieden werden. Im Pflanzenreich ist die Glykuronsäure neuerdings als Bestandteil des arabischen Gummis nachgewiesen, aus dem sie durch Säurehydrolyse ohne Schwierigkeit gewonnen werden kann (F. WEINMANN). Auch in manchen Pektinarten wird sie angetroffen, doch kommt für den Aufbau der Pektine der ihr völlig analogen Galakturonsäure größere Bedeutung zu. Auch diese ist nunmehr in chemisch reiner Form isoliert (F. EHRlich). Wie die Zucker selbst besitzen auch diese Uronsäuren im isolierten Zustand einen Lactoring, existieren also in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen. Ferner bilden sie Lactone, die Glykuronsäure z. B. das gut krystallisierende Glykuron.

Die Uronsäuren zerfallen bei der Destillation mit konzentrierter Salzsäure quantitativ in Kohlensäure und Pentosen, welche letztere gleich weiter unter Wasserabspaltung in Furfurol übergehen. Infolgedessen liefern die Uronsäuren die Farbreaktionen der Pentosen, ihre quantitative Bestimmung erfolgt durch Bestimmung der bei der HCl-Destillation abgespaltenen Kohlensäure (B. TOLLENS und LEFÈBRE).

Im Anschluß an die Oxydationsprodukte der Zucker ist der sog. Saccharinsäuren zu gedenken, die bei der Einwirkung starker Alkalien, vornehmlich von Kalk, auf Zuckerlösungen entstehen. Die Saccharinsäuren sind den Zuckern isomer, also eigentlich keine Oxydationsprodukte. Sie stellen Polyoxycarbonsäuren dar mit gerader oder verzweigter Kohlenstoffkette und enthalten im Gegensatz zu den Zuckern ein hydroxylfreies Kohlenstoffatom. Formel I gibt die Konstitution der Saccharinsäure, II die der Isosaccharinsäure wieder. Ferner sind eine Metasaccharinsäure und eine Parasaccharinsäure bekannt.



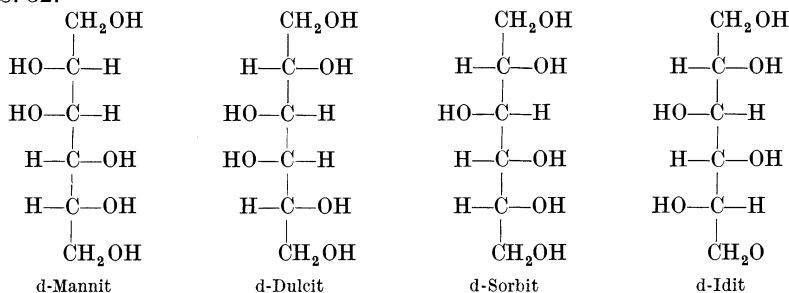


Die  $\gamma$ -Lactone der Saccharinsäuren, die Saccharine, besitzen gutes Krystallisationsvermögen.

Bei der Reduktion der Zucker mit Natriumamalgam entstehen *Polyoxyalkohole*, die im Pflanzenreich teilweise weite Verbreitung besitzen. Diese Zuckeralkohole verbinden sich unter dem Einfluß von starken Säuren mit Benzaldehyd zu Cycloacetalen, die gut krystallisieren und durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder in die Komponenten zerlegt werden können. Sie dienen infolgedessen zur Reinigung, Isolierung und Identifizierung der Zuckeralkohole.

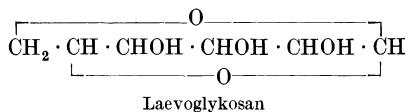
Unter den Zuckeralkoholen ist der d-Mannit der wichtigste; in manchen Pilzen und Blütenpflanzen vermag er den Traubenzucker weitgehend zu ersetzen und wird im übrigen vielfach mit anderen Zuckerarten gemeinsam angetroffen. Ferner entsteht er bei der bakteriellen Reduktion der Fructose durch den *Bacillus manniticus* und andere fadenbildende Bakterien, wodurch sich sein Auftreten in süßen Weinen erklärt.

Von den übrigen Hexiten werden noch d-Sorbit, d-Idit und d-Dulcit häufiger angetroffen. Sorbit steht zur d-Glykose, d-Fructose und d-Sorbose, Idit zur d-Idose und d-Sorbose, Dulcit zur d- und l-Galaktose in genetischer Beziehung. Bezüglich der Oxydation des d-Sorbit zur Sorbose durch das *Bacterium xylinum* vgl. S. 52.



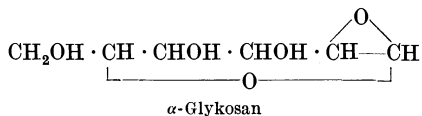
Unter den natürlichen Zuckeralkoholen von größerer Bedeutung erscheint auch ein Tetrhit, der Erythrit, der in Algen frei, in Flechten als Ester der Orsellinsäure vorkommt. Ferner sind ein fünfwertiger Zuckeralkohol (Adonit) und zwei siebenwertige Zuckeralkohole (Perseit und Volemit) als native Pflanzenstoffe bekannt.

Durch Abspaltung von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  gehen die Zucker in ihre *Anhydride* über, die mit den höheren Polysacchariden isomer und daher von Interesse sind. Sie können sehr verschiedene Konstitution besitzen. Ein 1,6-Anhydrid der  $\beta$ -Glykose stellt das schön krystallisierende Laevoglykosan dar, das durch trockene Destillation der Stärke und Cellulose wie auch der  $\beta$ -Glykose im Hochvakuum gewonnen wird. Es ist auch auf synthetischem Wege zugänglich und zeichnet sich durch relative Beständigkeit der 1,6-Sauerstoffbrücke aus.

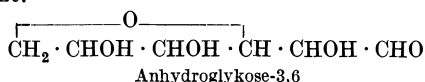


Im allgemeinen führt jedoch das Erhitzen der Zucker im Vakuum zu Anhydriden mit leicht aufspaltbaren Sauerstoffbrücken. Aus  $\alpha$ -Glykose entsteht z. B. das außerordentlich instabile  $\alpha$ -Glykosan, das als 1,2-Anhydrid der Glykose auf-

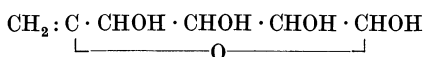
gefaßt wird. Analoge Anhydride sind von den verschiedensten Zuckern bekannt. Sie besitzen alle, wie auch das Lävoglykosan, die Fähigkeit, in der Wärme unter dem katalytischen Einfluß von Zinkchlorid leicht in Polyglykosane überzugehen. So entsteht z. B. aus dem  $\alpha$ -Glykosan beim Erhitzen auf steigende Temperaturen nacheinander ein Di- und ein Tetra-Glykosan, deren Konstitution unbekannt ist.



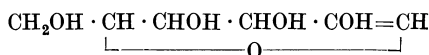
Ein Glykoseanhydrid, in dem der Wasseraustritt zwischen zwei nichtglykosidischen Kohlenstoffatomen erfolgt ist, liegt in der von E. FISCHER und ZACH auf synthetischem Wege bereiteten Anhydroglykose vor, die also noch eine freie Aldehydgruppe besitzt.



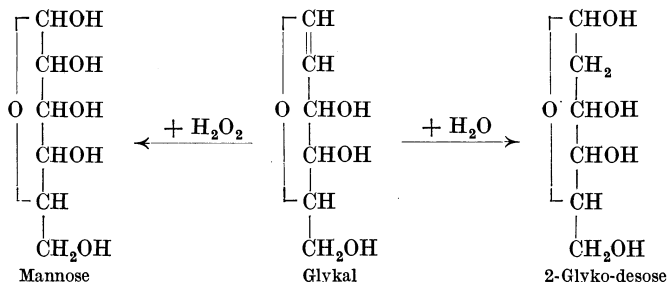
Ungesättigte Zuckeranhydride, sog. Glykose-ene-(5,6) hat B. HELFERICH in neuester Zeit synthetisch gewonnen.



Analogue Glykose-ene, in denen der Wasseraustritt zwischen dem glykosidischen und dem ihm benachbarten C-Atom erfolgt ist, sind von K. MAURER dargestellt worden.



Ein ungesättigtes Reduktionsprodukt des Traubenzuckers stellt hingegen das von E. FISCHER entdeckte Glykal dar, das in Gestalt seines Triacetats durch Behandlung von Acetobromglykose (vgl. S. 44) mit Zink und Eisessig zugänglich ist. Analogue Reduktionsprodukte sind auch von anderen Zuckern bekannt. Die Wasseranlagerung, die unter dem Einfluß verdünnter Säuren vor sich geht, führt zur 2-Desoxyglykose (2-Glyko-desose),



also zu Zuckerderivaten, die auch natürliches Vorkommen besitzen (S. 42). Die Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd führt dagegen in die Hexosereihe zurück; interessanterweise entsteht aus Glykal bei dieser Behandlung Mannose.

Bezüglich der stickstoffhaltigen Zucker vgl. den Abschnitt über Chitin.

#### b) Biologische Umwandlungen der Zucker.

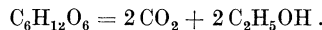
Über die Art und Weise, in der die Verbrennung der Kohlenhydrate zu Kohlensäure und Wasser in den höheren Pflanzen erfolgt, ist bis heute nur wenig Positives bekannt. Um so eingehender ist der intermediäre Kohlenhydratstoff-

wechsel niederer Lebewesen erforscht, für den die alkoholische Vergärung der Zucker durch die verschiedenen Bier- und Weinhefen ein besonders eindrucksvolles Beispiel darstellt. Die Vergärbarkeit durch Hefe ist keine allgemeine Eigentümlichkeit der Zucker; man beobachtet sie in der Monosaccharidreihe nur dort, wo drei oder ein Multiples von drei Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten sind, nicht also bei den natürlich vorkommenden Pentosen und nicht bei den synthetisch zugänglichen Tetrosen, Heptosen und Octosen. Die Saccharide wie Rohrzucker und Maltose sind im allgemeinen erst nach erfolgter Spaltung in Monosaccharide vergärbar; sie wird durch Fermente bewirkt, die in der Hefe selbst enthalten sind.

Die eigentlichen Substrate der Gärung sind die Hexosen; aber auch von diesen sind nur wenige Vertreter, die sog. Cymohexosen, gärfähig. Mit gleicher Geschwindigkeit vergären die drei ineinander umwandelbaren (vgl. S. 32) Hexosen Glykose, Fructose und Mannose. Die Vergärung der Galaktose erfolgt zunächst mit geringerer Geschwindigkeit, kann aber durch Gewöhnung der Heferasen an dieses Substrat auf die Intensität des Zerfalls der drei bestgärenden Monosen gebracht werden. Alle übrigen Hexosen werden durch Hefe nicht vergoren.

Zur Betätigung ihrer Gärwirkung verlangt die Hefe geeignete äußere Bedingungen und die Anwesenheit von Stoffen, die sie zum Aufbau ihrer Zellsubstanz benötigt. Die Zuckerkonzentration darf nicht zu hoch sein und soll 20—30% nicht übersteigen. Das Temperaturoptimum liegt bei 30—37°; oberhalb 50° werden die Hefepilze getötet. Als Nährstoffe müssen Kalium, Calcium und Magnesiumsalze neben phosphorsauren Salzen zur Verfügung stehen, ferner ist die Anwesenheit von Stickstoff in anorganischer (Ammonsulfat) oder organischer Form (Asparagin, Pepton usw.) nötig. Alle diese Nährstoffe sind im sog. Hefewasser vorhanden, einer filtrierte Abkochung von Hefe. Auch Rosinenmost ist für Laboratoriumszwecke sehr geeignet.

Die Vergärung der Hexosen zu Alkohol und Kohlensäure verläuft annähernd nach der Bruttoformel



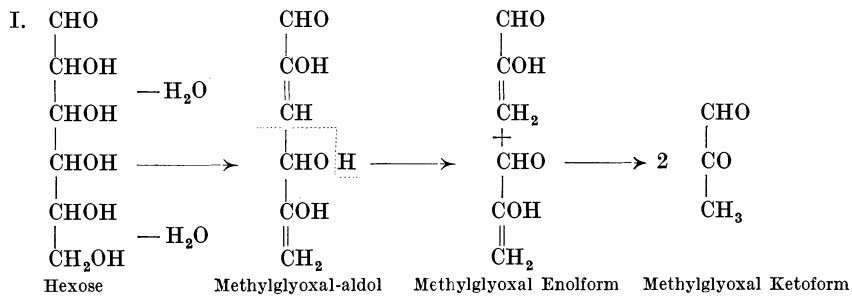
Die Bestimmung der aus einer gärenden Zuckerlösung entweichenden Menge Kohlensäure ermöglicht eine analytische Bestimmung der betreffenden Cymohexose neben anderen unvergärbaren Zuckerarten. Ein geeigneter „Gärapparat“ für diesen Zweck ist von LOHNSTEIN angegeben worden und wird häufig benutzt.

Im Gegensatz zu PASTEUR vermutete schon J. LIEBIG, daß die alkoholische Gärung der Zucker nicht eine Äußerung der Lebenstätigkeit der Hefezelle darstelle, sondern durch ein Ferment bewirkt werde, das auch außerhalb der Hefezelle wirksam sei. Tatsächlich gelang es dann E. BUCHNER durch Zerreiben von Hefezellen mit Sand und Kieselgur und Auspressen der dabei erhaltenen Masse das Gärferment, das er Zymase nannte, vom Zellplasma abzutrennen. Später wurde das zellfreie Gärferment auch in anderen Zubereitungen gewonnen; es tritt z. B. nach LEBEDEV in wäßrige Lösung über, wenn man unter Schonung getrocknete Hefe unter Wasser autolysieren läßt (LEBEDEWScher Hefemacerationssaft). Ferner erweist sich Hefe, die durch Verreiben mit Ätheralkohol oder mit Aceton abgetötet worden ist, als gärwirksam (Dauerhefe).

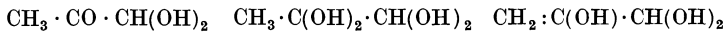
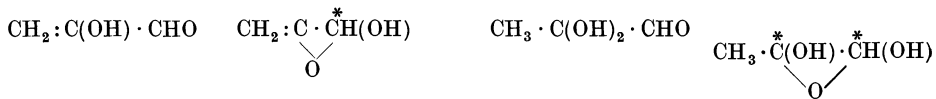
Die Zymase stellt aber kein einheitliches Ferment, sondern ein Fermentgemisch dar. Aus ihm läßt sich zunächst durch Dialyse ein Ferment-Aktivator abtrennen, die sog. Cozymase, die hitzebeständig ist und deshalb auch durch kurzes Aufkochen von Hefe mit Wasser gewonnen werden kann. Der cozymasefreie Rest, die sog. Apozymase, ist für sich allein ebensowenig wie das isolierte Coferment gärtüchtig; durch Vereinigung beider Teilfermente wird jedoch die volle Gärtüchtigkeit der Zymase wiederhergestellt.

Daß der die Gärung repräsentierende Zerfall der Zymohexosen in Alkohol und Kohlensäure komplizierter verläuft, als es die auf S. 49 wiedergegebene Bruttoformel erkennen läßt, erscheint selbstverständlich. Die Gärungsgleichung wird jedoch nicht einmal streng erfüllt, da ein Teil des Zuckers von der Hefe anders verbraucht und stets die Bildung geringer Mengen von Nebenprodukten, wie z. B. Glycerin beobachtet wird. Dies weist ebenfalls daraufhin, daß die geistige Gärung der Zucker über Zwischenstufen verläuft.

Von den verschiedenen Gärungstheorien erscheint die von NEUBERG vertretene heute als experimentell besonders gut begründet und vermag einen großen Teil der Gärungsvorgänge überzeugend zu erklären. Sie nimmt primär Wasserabspaltung aus den Zymohexosen unter Bildung von Methylglyoxal-aldol und gleichzeitig Depolymerisation dieses Aldols zu 2 Mol. Methylglyoxal an.

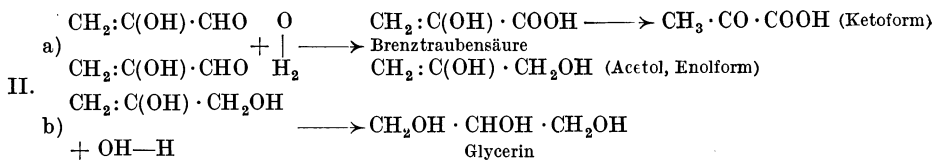


Dieser Ketoaldehyd der 3-Kohlenstoffreihe vermag in vielen tautomeren Formen zu existieren, z. B. in den nachstehend wiedergegebenen Ring- und Hydratformen, von denen einige optisch aktiv sind.

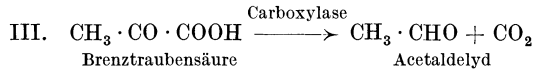


Die Tatsache, daß isoliertes Methylglyoxal durch Hefe nicht direkt vergoren wird, widerspricht also nicht notwendig der Annahme der Entstehung von Methylglyoxal als Zwischenprodukt der Gärung, da sich die folgenden Vorgänge an einer der tautomeren Formen, die bis jetzt noch nicht isoliert sind, vollziehen könnten. Tatsächlich vermochten C. NEUBERG und KOBEL (1) in neuester Zeit mit Hilfe geschwächter Enzympräparate den Zuckerabbau bei der Methylglyoxalstufe festzuhalten.

Die weitere Umwandlung des Methylglyoxals im normalen Gärprozeß besteht in einer Cannizaroreaktion zwischen zwei Molekülen des Ketoaldehyds und Wasser, durch die das eine Molekül zu Brenztraubensäure oxydiert, das andere entsprechend zur Enolform des Acetols reduziert wird, welche letztere dann weiter unter Wasseranlagerung in Glycerin übergeht.

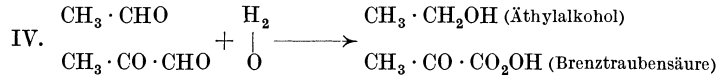


Brenztraubensäure zerfällt nun unter dem Einfluß eines in der Hefe vorhandenen wichtigen Teilfermentes, der Carboxylase, glatt in Kohlensäure und Acetaldehyd



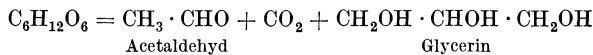
Wir stehen hier am wichtigsten Punkte des NEUBERGSchen Gärungsschemas, da die Vergärung der Brenztraubensäure experimentell dargetan werden kann. In neuester Zeit wurde die Ketosäure als Zwischenprodukt der Gärung auch in Substanz nachgewiesen (NEUBERG und KOBEL [3]).

Aus dem Acetaldehyd entsteht schließlich Alkohol durch eine zweite Cannizaro-Reaktion, an der als Reduktionsmittel diesmal Methylglyoxal teilnimmt, das dabei zu Brenztraubensäure oxydiert wird



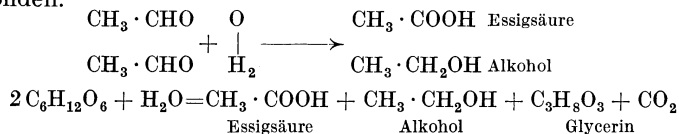
Ist in der Gärlösung erst einmal eine gewisse Menge Acetaldehyd gebildet, so wirkt dieser auf sich neu bildendes Methylglyoxal im Sinne der Formel IV direkt ein, so daß nunmehr die Reaktionsstufe II übersprungen wird. Demgemäß findet man in normalen Gäransätzen Glycerin nur als relativ unbedeutendes Nebenprodukt. Diesen normalen Verlauf der Gärung bezeichnet NEUBERG als die „erste Form der alkoholischen Gärung“.

Verhindert man die zur Alkoholbildung führende Cannizaroreaktion des Acetaldehyds (Formel IV), indem man durch Zusatz von sekundärem Natriumsulfit zur Gärlösung den gebildeten Acetaldehyd in Form seiner Bisulfitverbindung festlegt (abfängt), so kann die Reaktionsstufe II nicht übersprungen werden. Die Folge ist, daß sich in der Gärflüssigkeit jetzt eine dem gebildeten Aldehydbisulfit äquivalente Menge Glycerin bildet. Die Gärungsprodukte sind also jetzt Glycerin, Acetaldehyd und Kohlensäure gemäß der Bruttogleichung



während Alkohol völlig fehlt. Diese sog. „2. Form der alkoholischen Gärung“ ist während des Krieges zur Gewinnung von Glycerin im technischen Maßstab realisiert worden.

Eine „3. Form der alkoholischen Gärung“ läuft ab, wenn die Gärung im schwach alkalischen Milieu bei Anwesenheit von Sulfit durchgeführt wird. Es gelangt dann ein besonderes Teilferment der Hefe zur Wirkung, die Mutase, unter deren Wirkung der sich nach Reaktionsstufe III bildende Acetaldehyd mit sich selbst eine Cannizaroreaktion eingeht, die zur Bildung gleicher Teile Äthylalkohol und Essigsäure führt. Da auch hier die Teilreaktion II nicht übersprungen werden kann, muß sich ebenfalls die nach der Bruttogleichung II äquivalente Menge Glycerin bilden.

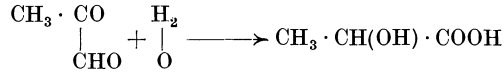


Das NEUBERGSche Gärungsschema vermag alle Endprodukte der Hefegärung, soweit sie ihre Entstehung dem Zuckerzerfall verdanken, in eindeutige Beziehung zueinander zu setzen und sie insbesondere alle vom Methylglyoxal als Primärprodukt der Disproportionierung des Zuckermoleküls abzuleiten. Einige Nebenprodukte der Gärung, wie die Bernsteinsäure und die Fuselöle, haben mit dem eigentlichen Zuckerzerfall nichts zu tun, gehen vielmehr aus den Aminosäuren der Hefe hervor.

Eine der alkoholischen Gärung sehr nahestehende Form der anaeroben Umwandlung der Zucker durch Mikroben ist die Milchsäuregärung. Sie wird durch

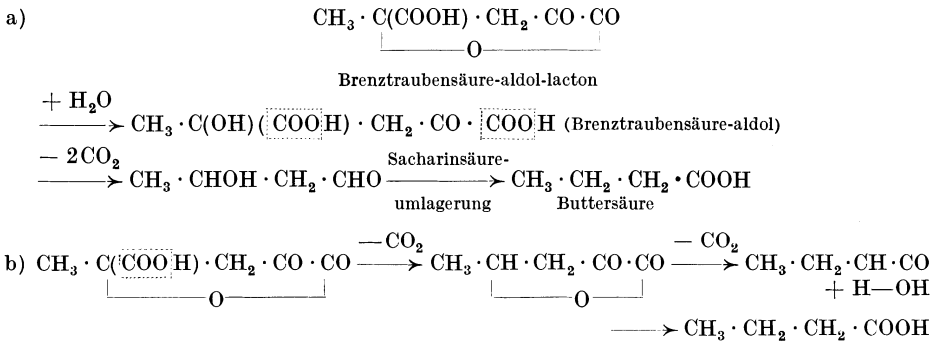


eine große Anzahl Bakterien hervorgerufen, unter denen nur *Bac. Delbrückii* und *Bac. lactis aerogenes* als häufig untersuchte Vertreter genannt seien. Nach C. NEUBERG zerfällt auch bei der Milchsäuregärung das Zuckermolekül primär in zwei Moleküle Methylglyoxal; dieses Zwischenprodukt wird weiterhin jedoch nicht in der von der Alkoholgärung her bekannten Weise abgewandelt, sondern durch eine „innere Cannizaroreaktion“ zur Milchsäure stabilisiert.



Das diese Oxydoreduktion bewirkende Ferment wird Keton-aldehyd-mutase genannt und ist in der Natur weit verbreitet. Auch synthetisch gewonnenes Methylglyoxal wird von ihm glatt in Milchsäure übergeführt. Daß die Milchsäuregärung tatsächlich intermediär über die Stufe des Methylglyoxals läuft, konnte von C. NEUBERG und KOBEL (2) in neuester Zeit experimentell bewiesen werden.

Auch die Buttersäuregärung wird durch das NEUBERGSche Gärungsschema dem Verständnis nähergebracht. Der Hauptteil der nach den Gleichungen I—III auf S. 50 gebildeten Brenztraubensäure wird durch die Buttersäurebakterien unter Aldolpolymerisation in Brenztraubensäure-aldol-lacton übergeführt, aus dem dann unter dem Einfluß einer Carboxylase Kohlensäure abgespalten und nach einem der beiden nachstehenden Schemata, evtl. also unter Saccharinsäureumlagerung, Buttersäure gebildet wird.



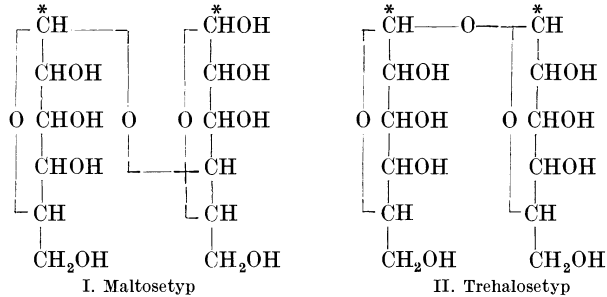
Oxydative Umwandlungen der Zucker bewirken den Essigsäurebakterien verwandte Mikroben. Hierzu gehört das *Bac. xylinum*, das Aldosen in die zugehörigen Aldonsäuren überführt, gleichzeitig aber auch Zuckeralkohole zu Ketosen zu oxydieren vermag. So vermittelt es z. B. die Oxydation von Glycerin zu der Keto-triose Dioxy-aceton, die auf diese Weise am besten gewonnen werden kann. Ferner oxydiert es Sorbit zu einer Sorbose genannten Keto-Hexose und Mannit zu Fructose, während es Polyalkohole, in denen die in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zu einer primären Hydroxylgruppe stehenden Hydroxyle nicht auf derselben Seite der Kohlenstoffkette angeordnet sind, wie z. B. den Dulcitol, unberührt läßt. Glykonsäure wird durch das Bacterium weiter in 2-Keto-glykonsäure übergeführt.

Von weiteren biologisch wichtigen Umsetzungen der Zucker wurde die bakterielle Reduktion der Fructose zu d-Mannit, die sog. Schleimgärung bereits erwähnt. Tieferegehende Umwandlung erleiden die Zucker durch Schimmelpilze. *Aspergillus*arten, wie *Aspergillus niger*, bauen das Zuckermolekül bis zur Oxalsäure ab. Ferner werden Äpfel- und Bernsteinsäure durch Bakterientätigkeit gebildet. *Citromyces*arten lassen als Abbauprodukt Citronensäure entstehen. Zu erwähnen ist ferner noch die ebenfalls durch Schimmelpilze bewirkte Bildung von Fumarsäure aus Zucker.

## c) Zuckerähnliche Polysaccharide.

Durch Vereinigung von zwei oder mehreren Zuckermolekülen unter Austritt von Wasser entstehen die sog. Polysaccharide erster Ordnung, die Di-, Tri- und Tetrasaccharide. Diese Verbindungen tragen den Charakter von Glykosiden, da die Verknüpfung je zweier Monosaccharidreste unter Vermittlung von glykosidischen Kohlenstoffatomen erfolgt. Als Glykoside sind sie durch Säuren und spezifische Fermente in ihre Komponenten, die Monosaccharide, spaltbar, aber Alkali gegenüber beständig. Abgesehen von diesen Besonderheiten gleicht ihr chemisches und physikalisches Verhalten dem der Monosaccharide, so daß hierüber nichts grundsätzlich Neues zu berichten ist.

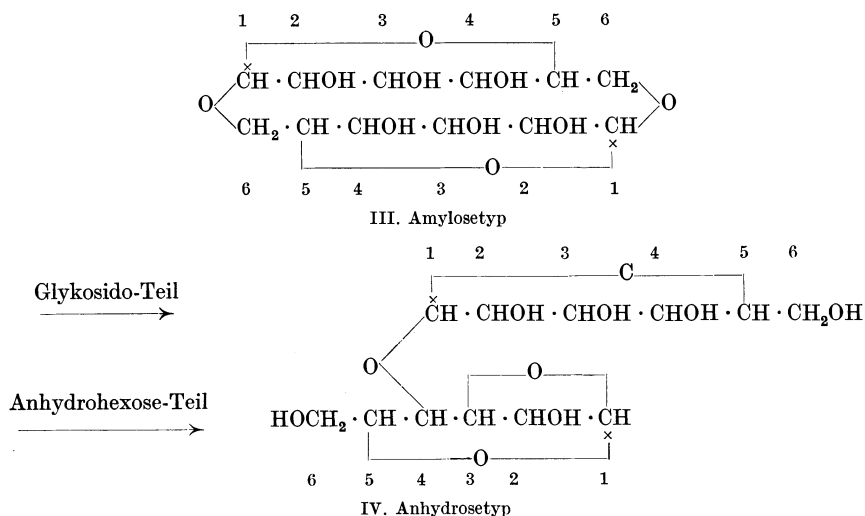
Die Art der Verknüpfung der einzelnen Monosaccharidreste untereinander gestattet die Einteilung der zuckerähnlichen Polysaccharide in zwei Gruppen. In den Disacchariden vom Maltosetyp (Formel I) greift der eine Monosaccharidrest, der sog. Glykosideteil, durch Vermittlung des glykosidischen C-Atoms in eine der nicht glykosidischen Hydroxylgruppen des zweiten Monosaccharidrestes, des Glykoseteils, ein. Diese Verbindungen besitzen also noch eine Aldehydgruppe, vermögen infolgedessen wie die Monosen in zwei stereoisomeren Lactofornen zu existieren, FEHLINGSche Lösung zu reduzieren und mit Phenylhydrazin Hydrazone und Osazone zu bilden. Für die Identifizierung der Biosen und Triosen dieses Typus neben Monosacchariden ist es wichtig, daß ihre Osazone im heißen Wasser löslich sind, somit also von den Monosaccharidosazonen (vgl. S. 35) abgetrennt werden können; beim Erkalten scheiden sich auch die Osazone der Di- und Tri-Saccharide aus ihren wäßrigen Lösungen wieder aus.



In den Di-Sacchariden vom Trehalosetypus (Formel II) sind dagegen beide Monosaccharidreste durch Vermittlung der glykosidischen Gruppen miteinander verbunden. Da freie Aldehydgruppen nicht mehr vorhanden sind, besitzen die Glieder dieses Typus weder Reduktionsvermögen noch die Fähigkeit zur Hydraxon- und Osazonbildung.

Durch Abspaltung von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  gehen die Di- und Tri-Saccharide in ihre Anhydride über, die sich ihrerseits wieder zwei Typen zuordnen lassen: beim sog. Amylosetyp (Formel III) findet die Wasserabspaltung zwischen zwei verschiedenen Monosaccharidresten statt, beim Anhydrosetyp (Formel IV) dagegen innerhalb ein und desselben Monosaccharidrestes. Solche Biosane, Trihexosane usw. spielen in der Chemie der zuckerunähnlichen komplexen Polysaccharide eine Rolle und sollen infolgedessen später besprochen werden.

Die Konstitution der wichtigsten Di- und Tri-Saccharide darf heute als geklärt gelten. Der Konstitutionsbeweis wurde vornehmlich durch Methylierung dieser Verbindungen zu ihren permethylierten Derivaten und nachfolgende Spaltung dieser zu methylierten Monosacchariden bekannter Konstitution geführt. Man vergleiche hierzu das Sammelreferat von LEIBOWITZ (2) und die kürzlich erschienene Monographie von HAWORTH.



Die natürlich vorkommenden Di-, Tri- und Tetrasaccharide sind fast ausschließlich aus Hexoseresten aufgebaut. Von den Hexobiosen führen der *Rohrzucker*, die *Trehalose* und die *Maltose* in Pflanzen eine selbständige Existenz, während der für den tierischen Organismus so wichtige Milchzucker im Pflanzenreich nicht angetroffen wird. Die *Gentiobiose*, das Spaltprodukt des natürlichen Trisaccharids *Gentianose*, ist der Zuckerbestandteil des in bitteren Mandeln enthaltenen Glykosids *Amygdalin*. Von den übrigen Di-Sacchariden besitzen die *Melibiose* und die *Turanose* als Spaltprodukte der natürlichen Tri-Saccharide *Raffinose* und *Melezitose*, vor allem aber die *Cellobiose* als Abbauprodukt der *Cellulose* Interesse. Synthetische Di-Saccharide sind in größerer Anzahl gewonnen worden, interessieren aber in diesem Zusammenhange nicht.

Das Tri-Saccharid *Raffinose* ist als Begleitstoff des Rohrzuckers zu nennen. Seltener sind *Melezitose* und *Gentianose*. Noch unbekannter Konstitution ist das im *Manna* von *Fraxinus Ornus* entdeckte Tri-Saccharid *Manninotriose*, das bei der Hydrolyse in 1 Mol. Glykose und 2 Mol. Galaktose zerfällt, ferner die in dem natürlichen Glykosid *Xanthorhamin* enthaltene *Rhamninose*, an deren Aufbau sich 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galaktose beteiligen.

Ein Tetrasaccharid von weiterer Verbreitung ist die *Stachyose*, die mit der in Lupinensamen enthaltenen *Lupeose* als identisch befunden wurde. Sie liefert bei der Hydrolyse zunächst *Manninotriose* und *Fructose*, aus ersterer sodann *Glykose* und *Galaktose*.

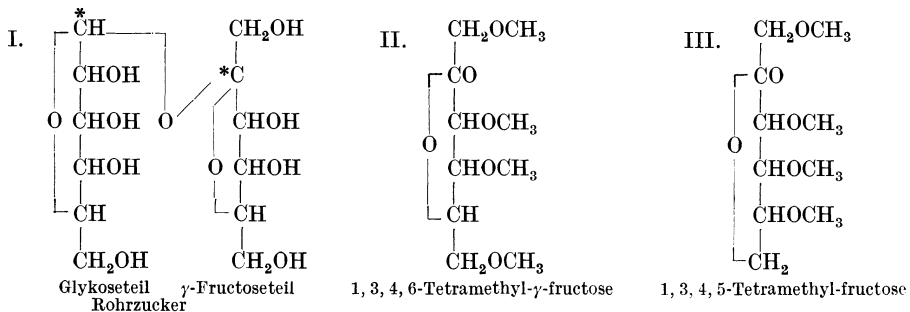
Das zum *Trehalose*typ gehörige, aus *Glykose* und *Fructose* aufgebaute Disaccharid *Rohrzucker* besitzt in Pflanzen nahezu die Verbreitung seiner Komponenten und dürfte fast in allen Pflanzenteilen anzutreffen sein. Vielfach übt es die Funktionen eines Reservekohlenhydrats aus, vor allem in seinen Ablagerungen in der Zuckerrübe und im Zuckerrohr, aus denen es bekanntlich technisch gewonnen wird. Umgekehrt wird seine Bildung aber auch häufig bei der Mobilisierung anderer Reservekohlenhydrate beobachtet, und zwar auch solcher, die keine *Fructose*komponenten enthalten; so bildet sich *Rohrzucker* intermediär bei der Umwandlung der *Stärke* in reifenden Früchten, z. B. in der *Banane*, ferner ebenfalls aus *Stärke* beim Süßwerden der *Kartoffel* unter dem Einfluß von *Frost*.

Säuren oder Fermente spalten den *Rohrzucker* leicht in ein Gemisch gleicher Teile *d-Glykose* und *d-Fructose*. Dieser Vorgang ist gekennzeichnet durch eine Umwandlung des ursprünglich positiven Drehungssinnes des *Rohrzuckers* in eine

Linksdrehung, da die Fructose stärker nach links dreht als die Glykose nach rechts (vgl. S. 32). Dieser Inversion der Drehung verdankt das Gemisch gleicher Teile Glykose und Fructose seine Bezeichnung als Invertzucker. Es wird in Pflanzen ungemein häufig angetroffen, da überall Rohrzucker spaltende Fermente zur Verfügung stehen und liegt bekanntlich auch im Bienenhonig vor.

Auf die charakteristische Drehungsänderung von rechts nach links bei der fermentativen Hydrolyse des Rohrzuckers gründet sich die zumeist benutzte Methode zum Nachweis dieses Disaccharides in Pflanzenteilen. Sie ist von *BOURQUELOT* angegeben und in ihrer Technik mit der bereits erwähnten biochemischen Methode zum Nachweis von Glykosiden des gleichen Forschers identisch (vgl. S. 40). An Stelle des Ferments Emulsin verwendet man das spezifische Ferment der Rohrzuckerhydrolyse, das Invertin, das in Hefe enthalten ist und aus abgetöteter frischer Bäckerhefe durch Extraktion mit Wasser gewonnen werden kann, wenn man es nicht vorziehen will, käufliche Präparate zu verwenden. Schlägt die Drehung eines wäßrigen Pflanzenauszugs beim Versetzen mit Invertin von rechts nach links um, so ist auf die Anwesenheit von Rohrzucker zu vermuten, dessen Menge gleichzeitig aus dem Betrag der Drehungsänderung oder aus dem Reduktionsvermögen der invertierten Lösung abgeleitet werden kann.

Rohrzucker selbst reduziert *FEHLING*sche Lösungen nicht, gehört also dem Trehaloseotyp der Disaccharide zu. Trotz dieser Erkenntnis hat die restlose Aufklärung der Konstitution des Rohrzuckers jahrelang die größten Schwierigkeiten bereitet. Dies hängt, wie man jetzt weiß, damit zusammen, daß der Lactoring des Fructosesteiles in seiner Lage von dem der normalen Fructose verschieden ist. Rohrzucker ist durch Säuren außerordentlich leicht spaltbar — etwa 1000mal schneller als andere Saccharide — und erinnert in diesem Verhalten an das sog.  $\gamma$ -Methylglykosid (vgl. S. 40); infolgedessen vermutete schon *E. FISCHER*  $\gamma$ -Struktur der Fructosehälfte. Über die genaue Lage der Sauerstoffringe in der normalen Fructose und im Fructosesteil des Rohrzuckers brachten aber erst spätere Arbeiten von *HAWORTH* und Mitarbeiter Aufklärung. Diese führten den Rohrzucker mittels Dimethylsulfat-Natronlauge in sein Octamethylderivat über und spalteten dieses mit Säuren in die bekannte amylenoxydische 2, 3, 4, 6-Tetramethyl-glykose (vgl. S. 43) und eine Tetramethyl- $\gamma$ -fructose (Formel II), deren Sauerstoffring später als butylenoxydisch, also von C2 nach C5 gehend, erkannt wurde. Andererseits ließ sich durch Methylierung der freien normalen Fructose eine in ihren Eigenschaften von der vorigen verschiedene Tetramethyl-fructose (Formel III) erhalten, für die der amylenoxydische Sauerstoffring der normalen Zuckerderivate festgelegt werden konnte. Bezüglich der Einzelheiten dieser Konstitutionsbeweise muß auf die erwähnten Zusammenfassungen verwiesen werden. Die Konstitution des Rohrzuckers ergibt sich aus ihnen als die eines Glykosido-1,5- $\gamma$ -fructosids 2,5 der Formel I.

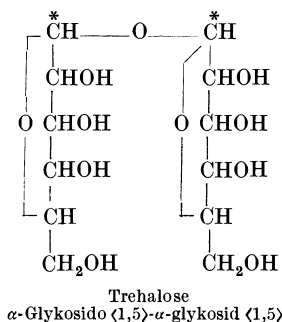


Unklarheit herrscht zur Zeit noch über die Frage, ob in diesem Disaccharid die beiden Monosereste in ihren  $\alpha$ - oder in ihren  $\beta$ -Formen vorliegen. Eine sichere Entscheidung unter den vier Konfigurationsmöglichkeiten



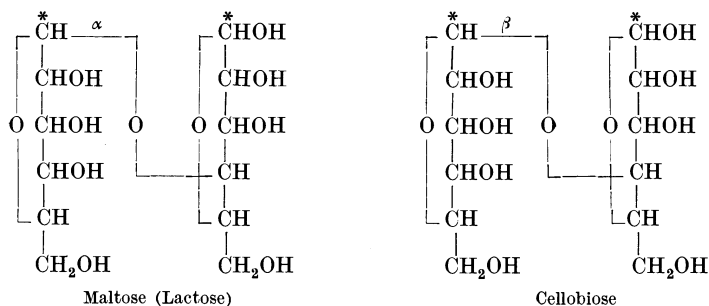
hat sich bisher nicht treffen lassen.

Die *Trehalose* kommt in größerer Menge in der Trehalamanna vor, dem Kokon eines in Persien beheimateten Rüsselkäfers. Sie besitzt sonst nur bei den Pilzen größere Verbreitung, spielt aber im Stoffwechsel dieser Organismen eine bedeutende Rolle. Der Zucker stellt eine rechtsdrehende nicht reduzierende Hexobiase dar, die durch Säuren oder Fermente in zwei Moleküle d-Glykose gespalten wird. Infolgedessen kommt ihm die nachstehende Formel eines Glykosido-glykosids zu, in der  $\alpha$ -Konfiguration in beiden Glykoseteilen als wahrscheinlich anzunehmen ist.



Die Trehalose läßt sich aus Pflanzenteilen, am besten aus Trehalamanna, durch Extraktion mit siedendem 90proz. Alkohol isolieren und zeichnet sich durch ein besonderes Krystallisationsvermögen aus. In lebenden Pilzen verfällt sie sehr schnell einer Umwandlung in d-Mannit, weshalb man frische Pflanzenteile, in denen das Disaccharid bestimmt werden soll, möglichst bald durch Behandlung mit kochendem Wasser oder mit Chloroform abtöten muß.

Als Endprodukt der fermentativen Stärkehydrolyse ist die Aldobiase *Maltose* von großer Wichtigkeit; sie wird auch hier und da in freier Form in Pflanzen angetroffen, z. B. in der Sojabohne und in den Blättern von *Tropäolum* (CZAPEK). Die Geschichte der Erforschung ihrer Konstitution ist widerspruchsvoll. Die Sicherstellung der experimentellen Befunde führte schließlich zur Aufstellung der nachstehenden Formel, in der die Maltose als eine 4- $\alpha$ -Glykosido-(1,5)-glykose (1,5) dargestellt ist.

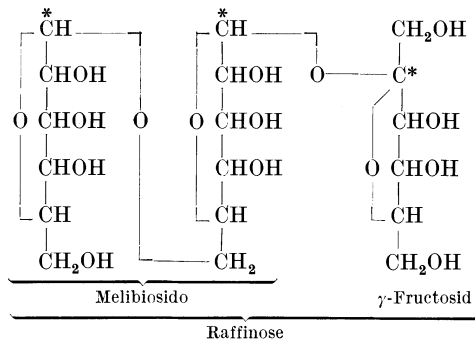


Die gleiche Formel kommt übrigens dem Milchzucker (Lactose) zu, nur daß hier der Glykosidoteil nicht durch Glykose, sondern durch Galaktose von  $\beta$ -Konfiguration repräsentiert wird.

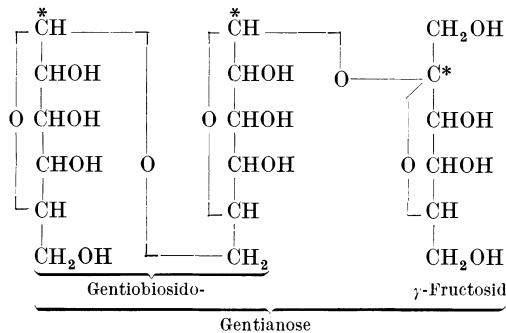
Die beim acetylytischen Abbau der Cellulose entstehende *Cellobiose* ist der Maltose insofern verwandt, als auch ihr die vorstehende Formel einer 4-Glykosidoglykose zukommt, in der aber der Glykosidoteil in seiner  $\beta$ -Form enthalten ist.

Das aus Glykose, Fructose und Galaktose aufgebaute Trisaccharid *Raffinose* gehört zu den verbreiteteren zusammengesetzten Zuckern. Da es unter anderen in der Zuckerrübe enthalten ist, erklärt sich sein Auftreten in der Rübenzucker-melasse. Daneben wird es aber in dem Samen der Baumwollpflanze angetroffen und daraus leicht in größerer Menge gewonnen. Es liefert die Farbreaktionen der Fructose und die Schleimsäurereaktion der Galaktose und kann von Rohrzucker auf Grund seiner leichteren Löslichkeit in Methylalkohol abgetrennt werden.

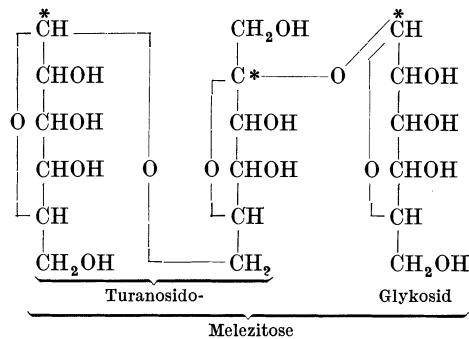
Hydrolyse mit schwachen Säuren zerlegt Raffinose in Fructose und ein reduzierendes Disaccharid Melibiose. Im gleichen Sinne spaltet Oberhefe, während Unterhefe die Melibiose weiter in Galaktose und Glykose zerlegt und vergärt. Anders wirkt Emulsin, das aus Raffinose Galaktose abspaltet und Rohrzucker hinterläßt. Da die Melibiose in neuester Zeit als eine  $\alpha$ -6-Galaktosido-glykose erkannt werden konnte, muß der Raffinose nachstehende Formel zugeschrieben werden.



Aus der Wurzel von *Gentiana lutea* läßt sich ein Gentianose genanntes nicht-reduzierendes Trisaccharid gewinnen, das aus 2 Mol. Glykose und 1 Mol. Fructose aufgebaut ist. Es wird durch partielle Säurehydrolyse in Fructose und das reduzierende Disaccharid Gentiobiose zerlegt. Die Gentiobiose besitzt die Konstitution einer 6- $\beta$ -Glykosido-glykose, während der Gentianose die Formel eines Gentiobiosido-fructosids zukommt.



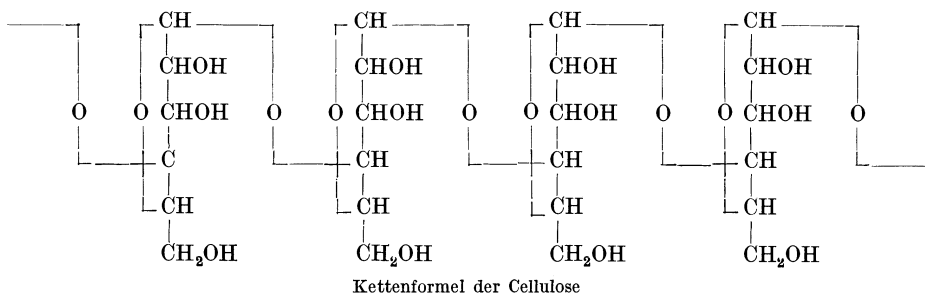
Melezitose ist ein in gewissen pathologischen Pflanzensekretten vorkommendes Trisaccharid, dessen partielle Hydrolyse neben Glykose die Ketobiose Turanose liefert. Für letztere ist die Formel einer 6-Glykosido- $\gamma$ -fructose sichergestellt, aus der durch Einfügung eines Glykosidorestes die Formel der Melezitose entsteht.



#### d) Zuckerunähnliche Polysaccharide.

Von den bisher behandelten einfachen und zusammengesetzten Zuckern sind die hauptsächlichsten Gerüst- und Reservestoffe der Pflanzen, die eigentlichen Polysaccharide, in ihrem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten fundamental verschieden. Ihrer Elementarzusammensetzung nach erscheinen sie als Anhydride der einfachen Zucker, als Hexosane  $C_6H_{10}O_5$  wie die Stärke und die Cellulose, oder als Pentosane  $C_5H_8O_4$ , wie manche Hemicellulosen oder als Anhydride von Uronsäuren wie das Pektin. Dem entspricht, daß sie durch Säuren oder Fermente unter Wasseranlagerung in einfache Zucker gespalten werden. Zum Unterschied von Zuckeranhydriden zeigen aber diese Verbindungen gegenüber Lösungsmitteln ein kompliziertes, von Quellungserscheinungen beherrschtes Verhalten. Ferner mangelt ihnen weitgehend die Fähigkeit, sich in makrokristallinen Formen abzuscheiden; auch besitzen sie keinen definierten Schmelzpunkt und sie lassen sich weder als solche noch in Form von Derivaten unzersetzt destillieren. Ihre Lösungen tragen Kolloidcharakter; man findet also bei Molekulargewichtsbestimmungen nach osmotischen Methoden zumeist außerordentlich hohe Molekulargewichtswerte und ist dadurch veranlaßt worden, die zuckerunähnlichen Polysaccharide als hochmolekular anzusehen.

Nähere Aufklärung über die eigentliche Natur dieses hochmolekularen Zustandes zu erlangen, bildet das Ziel der Bemühungen der heutigen Polysaccharidforschung. Lange Zeit hindurch dachte man sich das Aufbauprinzip der komplexen Polysaccharide als nicht wesentlich verschieden von dem der zuckerähnlichen Polysaccharide, die in diesem Zusammenhang vielleicht besser als Oligosaccharide zu bezeichnen sind. In der Stärke und Cellulose z. B. sollten Glykose-



reste in großer Zahl durch glykosidische Bindungen derselben Art, wie sie in der Maltose und Cellobiose vorliegen, untereinander verbunden sein und so kettenförmige Moleküle aufbauen, deren außerordentliche Länge die besonderen Eigenschaften dieser Substanzen verständlich machen. Diese Auffassung haben sich

auch in neuerer Zeit verschiedene Forscher, gestützt auf neues und wichtiges experimentelles Material, wieder zu eigen gemacht.

Eine andere Betrachtungsweise des Problems wurde möglich im Anschluß an Beobachtungen, die man an einer Serie von Abbauprodukten der Stärke gemacht hatte. Dieses Polysaccharid wird durch einen Rottebacillus, *Bac. macerans*, in eigentümlicher Weise zu Dextrinen abgebaut, die sich durch ein vorzügliches Krystallisationsvermögen auszeichnen. Sie werden mit dem Sammelnamen *Polyamylosen* bezeichnet, sind alle aus Glykoseresten aufgebaut, besitzen aber verschiedene Molekulargröße.

Durch direkte Einwirkung des *Bac. macerans* auf Stärke bilden sich drei Vertreter dieser Körperklasse, neben einer „Schlamm“ genannten schön krystallisierten Verbindung hauptsächlich ein in Wasser leicht lösliches  $\alpha$ -Dextrin und ein schwerlösliches  $\beta$ -Dextrin. Alle drei Verbindungen liefern mit Jod gefärbte Additionsverbindungen, und zwar der Schlamm und das  $\alpha$ -Dextrin blaue, das  $\beta$ -Dextrin braune. Bei Versuchen, den Schlamm und das  $\alpha$ -Dextrin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink zu acetylieren, erhält man nun statt der erwarteten Acetylprodukte das Acetat eines neuen krystallisierenden Dextrins, das durch Verseifen in freier Form erhalten werden kann. Es liefert ebenso wie seine beiden Mutterprodukte grüngefärbte Jodadditionsprodukte. Die direkte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Wasser läßt das neue Dextrin als ein Disaccharid anhydrid der Formel  $(C_{12}H_{20}O_{10})$  erkennen, die gleiche Methode liefert für das  $\alpha$ -Dextrin die doppelte Molekulargröße  $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ , während der im Wasser unlösliche Schlamm auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen seines mit Essigsäureanhydrid und Pyridin gewinnbaren Acetates die Molekulargröße  $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$  zu besitzen scheint. Diese drei Verbindungen, die als Di-amylose, Tetra-amylose und  $\alpha$ -Hexa-amylose unterschieden werden, sind Glieder einer polymeren Reihe und einer wechselseitigen Umwandlung ineinander fähig. So entsteht die Di-amylose nicht nur aus der Tetra- und der  $\alpha$ -Hexa-amylose durch Depolymerisation während der Behandlung mit Essigsäureanhydrid-Chlorzink, sondern bildet beim Stehen seiner wäßrigen Lösung spontan  $\alpha$ -Hexa-amylose zurück.

Das obenerwähnte  $\beta$ -Dextrin gehört einer anderen Polymerisationsreihe an, die sich von einem Trisaccharid  $(C_{18}H_{30}O_{15})$ , der sog. Tri-amylose, als Anfangsglied ableitet und durch die braune Farbe ihrer Jod-Additionsprodukte charakterisieren läßt. Das  $\beta$ -Dextrin muß als das dimere Glied dieser Reihe  $(C_{18}H_{30}O_{15})_2$ , also als  $\beta$ -Hexa-amylose bezeichnet werden.

Die Depolymerisation der  $\alpha$ -Hexa- und der Tetra-amylose zur Di-amylose stellt offenbar keine Verkleinerung der ursprünglichen Moleküle unter Lösung von glykosidischen Bindungen zwischen Glykosebausteinen dar; die Leichtigkeit, mit der diese Depolymerisation erfolgt und mit der sich die Di-amylose zur  $\alpha$ -Hexa-amylose repolymerisiert, würde mit einer solchen Auffassung wohl nicht zu vereinbaren sein. Es ist daher anzunehmen, daß die Polymerisation der niederen zu den höheren Gliedern der Polyamylosenreihen durch eine Art übermolekularen Ausgleichs von Restvalenzen der niederen Glieder zustande kommt. Das Vorliegen überschüssiger Affinitätskräfte ergibt sich ja aus dem Jod- und Brom-Bindungsvermögen dieser Körper und wird neuerdings bestätigt durch die Beobachtung von krystallisierten Jodmethyl-Additionsprodukten. Der Ausgleich dieser Kräfte führt also zu Verbindungen mit höherem Molekulargewicht, die aber bei der schwachen Natur der sie zusammenhaltenden Molekularvalenzkräfte leicht wieder in ihre Strukturelemente zurückverwandelt werden können.

Angesichts der Durchsichtigkeit dieser Verhältnisse bei den Polyamylosen wurde dafür eingetreten, das Problem der Konstitution der zuckerunähnlichen



Polysaccharide unter ähnlichen Gesichtspunkten zu diskutieren. Die polymere Natur dieser Verbindungen wäre danach nicht im Sinne einer durch Hauptvalenzen vermittelten Verknüpfung von Zuckerbausteinen zu langen Ketten zu deuten, sondern durch übermolekularen Ausgleich von Restvalenzen eines relativ niedrigmolekularen Rundkörpers. Da man unter Polymerisation vielfach die erstgenannte Form der Molekülvergrößerung zu verstehen pflegt, ist in unserem Zusammenhang vielleicht besser von einer Aggregation der Grundkörper, Elementar-einheiten oder Strukturmolekeln zu den komplexen Polysacchariden zu reden. Diese Theorie erfordert, daß durch geeignete Behandlung die übermolekulare Ordnung der Assoziationskräfte in den Polysacchariden wieder gelöst werden kann unter Freisetzung der labilen Grundkörper, wie dies bei den Polyamylosen ja tatsächlich der Fall ist. Der Grund für die Ausstattung der Strukturelemente mit assoziationsfähigen Valenzkräften ist in der chemischen Konstitution der Strukturelemente zu suchen, deren Erforschung damit die vornehmste Aufgabe der Polysaccharidchemie bilden würde.

## 2. Stärke.

M. SAMEC hat der Kolloidchemie und der Chemie der Stärke eine eigene Monographie gewidmet. Ferner sei verwiesen auf die große Bibliographie der Stärke von R. P. WALTON, die durch Sonderkapitel aus der Feder der maßgebendsten Stärkeforscher zu einem Überblick über die gesamte Stärkechemie ergänzt ist.

Die Stärke stellt das verbreitetste Reserve-Kohlenhydrat der Pflanzen und gleichzeitig das erste sichtbare Produkt der Assimilation des Kohlenstoffs dar. Sie taucht in grünen Laubblättern unmittelbar nach der Belichtung in den Chlorophyllkörnern des Assimilationsparenchyms in Form von körnigen Einschüssen auf und kann leicht durch Jod nachgewiesen werden. Die tagsüber gebildete Stärke wird dauernd, vor allem aber während der Nacht aus den Chloroplasten entleert und in Form von Zucker den Stellen des direkten Verbrauchs und den Reservemagazinen der Pflanzen zugeführt, woselbst in den Amyloplasten sekundär von neuem Stärke gebildet wird. Bei diesem Transport scheidet sich Stärke häufig schon unterwegs ab, so im Mark und in den Leitscheiden der Blätter.

Die Reservestärke wird in den Amyloplasten in Form geschichteter Körner abgelagert, deren Form bei den Stärkesorten der verschiedenen Pflanzen stark wechselt, für eine Stärkevarietät bestimmter Herkunft aber charakteristisch ist. Unter dem Polarisationsmikroskop erweisen sich diese Stärkekörner als doppelbrechend; bei Kreuzstellung der beiden Nicols erscheint in jedem Korn ein schwarzes orthogonales Kreuz, dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen in den Nicols zusammenfallen. Dieses Phänomen ist schon von NÄGELI und später von A. MEYER im Sinne einer mikrokristallinen Struktur der Stärke gedeutet worden. Die Entdeckung eines Röntgendiagramms der Stärke durch R. O. HERZOG und JANCKE lieferte den endgültigen Beweis für die Kristallstruktur der Stärkekörner. Nach den neueren Untersuchungen besitzen die Stärkesorten der verschiedensten Herkunft Röntgendiagramme, die entweder mit dem der Kartoffel- oder dem der Reisstärke identisch sind (St. v. NÁRAY-SZABÓ).

In warmem Wasser quellen die Stärkekörner auf, platzen und bilden dann mit dem Quellungsmittel einen Kleister. Die Verkleisterungstemperatur ist für die einzelnen Stärkesorten verschieden; sie kann nach mehreren Methoden ermittelt werden, z. B. durch Bestimmung der Temperatur, bei der in einer langsam erwärmten wäßrigen Stärkesuspension ein plötzliches Ansteigen der Viscosität zu beobachten ist (Wo. OSTWALD); M. SAMEC empfiehlt in einer langsam zu erwärmenden Stärkesuspension mittels einer Linse das Bild einer Glühfadenlampe zu entwerfen und die Temperatur zu bestimmen, bei der das Bild anfängt ver-

schwommen zu werden. Die Verkleisterungstemperatur der Kartoffelstärke wurde nach beiden Methoden zu 58—59° gefunden.

Die Gegenwart von Salzen setzt in gewissen Konzentrationsgebieten die Verkleisterungstemperatur mehr oder weniger stark herab. Maßgebend für das quellungsfördernde Verhalten der Salze sind die Anionen, deren Wirkung im Sinne der HOFMEISTERSCHEN Reihe: Sulfat-Oxalat-Tartrat-Acetat-Chlorid-Carbonat-Nitrat-Bromid-Jodid-Rhodanid ansteigt. Mit Kaliumrhodanid und Lithiumchlorid läßt sich eine Verkleisterung bereits bei Zimmertemperatur erreichen. Auch Säuren können in bestimmten Konzentrationsgebieten quellungsfördernd wirken. Besonders wirksam aber sind Alkalien, die ebenfalls schon bei Zimmertemperatur die Verkleisterung herbeizuführen vermögen.

Die Lösung der Stärke in konzentrierter Salzsäure zeigt einen spezifischen Drehwert von  $[\alpha]_D = +202^\circ$ . Nach LINTNER kann man unter Zugrundelegung dieses Drehwerts die Stärke polarimetrisch bestimmen. Andere Stärkebestimmungsmethoden basieren auf der Eigenschaft des Polysaccharids, mit Jod in Jodkaliumlösungen eine blaue Färbung und bei Gegenwart von Calciumchlorid eine Jodfällung zu liefern, mit deren Hilfe die Stärke aus ihren Lösungen quantitativ abgeschieden werden kann.

Der Stärkekleister stellt ein zähflüssiges inhomogenes System dar, das durch Sedimentation, Filtration oder Zentrifugieren in eine Gallerte und ein Sol geschieden werden kann. Erhitzt man den Kleister unter Druck auf Temperaturen von über 120°, so geht er in eine homogene kolloide Lösung über. Hierbei erfährt die Stärkesubstanz jedoch gewisse Änderungen, die zur Folge haben, daß die physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen mit den Versuchsbedingungen stark variieren; so läßt sich für das optische Drehungsvermögen derartiger Stärkelösungen kaum eine eindeutige Angabe machen. Die von den verschiedenen Forschern mitgeteilten Werte schwanken zumeist zwischen 180 und 202°.

Unter „löslicher Stärke“ versteht man Stärkepräparate, die mit Wasser bereits unterhalb der Siedetemperatur und ohne intermediäre Bildung eines Kleisters stabile Lösungen bilden. Sie stellen bereits Abbauprodukte der nativen Stärke dar, die dieser aber noch sehr nahestehen. Derartige Präparate erhält man z. B. nach LINTNER durch Behandeln von Kartoffelstärke mit 7,5proz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur während 7 Tage, nachfolgendes Auswaschen und Trocknen an der Luft, oder nach WOLF und FERNBACH durch kurze Behandlung roher Stärke mit sehr verdünnten Säuren, Auswaschen und 1½stündiges Trocknen bei 100—110°. Von weiteren löslichen Stärkepräparaten, die in großer Zahl bekannt sind, sei noch die ZULKOWSKI-Stärke erwähnt, die durch Erhitzen von Stärke in Glycerin auf 190° entsteht. Eine eingehendere Besprechung der löslichen Stärkesorten findet man in der Monographie von M. SAMEC.

Die Mobilisierung der Stärke in der Pflanze erfolgt durch Vermittlung von Fermenten, die das Polysaccharid zunächst lösen und dann zu Zuckern abbauen. Mit einem älteren und heute noch von der fremdsprachigen Literatur bevorzugten Namen werden die stärkespaltenden Fermente als „Diastasen“ bezeichnet, während die wissenschaftliche Nomenklatur heute lieber den Ausdruck „Amylasen“ verwendet. Diastatische Fermente finden sich besonders reichlich in Pflanzenteilen, die im Begriffe stehen, das in ihnen aufgespeicherte Reservekohlenhydrat zu verbrauchen, z. B. in keimendem Samen.

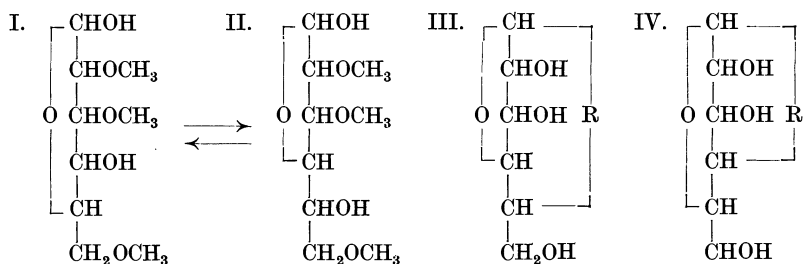
In der Diastase der keimenden Gerste besitzen wir den wichtigsten Vertreter der pflanzlichen *amylolytischen* Enzyme, dient sie doch in der Gärungsindustrie im größten Maßstab zur Überführung der durch Hefe direkt nicht vergärbaren Stärke in gärfähige Maltose. Gekeimte Gerste wird als Malz bezeichnet. Malz-amylase kommt für wissenschaftliche Zwecke zumeist in Gestalt von wäßrigen

Malzauszügen zur Anwendung. Sie besitzt ein bei 50—55° liegendes Temperatur-optimum der Wirksamkeit und verlangt außerdem zur Entfaltung ihrer Wirkung saure Reaktion der Lösung, entsprechend einem  $p_H$  von etwa 4,5.

Außer dem genannten und anderen pflanzlichen kennt man auch tierische Amylasen, z. B. die stärkespaltenden Fermente des Speichels und des Saftes der Bauchspeicheldrüse. Die optimale Acidität liegt für beide Amylasen mit  $p_H$  6,7—7 näher am Neutralpunkt als für die Malzdiastase. Ferner ist ein von *Aspergillus orycae*, einem exotischen Pilz, erzeugtes amylolytisches Ferment von Wichtigkeit, das neben vielen anderen Fermenten in der sog. *Takadiastase* vorkommt.

Unter normalen Bedingungen bildet das Disaccharid *Maltose* das Endprodukt der fermentativen Stärkehydrolyse. Der Maltosebildung geht die Entstehung einer großen Anzahl schlecht charakterisierter Stärkeabbauprodukte, der sog. Dextrine, voraus, auf die hier im einzelnen nicht näher eingegangen werden kann. Sie besitzen zum Teil noch die Fähigkeit, sich mit Jod blau oder rot zu färben und zeigen alkalischer Kupferlösung gegenüber ein mehr oder minder starkes Reduktionsvermögen. SAMEC klassifiziert die primären, noch nicht reduzierenden Abbauprodukte als Amylosen, die reduzierenden als Dextrine und er unterscheidet innerhalb dieser Gruppen zwischen Amylo-, Erythro- und Achroosubstanzen, je nachdem, ob sie mit Jod eine blaue, eine rote oder gar keine Färbung liefern. Verfolgt man die Zunahme der Reduktionskraft eines mit Malzauszug versetzten Stärkekleisters, so wird nach Bildung von etwa 75 % Maltose eine ausgesprochene Hemmung der Stärkespaltung beobachtet, die von da ab nur noch mit stark verminderter Geschwindigkeit weitergeht. Neben der Maltose liegt in diesem Stadium ein als „*Grenz-dextrin*“ bezeichnetes Stärkeabbauprodukt vor. H. PRINGSHEIM und W. FUCHS konnten zeigen, daß die Bildung des Grenz-dextrins auf eine Armut des in der Malzdiastase vorliegenden komplizierten Fermentsystems an einem Aktivator zurückzuführen ist, der in autolyzierter Bäckerhefe reichlich vorkommt und sich auch bei der proteolytischen Verdauung von Proteinen bildet. Eine restlose Verzuckerung von Stärke zu Maltose kann man daher erzwingen, wenn man zu dem mit Malzauszug zu spaltenden Stärkekleister unter Toluol autolyalisierte Bäckerhefe zusetzt.

Durch heiße Mineralsäuren wird die Stärke in Traubenzucker gespalten; sie wäre somit gemäß ihrer Bruttoformel  $C_6H_{10}O_5$  als polymeres Glykoseanhydrid aufzufassen. Die Konstitution dieses Glykosans wurde mit Hilfe der Methylierungsmethode zu klären versucht, wobei man zunächst mit der Schwierigkeit zu kämpfen hatte, daß die Stärke und ihre Abbauprodukte sich schwierig methylieren lassen. Die Bildung einer Trimethylstärke konnte schließlich erzwungen werden (IRVINE, HAWORTH), doch lieferte diese bei der nachfolgenden Spaltung mit Säuren das gleiche Produkt, das auch bei der Spaltung der permethylierten Cellulose entsteht, nämlich 2, 3, 6-Trimethyl-glykose. Daß zwei so verschiedene



Polysaccharide wie Stärke und Cellulose bei der Methylierung und Spaltung ein und dasselbe Abbauprodukt liefern, wird durch die Tatsache verständlich, daß

die 2, 3, 6-Tri-methyl-glykose in den beiden ringisomeren Formen I und II zu existieren vermag, demzufolge aus polymeren Verbindungen des Typus III und IV entstehen kann.

Schon frühzeitig führte übrigens das nähere Studium des Verhaltens der Stärke bei der Verkleisterung, der fermentativen Spaltung und der Bildung der Jodstärke zu der Überzeugung, daß das Polysaccharid uneinheitlich und aus mindestens zwei Komponenten aufgebaut ist. Man unterscheidet heute nach MAQUENNE zwischen einer Inhaltssubstanz der Stärkekörner, der Amylose, und einer Hüllsubstanz, dem Amylopektin. Die Amylose geht bei der Verkleisterung der Stärke in Lösung, wird durch Fermente leicht angegriffen und liefert mit Jod eine rein blaue Farbe, das Amylopektin hingegen bildet die grobdisperse Phase des Stärkekleisters und verleiht diesem die charakteristische Zähigkeit; es ist gegen Fermente resistenter und färbt sich mit Jod violettblau bis rot. Die geplatzen leeren Amylopektinhüllen der Stärkekörner lassen sich nach GATIN-GRUZEWSKA mikroskopisch gut beobachten, wenn man Stärkekörner durch Alkali zum Platzen und durch Neutralisieren mit Essigsäure zum Sedimentieren bringt.

Ein augenfälliger chemischer Unterschied zwischen den beiden Stärkekomponenten liegt darin, daß die Amylose leicht aschefrei erhalten werden kann, während im Amylopektin geringe Mengen Phosphorsäure (bis zu 0,2%) fest mit der organischen Substanz verbunden sind. Nach SAMEC handelt es sich bei dem Amylopektin um einen Polysaccharidphosphorsäureester, in dem zwei der drei Hydroxylgruppen der Phosphorsäure noch frei, also zur Salzbildung befähigt sind. Während nämlich alle übrigen Aschebestandteile aus der Stärke durch Auswaschen mit verdünnten kalten Säuren leicht entfernt werden können, ist die Phosphorsäure resistent und spaltet sich erst bei energischen Eingriffen, z. B. beim Erhitzen unter Druck, nach und nach ab. Das elektrochemische Verhalten des Amylopektins, die Leitfähigkeit und Wasserstoffionenkonzentration seiner unter Druck bereiteten Lösungen, deren Verhalten bei der potentiometrischen und konduktometrischen Titration, ferner ihre Viscosität unter dem Einfluß alkalischer und saurer Zusätze steht mit einer Auffassung des Amylopektins als einer zweibasischen Estersäure in bestem Einklang. In den verschiedenen Stärkesorten liegen verschiedene Salze dieser Amylophosphorsäure vor, in den Knollenamylopektinen hauptsächlich Kaliumsalze, in den Samenamylopektinen salzartige Verbindungen mit Eiweißsubstanzen.

Über das Zahlenverhältnis, in dem Amylopektin und Amylose im Stärkekorn enthalten sind, widersprechen sich die Angaben der einzelnen Autoren. Dies mag in dem unbestimmten Charakter dieser kolloidalen Substanzen begründet liegen, deren Definition nicht ganz einheitlich ist und deren Trennung naturgemäß Schwierigkeiten bereitet.

M. SAMEC fand, daß die kleisterbildende Substanz im Gegensatz zur Amylose bei der Elektrodialyse unter Druck bereiteter Stärkelösungen koaguliert. Durch wiederholtes Auflösen der so erhaltenen Gele und erneute Elektrodialyse kann daher die Amylopektinsubstanz weitgehend von den nichtkoagulierbaren Amyloseanteilen befreit werden. Man ermittelt auf diese Weise in Knollenstärken (Kartoffel, Maranta, Tapioka) 80% Amylopektin, in Samenstärken 63—79%; noch tiefere Werte wurden für Maisstärke (45%) und Reisstärke (38%) gefunden.

M. SAMEC spricht in diesem Zusammenhang von Amylo- und Erythrosubstanzen der Stärke und konnte nachweisen, daß die aus dem Amylopektin durch Dephosphorylierung entstehenden Erythroamylosen das gleiche hohe Durchschnittsmolatgewicht wie das ursprüngliche Amylopektin besitzen; ihre weinrote Jodfarbe kann also nicht auf eine Desaggregation des Amylopektins während des

Druckkochens zurückgeführt werden. Da die Erythroamylosen ferner nahezu kein Reduktionsvermögen besitzen, stellen sie auch keine Hydrolysenprodukte dar. Nach alledem hat man den Grund für die verschiedene Jodfarbe der Stärkebestandteile in einer Verschiedenheit der chemischen Struktur zu erblicken, besonders wenn man sich an die völlig gleichartigen Verhältnisse bei den Polyamylosen erinnert (vgl. S. 59), bei denen einer Verschiedenheit in der Jodfarbe ebenfalls eine verschiedene Struktur der Grundkörper der beiden polymeren Reihen entspricht.

Um sich Amylose und Amylopektin in größeren Mengen zu bereiten, bedient man sich vorteilhaft der von LING und NANJİ angegebenen Vorschriften. Sie beruhen darauf, daß sich einerseits aus einem zuvor bei tiefer Temperatur ausgefrorenen Stärkekleister das Amylopektin watteartig ausscheidet, während die Amylose durch Wasser von 60° zum Teil extrahiert werden kann, und daß andererseits die Amylose mit einem alkoholgefällten und getrockneten Ferment aus ungekeimter Gerste quantitativ in Maltose gespalten wird, während das Amylopektin unangegriffen zurückbleibt (vgl. auch M. E. BALDWIN).

Verschiedenheiten, die mit der Struktur der beiden Stärkebestandteile im Zusammenhang stehen müssen, werden auch bei der fermentativen Stärkespaltung beobachtet. Es ist schon erwähnt worden, daß die Amylose durch diastatische Fermente in Maltose übergeführt wird. Nach LING zerfällt demgegenüber das Amylopektin bei der Spaltung durch normale Malzamylose und unter den üblichen Temperaturbedingungen (55°) in eine Reihe von Dextrinen, zu denen auch das schon erwähnte Grenzdextrin gehört und weiter in ein Zuckergemisch, das zum Teil aus Maltose zum anderen aus einem bisher nicht erwähnten Disaccharid, der Isomaltose, besteht. Diese Isomaltose gehört zu den umstrittensten Produkten der Zuckerchemie. Irreführend ist zunächst ihr Name, der eigentlich einem synthetischen Disaccharid zukommt, das E. FISCHER durch Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Glykose erhalten hatte. Das fragliche Abbauprodukt des Amylopektins wäre daher nach einem Vorschlag von SYNIEWSKI besser als *Dextrinose* zu bezeichnen. Die Existenz der Dextrinose und ihre Bildung bei der Stärkespaltung ist häufig bestritten worden, wird aber neuerdings wieder von LING vertreten, der sie als eine  $\beta$ -Glykosido-glykose, stereoisomer der Maltose, auffaßt. Sie ist im Gegensatz zur Maltose durch Saaz- und obergärige Hefe nur langsam vergärbar, eine Eigenschaft, die ihre Abtrennung von gleichzeitig gebildeter Maltose erlaubt, soll aber außerordentlich leicht, z. B. unter dem Einfluß von Amylase, bei der Acetylierung und gelegentlich auch spontan in Maltose übergehen (vgl. den Beitrag von LING und WALTON).

Wird die Spaltung des Amylopektins durch Malzauszug bei 70 statt bei 55° durchgeführt, so führt sie zu anderen Spaltprodukten. Neben einem Dextrin entsteht dann ein Trisaccharid, das von LING als eine  $\beta$ -Glykosido-maltose betrachtet wird und das bei weiterer Reaktionsdauer in Glykose und Isomaltose zerfallen soll. Auch von PRINGSHEIM und SCHAPIRO ist das Auftreten eines Trisaccharides bei einer bei hoher Temperatur verlaufenden Stärkespaltung beobachtet worden, die durch ein technisches Enzympräparat „Biolase“, wahrscheinlich aus Lupinen dargestellt, hervorgerufen wurde.

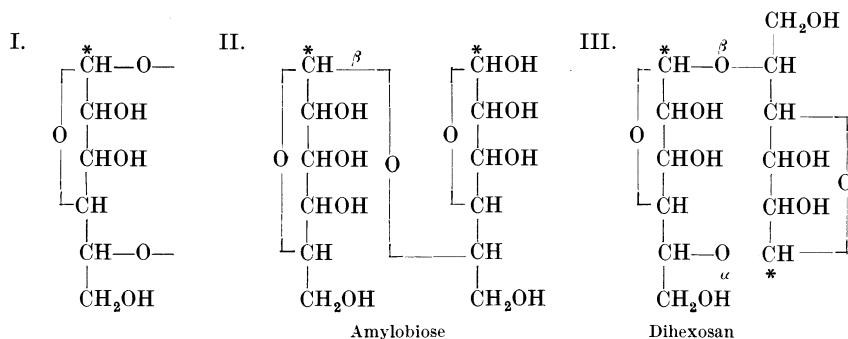
Tiefere Einblicke in das Konstitutionsproblem der Stärke ließ aber eine Reihe von Abbauprodukten des Polysaccharides gewinnen, die man bei Depolymerisationsversuchen erhielt. Das erste Produkt dieser Reihe entdeckte PICTET in Gestalt des sog. Trihexosans beim längeren Erhitzen von Stärke in Glycerin auf 200—210°. Es handelt sich dabei um das Anhydrid eines Trisaccharides, das sich von Stärke dadurch scharf unterscheidet, daß es mit Jod keine gefärbten Produkte mehr liefert. Von PRINGSHEIM und WOLFSOHN wurde dann nachgewiesen, daß

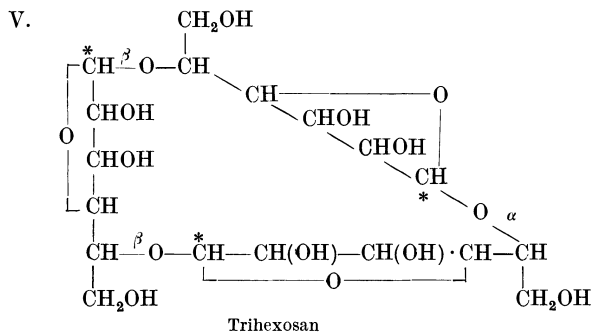
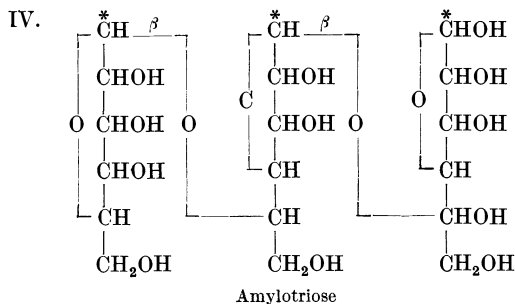
dieses Trihexosan der Amylopektinfraktion der Stärke entstammt, während aus dem Amyloseteil bei der Hitzedepolymerisation ein ganz entsprechendes Dihexosan entsteht. Die gleichen Forscher erhielten dann die Hexosane in Gestalt ihrer Acetate bei Versuchen, Amylose und Amylopektin mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zu acetylieren. Ferner ließ sich das Grenzextrin des fermentativen Stärkeabbaues als Trihexosan identifizieren und nachweisen, daß Dihexosan analog bei der Spaltung der Amylose mit einer an Komplement besonders armen Malzamylyase entstehen kann.

Verdünnte Salzsäure spaltet diese Hexosane in der Hitze in Glykose, während kalte konzentrierte Salzsäure nur eine der drei bzw. zwei in den Zuckeranhydriden enthaltenen glykosidischen Bindungen öffnet unter Bildung zweier reduzierender Zucker, der Amylotriose und der Amylobiose. Das zuletzt genannte Disaccharid war nun bereits früher aus beiden Reihen der Polyamylosen durch Behandeln mit kalter konzentrierter Salzsäure gewonnen worden und wurde später als Produkt der Spaltung beider Stärkebestandteile durch Sake-Hefe isoliert, während Amylotriose bei der Verzuckerung von Glykogen durch Muskelextrakt aufgefunden werden konnte.

Die wichtigste Eigentümlichkeit der vier soeben genannten Zucker liegt darin, daß sie durch Malzamylyase quantitativ in Maltose übergeführt werden. Ist schon die Umlagerung der beiden Disaccharide Dihexosan und Amylobiose in Maltose merkwürdig, so stößt das Verständnis der quantitativen Umwandlung der Trisaccharide Trihexosan und Triamylose auf Schwierigkeiten, die nur durch Heranziehung besonderer Vorstellungen vom Bau dieser Stärkeabbauprodukte überwunden werden konnten. Es wurde angenommen, daß in allen vier Verbindungen ein Monosaccharidrest mit anormal gelagerter Sauerstoffbrücke enthalten ist, der durch die hydrolytische Wirkung des Malzfermentes in Form eines Radikals aus dem Molekülverband der Di- bzw. Trisaccharide herausgespalten wird und sich dann unter Umlagerung der instabilen Sauerstoffbrücke zu dem Disaccharid Maltose stabilisiert. Nähere Überlegungen unter Heranziehung der HUDSONSchen Regeln zeigen, daß der radikalartige Hexoserest (Formel I) in der Amylobiose einmal, im Dihexosan (Formel II) und in der Triamylose zweimal und im Trihexosan dreimal enthalten sein muß, so daß die Struktur dieser vier Verbindungen durch die Formel II—V veranschaulicht werden kann. Ferner ergibt die rechnerische Auswertung der optischen Drehwerte, daß auch in den Polyamylosen (vgl. S. 59) dasselbe Radikal enthalten ist, und zwar in der Diamylose einmal, in der Triamylose zweimal. Im Gegensatz zu den Hexosanen und der Amylobiose und Amylotriose werden die Polyamylosen aber durch amylytische Fermente nicht verändert (nach H. PRINGSHEIM in WALTON).

Die Konfiguration an den glykosidischen C-Atomen der durch die Formeln II bis V dargestellten Verbindungen folgt aus deren Verhalten gegenüber anderen





stärkespaltenden Fermenten als Malzauszug. KUHN verdanken wir die Beobachtung, daß die Wirkungsweise von Malzamylyase einerseits, von Taka- und Pankreasamylyase andererseits auf Stärke in ihrem Mechanismus verschieden ist, obwohl die genannten Fermente Maltose als Endprodukt liefern. Während Malzamylyase die aufwärts mutarotierende  $\beta$ -Form der Maltose entstehen läßt, liefern Pankreas- und Takaamylyase diese Biose in ihrer abwärts mutarotierenden  $\alpha$ -Form. Zur Deutung dieser Verhältnisse machte KUHN die Annahme, daß in der Stärke  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bindungen alternieren, und daß  $\beta$ -Bindungen nur durch spezifische  $\beta$ -Amylyasen, als deren einziger Vertreter bisher die Malzamylyase bekannt ist, gespalten werden,  $\alpha$ -Bindungen entsprechend nur durch spezifische  $\alpha$ -Amylyasen, zu denen die Taka- und die Pankreasamylyase gehören.

Amylobiose und Amylotriose werden nun allein durch Malzamylyase in Maltose gespalten, enthalten also nur  $\beta$ -Bindungen. Die Umwandlung der Hexosane in Maltose erfolgt dagegen sowohl durch Malz als auch durch Pankreas- und Speichelamylyase, so daß in diesen neben  $\beta$ - auch  $\alpha$ -glykosidische Bindungen enthalten sein müssen. Letztere sind es, die bei der partiellen Hydrolyse der Hexosane durch kalte konzentrierte Salzsäure aufgespalten werden.

Die Tatsache, daß Stärke auf fermentativem Wege quantitativ in Glykose übergeführt werden kann, ließ es früher fast als selbstverständlich erscheinen, daß in dem Polysaccharid Glykosereste in derselben Weise wie in der Maltose, d. h. durch  $\alpha$ -glykosidische 1,4-Bindungen zu langen Ketten angeordnet seien. Aus der Umwandlung der von Maltose so verschiedenen Hexosane und der Amylobiose und Amylotriose unter dem Einfluß von stärkespaltenden Fermenten geht aber hervor, daß die Maltosebildung für die Diskussion der Stärkekonstitution nicht verwertet werden kann. Mit dieser Erkenntnis wurde auch die Auffassung der Stärke als einer durch chemische Hauptvalenzen zusammengehaltenen hochpolymeren Substanz fallengelassen und das Polysaccharid im Sinne von PRINGSHEIM (vgl. S. 58) als assoziiertes Hexosan aufgefaßt. M. BERGMANN konnte in Übereinstimmung damit nachweisen, daß das Triacetat der Amylose, das durch

Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin erhalten werden kann, in gefrierendem Phenol zu Teilchen von der Größe eines Hexosanacetates  $C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$  verteilt ist, und die Verfasser dieses Beitrages konnten die Amylose selbst durch Hitzedepolymerisation ihres Acetates und andere Methoden in eine in Wasser molekular dispergierende Form überführen.

Die eigentlichen Grundkörper der beiden Stärkebestandteile sind aber bisher nicht isoliert worden. In den Hexosanen darf man sie nicht erblicken, da diese sich einerseits von Stärke durch das Fehlen gefärbter Jodadditionsprodukte und durch ein abweichendes optisches Drehvermögen weitgehend unterscheiden und andererseits auch nicht die Neigung zur Reassoziatio zeigen, die für Strukturelemente von Polysacchariden erwartet werden darf.

In allerneuster Zeit hat man übrigens versucht, auf die alte Maltoseformel der Stärke zurückzukommen. Maltose bildet sich nämlich aus Stärke nicht nur bei der fermentativen Spaltung, sondern auch bei einem rein chemischen Eingriff, der Einwirkung von Acetylbromid-Eisessig (KARRER). K. H. MEYER, H. HOPF und H. MARK erblicken darin einen genügenden Beweis für das Vorliegen von Maltosebindungen und vertreten infolgedessen für die Stärke eine analoge Strukturauffassung wie für die Cellulose (s. dort) und werden darin bestärkt durch die Tatsache, daß die spezifische Drehung der Stärke in Formamid dieselbe ist, wie sie sich für eine aus lauter  $\alpha$ -1,4-Glykosylresten aufgebaute Hauptvalenzkette (vgl. S. 58) theoretisch nach HUDSON berechnen läßt.

In naher Beziehung zur Stärke steht das Reservopolysaccharid des tierischen Organismus, das *Glykogen*. Es kommt auch in Pflanzen vor, hauptsächlich in Pilzen. Von der Stärke unterscheidet es sich durch seine braunrote Jodfarbe und durch das Fehlen der Fähigkeit zur Kleisterbildung. Mit der Stärke teilt es die Drehung, den Phosphorgehalt, das gesamte Verhalten gegenüber Säuren und Fermenten. Da Glykogen durch Hitzedepolymerisation zu Trihexosan abgebaut wird, dürfte es mit der Amylopektinkomponente der Stärke identisch sein.

Das Molekulargewicht des Glykogens wird bei kryoskopischen Bestimmungen in flüssigem Ammoniak und in geschmolzenem Acetamid als das eines einfachen Hexosans ( $C_6H_{10}O_5$ ) ermittelt, was als weiterer Beweis für die oben vertretenen Anschauungen vom Aufbau der Stärke betrachtet werden kann (REILLY, PRINGSHEIM und DONOVAN).

### 3. Inulin.

In unterirdischen Speicherorganen, vor allen in den Wurzeln und Rhizomen der Compositen, ist die Stärke häufig durch Reservekohlenhydrate verdrängt, die Polymerisationsprodukte der d-Fructose darstellen. Sie zeichnen sich alle durch Wasserlöslichkeit, Linksdrehung und durch die Eigenschaft aus, bei der Säurehydrolyse in Fruchtzucker zu zerfallen.

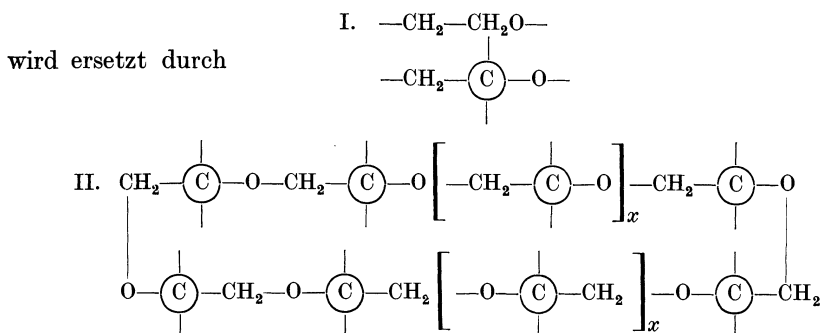
Ihr wichtigster Vertreter ist das Inulin, das am besten durch Auskochen im Herbst geernteter Dahliaknollen unter Zusatz von Calciumcarbonat gewonnen werden kann. Auch aus Topinambur und Zichorien ist es gut erhältlich. Es scheidet sich aus den eingeeengten Extrakten beim Gefrieren wieder ab und kann durch mehrmaliges Umlösen gereinigt werden. Alkohol bringt das Inulin häufig in sphärokrystallitartigen Gebilden zur Ausscheidung, was für den Nachweis des Polysaccharids in Pflanzenschnitten von Bedeutung ist.

Inulin besitzt im Wasser eine spezifische Drehung zwischen 31 und 39°. Es ist noch unentschieden, ob die Drehwertsunterschiede auf Beimengungen oder das Vorkommen verschiedener Polyälvane zurückzuführen ist. Durch Säuren wird es außerordentlich leicht in d-Fructose gespalten; es erinnert in dieser Eigenschaft an den Rohrzucker, in dem die Fructosekomponente bekanntlich in ihrer  $\gamma$ -Form



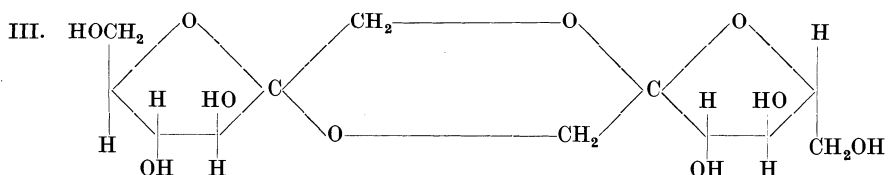
vorliegt (vgl. S. 55). Wie die Methylierung beweist, besitzen auch die Fructose-  
reste des Inulins butylenoxydische Struktur.

Die Verkettung der Fructo-furanose-Reste findet, wie aus dem Abbau des  
Trimethyl-Inulins hervorgeht, im Gegensatz zu Stärke, Glykogen und Cellulose  
zwischen dem ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom statt. HAWORTH (2) ver-  
gleicht das Inulin infolgedessen mit einem Poly-äthylenoxyd, in dem eine Me-  
thylengruppe durch den konstituierenden Zuckerring ersetzt ist, entsprechend der  
Formel I, der zufolge für das polymere Kohlenhydrat eine Formulierung II zu-



stande kommt, in der das eingekreiste Kohlenstoffatom durch den 5-Atomring  
der Fructo-furanose ersetzt gedacht werden kann.

Hier treffen wir auf eine Auffassung von der allgemeinen Konstitution der  
komplexen Polysaccharide in Gestalt großer ringgeschlossener Zuckerketten, die  
ganz mit der unsrigen übereinstimmt, denn auch HAWORTH gibt der Meinung Aus-  
druck, daß ein solcher Komplex die Neigung zur Depolymerisation zu Ring-  
systemen kleinerer Dimensionen zeigen dürfte, die schließlich bei der endgültigen  
Depolymerisationsstufe eines Difructoseanhydrids der sterischen Formulierung  
Halt machen würde.



Dieses entspricht dem Molekularumfang des acetylierten Inulins bei der  
Kryoskopie in Eisessig und der Molekulargewichtsbestimmung des freien Inulins  
in flüssigem Ammoniak, Acetamid und Formamid. Ein derartiges Inulan kann  
in Gestalt eines Fructoseanhydrids aus dem Inulin von der gleichen spezifischen  
Drehung und analoger Kinetik der Fermentspaltung auf verschiedene Weise ge-  
wonnen werden. Die mildeste Form ist, daß man Inulin in geschmolzenem Acet-  
amid bei 80° oder bei Zimmertemperatur im Formamid löst und das Inulan dann  
durch Alkohol ausfällt (H. PRINGSHEIM, I. REILLY und P. P. DONAVAN). Die  
bemerkenswerteste Eigenschaft eines derartigen Inulanpräparats ist nun, daß es  
sich sowohl in Wasser gelöst, wie auch lufttrocken längere Zeit aufbewahrt, wieder  
zu dem schwer wasserlöslichen Inulin polymerisiert, von dem es in keiner Weise  
mehr zu unterscheiden ist.

Mit dem in den Pflanzen vorkommenden, der Inulinklasse zugehörigen Poly-  
lävanen haben sich in letzter Zeit SCHLUBACH und ELSNER in interessanten  
Arbeiten beschäftigt. Es handelt sich hierbei um Polysaccharide aus Fructose-

resten, die in Wasser leichter löslich als Inulin sind, von ihm abweichende Drehungen zeigen, die aber zum Teil nicht mehr den kolloidalen Polyosen zuzurechnen sind. Am interessantesten ist wohl, daß es SCHLUBACH gelungen ist, ein derartiges Naturprodukt, und zwar das Sinistrin der Meerzwiebel, auf synthetische Weise darzustellen.

#### 4. Cellulose.

Über die Chemie der Cellulose orientieren neuere Spezialwerke von E. HEUSER und von K. HESS (1), daneben die allgemeinen Darstellungen der Polysaccharidchemie von H. PRINGSHEIM (1) und von P. KARRER (1).

Die Cellulose ist der Hauptbaustoff der pflanzlichen Zellmembranen. Sie ist ein Polysaccharid von hoher Indifferenz gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen, dabei aber, wie die leicht angreifbare Stärke, ein Polymerisationsprodukt des Traubenzuckers. Bei der Phanerogamen findet sie sich allgemein verbreitet, während in niederen Pflanzen häufig andere Gerüstpolysaccharide, z. B. Chitin, an ihre Stelle treten. Im Tierreich besitzt sie nur geringe Bedeutung; sie kommt in den Tunikaten-Panzern vor.

Meist findet sich die Cellulose in den Zellmembranen mit anderen Gerüstpolysacchariden vergesellschaftet, die gemeinhin als Hemicellulosen bezeichnet werden und gesondert besprochen werden sollen. Verholztes Pflanzengewebe ist ferner mit Lignin durchsetzt, einer hochpolymeren Inkrustationssubstanz, die nicht zur Gruppe der Kohlenhydrate gehört (FUCHS).

Eine Trennung der einzelnen Zellwandkomponente mit dem Ziel einer quantitativen Isolierung der Cellulose bereitet große Schwierigkeiten. Die Technik versucht zur Gewinnung von Zellstoff eine Herauslösung des im Holze vorhandenen Lignins nach dem Sulfit- oder Natron-Verfahren. Für die quantitative Bestimmung der Cellulose in Pflanzenteilen kommen hauptsächlich Methoden in Betracht, die auf einer Oxydation der Cellulosebegleiter beruhen. Hier ist z. B. der Chloraufschluß nach CROSS und BEVAN zu erwähnen, der in einer abwechselnden Behandlung des Analysenmaterials mit Chlorgas und Natronlauge besteht. Das Lignin wird hierbei nach und nach völlig in lösliche Chlorierungsprodukte übergeführt; trotzdem stellt die zurückbleibende Faser (Croßfaser) keine reine Cellulose dar, da sie noch chlorbeständige Hemicellulosen, vornehmlich Pentosane, enthält, die gesondert bestimmt und von dem Gesamtgewicht der „Rohfaser“ in Abzug gebracht werden müssen. Gleichfalls eine hemicellulosehaltige Skeletsubstanz liefert der von E. SCHMIDT angegebene Aufschluß mit wäßrigem, verdünntem Chlordioxyd und Natriumsulfit. Beide Methoden schonen die Cellulosefaser wenigstens so weit, daß sie noch für quantitative Cellulosebestimmungen empfohlen werden können. Nicht das gleiche gilt für die mit Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Kaliumchlorat, Hypochlorid usw. arbeitenden Oxydationsverfahren, bei deren Anwendung auch die zu bestimmende Cellulose merklich angegriffen und in alkalilösliche Produkte (Oxycellulose) übergeführt wird. Auch die auf eine Hydrolyse der Cellulosebegleiter hinzielenden Methoden (Aufschluß mit Glycerin, schmelzenden Alkalien oder Phenol) lassen die Cellulose nicht unangegriffen und kommen infolgedessen für exakte Bestimmungen nicht in Betracht. Eine von ihnen, die sog. Weender-Rohfasermethode von HENNEBERG und STOHMANN hat jedoch als schnell ausführbare Konventionsmethode für die Beurteilung von Futterstoffen Bedeutung erlangt: man behandelt zunächst mit  $1\frac{1}{4}$ proz. Schwefelsäure, dann mit  $1\frac{1}{4}$ proz. Kalilauge in der Hitze und erhält nach dem Trocknen und Auswaschen die sog. Weender-Rohfaser, die eine noch mit beträchtlichen Anteilen von Pentosan, ferner von Lignin, Rohprotein und Asche behaftete Cellulose darstellt.

Zum qualitativen Nachweis von Cellulose in Pflanzenschnitten eignen sich blauviolette Farbreaktionen mit Lösungen von Jod in 66proz. Schwefelsäure oder von Chlorzink in Jod-Jodkaliumlösung. Die Farbenreaktionen sind jedoch keineswegs für Cellulose spezifisch.

Eine Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak (SCHWEIZERS Reagens) stellt eines der wenigen Solventien für Cellulose dar, die wir kennen. W. TRAUBE hat diesen Lösungsvorgang auf die Bildung einer ionisierten Kupfer-Cellulose-Komplexverbindung zurückgeführt, der er die Formel  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot \text{Cu}]^- [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$  zuerteilt hat. Durch Ansäuern läßt sich die Cellulose aus ihren Lösungen in SCHWEIZERS Reagens wieder zur Abscheidung bringen, und zwar in Form der sog. Hydratcellulose, auf die später noch zurückzukommen sein wird. Durch Alkalizusatz wird dagegen aus den Lösungen eine Kupferalkaliverbindung der Formel  $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{Cu}]\text{Na}_2$  gefällt, die zumeist nach ihrem Entdecker NORMANN benannt wird.

Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak besitzen starke optische Aktivität. Der spezifische Drehwert läßt sich nach K. HESS unter Benutzung von blauem Quecksilberlicht so exakt bestimmen, daß er zu Aussagen über die Reinheit eines gegebenen Cellulosepräparates verwertet werden kann.

Starke Mineralsäuren besitzen ebenfalls ein Lösungsvermögen für Cellulose; sie bauen jedoch das gelöste Polysaccharid alsbald hydrolytisch zu Zucker ab. Hierfür kommt 70proz. Schwefelsäure und die „überkonzentrierte“ Salzsäure nach WILLSTÄTTER in Frage, die durch Sättigen der konzentrierten Säure des Handels mit Salzsäuregas in der Kälte gewonnen wird und etwa 41% HCl enthält. Sie vermag die gelöste Cellulose praktisch quantitativ in Traubenzucker zu verzuckern, läßt dagegen das Lignin ungelöst und ermöglicht infolgedessen eine Trennung der Inkrustationssubstanz von den polysaccharidartigen Zellwandkomponenten (WILLSTÄTTER-Lignin).

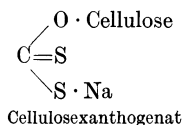
Läßt man verdünnte Säuren auf Cellulose einwirken, so beobachtet man eine weitgehende Vernichtung der Festigkeitseigenschaften der Fasern und die Bildung alkalilöslicher, stark reduzierender Produkte. Als Träger dieser Erscheinungen galt früher die „Hydrocellulose“ als ein definiertes Abwandlungsprodukt der Cellulose. Die säuregeschädigte Faser dürfte jedoch in Wirklichkeit ein Gemisch darstellen, bestehend aus unveränderter Cellulose, eine alkalilöslichen Celluloseform und aus Produkten der Hydrolyse des Polysaccharids.

In Natronlauge von mindestens 18% NaOH quillt Cellulose senkrecht zur Faserachse stark auf unter gleichzeitiger Faserverkürzung. Es bildet sich eine unlösliche Additionsverbindung der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{NaOH}$ , in der also 1 Mol. NaOH an eine  $\text{C}_{12}$ -Einheit addiert ist. Durch Auswaschen mit Wasser wird die Natronverbindung wieder zerlegt, die Cellulose hierbei aber nicht in ihrer ursprünglichen Form, sondern als sog. Hydratcellulose regeneriert. Über die Beziehungen zwischen den beiden Cellulosemodifikationen geben am besten die Röntgendiagramme Aufschluß (vgl. S. 74). Chemisch bestehen keine Unterschiede. Die Hydratcellulose besitzt die Elementarzusammensetzung der nativen Cellulose und ihr geringes Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGScher Lösung. Sie geht ferner die Reaktionen der nativen Cellulose ein, meist mit größerer Leichtigkeit. Dies kommt z. B. in ihrem erhöhten Quellungsvermögen, in ihrer leichteren Anfärbbarkeit und in ihrer geringeren Resistenz gegenüber Enzymen zum Ausdruck.

Die Alkalibehandlung der Cellulose wird in der Technik im großen Maßstab geübt. Man wirkt der Faserverkürzung durch Anlegen einer Spannung während der Alkalieinwirkung oder während des Auswaschens entgegen und erhält dann eine Faser, die sich durch einen schönen, seidenartigen Glanz und eine erhöhte

Festigkeit auszeichnet. Das Verfahren wird nach MERCEUR, der diese Erscheinung als Erster studiert hat, allgemein als Mercerisation bezeichnet.

Die Quellung der Cellulose in Alkali ist ferner die Vorstufe eines der wichtigsten Verfahren zur Gewinnung von Kunstseide. Bei der Umsetzung der Natroncellulose mit Schwefelkohlenstoff bildet sich ein Xanthogensäureester der Cellulose (Formel I), der in Alkali löslich ist.



Die hochviscose alkalische Lösung („Viscose“) wird durch Düsen in ein saures Fällbad eingepreßt, wobei der Ester sofort zersetzt und Hydratcellulose in Form eines zusammenhängenden seidenartigen Fadens regeneriert wird. Die Viscose kann ferner zu einem Film ausgegossen und in dieser Form durch Säure zersetzt werden. Es entstehen durchscheinende Filme von Hydratcellulose, die als Verpackungsmaterial usw. Verwendung finden (Cellophan, Brolon).

Hydratcellulose entsteht jedesmal, wenn Cellulose aus einer Lösung zur Ausfällung gelangt. Die Lösung von Baumwolle in Kupferoxydammoniak läßt sich ebenso wie Viscose zu Kunstseide verspinnen (Kupferseide), wobei Hydratcellulose erhalten wird. Die Cellulose ist ferner in hochkonzentrierten heißen Salzlösungen, z. B. in Calciumrhodanid- oder Lithiumchloridlösungen dispergierbar und scheidet sich hieraus beim Verdünnen ebenfalls als Hydratcellulose ab. Die Verseifung von Celluloseestern, wie Acetyl- oder Nitrocellulose, liefert gleichfalls Produkte mit den Eigenschaften der mercerisierten Faser, wenn die Ester vor der Verseifung einmal in einem Lösungsmittel dispergiert worden waren.

In wäßrigen Alkalien ist die Cellulose übrigens nicht vollkommen unlöslich; geringe Anteile werden vielmehr von Lauge immer aufgenommen. Die in Alkali unlösliche Hauptfraktion der Zellstoffe wird als  $\alpha$ -Cellulose bezeichnet, der alkalilösliche Anteil, soweit er durch Säuren wieder ausgefällt werden kann, als  $\beta$ -Cellulose und der durch Säuren nicht mehr fällbare Rest als  $\gamma$ -Cellulose. Die Löslichkeit im Alkali kann durch Vorbehandlung des Cellulosematerials gesteigert werden. So ist die Cellulose unmittelbar nach ihrer Ausfällung aus Kupferoxydammoniak vollkommen in Alkali löslich, verliert diese Eigenschaft aber bereits nach kurzer Zeit. Das gleiche gilt für die aus reiner Viscose regenerierte Cellulose. K. HESS hat alkalilösliche Cellulosepräparate dargestellt, die er Cellulose A nennt.

Wie bereits eingangs dieses Kapitels erwähnt wurde, greifen Oxydationsmittel die Cellulose nur schwer an. Demgemäß entfaltet das unbeschädigte Polysaccharid FEHLINGScher Lösung gegenüber nur ein sehr geringes Reduktionsvermögen. Die Bestimmung der sog. Kupferzahlen von Cellulosepräparaten nach SCHWALBE kann nach dem BERTRANDSchen Verfahren erfolgen (HÄGGLUND) und wird im übrigen nach Konventionsvorschriften vorgenommen, von denen die nach SCHWALBE-HÄGGLUND erwähnt sein sollen. Unter der Kupferzahl versteht man die von 100 mg Cellulose reduzierte Kupfermenge.

Sehr starken Oxydationsmitteln gegenüber ist jedoch auch die Cellulose nicht völlig indifferent. Die Einwirkung von Chlorkalk, Permanganat, Chromsäure usw. bewirkt Oxydation. Man beobachtet das Auftreten von Reaktionen, die auf die Anwesenheit von Carbonyl- und von Carboxylgruppen in den oxydierten Produkten hindeuten könnten, z. B. die Aufnahme von Stickstoff bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin sowie ein gesteigertes Basenbindungsvermögen. Wieder ist ein Teil der Reaktionsprodukte alkalilöslich geworden. Auch die „Oxycellulose“

ist keine definierte oxydative Abbaustufe, sondern ein Gemisch von Oxydationsprodukten verschiedener Art.

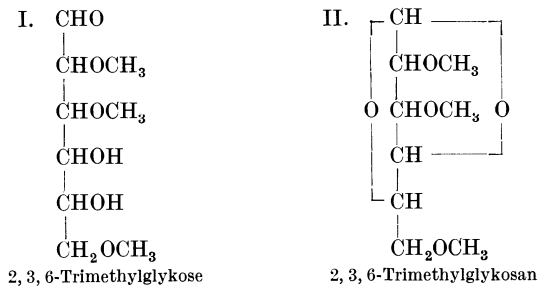
Wie alle Polyhexosane enthält die Cellulose in der  $C_6$ -Einheit drei Hydroxylgruppen, die durch Säure- oder Alkoholreste ersetzbar sind. Celluloseester werden technisch in großem Maßstabe hergestellt, da ihre Lösungen in organischen Solvenzien viscos sind und infolgedessen durch Abdunsten des Lösungsmittels auf plastische Massen aller Art, Filme, Kunstseide und Formstücke verarbeitet werden können. Das Cellulosenitrat, die sog. *Nitrocellulose*, besitzt ferner explosive Eigenschaften, die seine Verwendung als rauchloses Pulver (Schießbaumwolle) ermöglichen.

Für die theoretische Cellulosechemie sind vor allem die Essigsäureester von Bedeutung. Das Triacetat entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure, wenn man durch Innehaltung genügend tiefer Temperaturen dafür Sorge trägt, daß eine gleichzeitige Spaltung des Polysaccharids vermieden wird. Durch partielle Verseifung auf saurem Wege geht es in die Acetylcellulose des Handels über, deren Essigsäuregehalt zwischen dem eines Tri- und eines Di-esters liegt. Durch die Umwandlung des Primäracetats in das Sekundäracetat wird erst die Löslichkeit in technisch wichtigen Lösungsmitteln, wie Aceton, erzeugt. Beide Celluloseacetate sind von K. HESS nach mühevollen Operationen in makrokrystallinischer Form gewonnen worden.

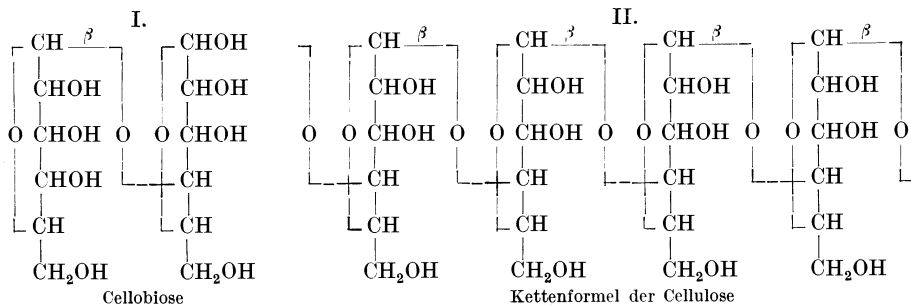
Um so auffallender war deshalb die Beobachtung, daß genügend verdünnte Lösungen der Celluloseacetate in Eisessig bei kryoskopischen Bestimmungen das Verhalten von Lösungen einfacher Glykoseanhydridacetate zeigen; sie weisen bedeutende Gefrierpunktsdepressionen auf, während konzentriertere Lösungen einen kolloiddispersen Lösungszustand zeigen. Diese Erscheinungen lassen sich besonders gut reproduzieren, wenn man in einer geschlossenen Apparatur im Vakuum arbeitet.

Da aus den verdünnten Lösungen die Celluloseacetate durch Ausfällen mit Wasser oder Äther völlig unverändert zurückgewonnen werden können, hielt K. HESS die Gefrierpunktsdepressionen und das sich aus ihnen errechnende niedrige Molekulargewicht der Acetylcellulose für reell. Er vertrat infolgedessen die Anschauung, der Cellulose läge ein einfaches Glykoseanhydrid zugrunde ( $C_6H_{10}O_5$ ), das unter normalen Umständen stark assoziiert sei, durch ein geeignetes Lösungsmittel aber monomolekular dispergiert werden könne. Die einzelnen Traubenzuckereinheiten des Polysaccharids wären also nicht durch chemische Hauptvalenzbindungen wie etwa in den zuckerähnlichen Di-, Tri- und Tetrasacchariden miteinander verknüpft, sondern durch Betätigung von Restvalenzen der Glykosanmoleküle zu Teilchen von kolloider Größenordnung zusammengeballt. Im Fall der Acetylcellulose wäre es der Eisessig, der die Assoziationskräfte zwischen den acetylierten Struktureinheiten zu überwinden vermag, um so besser, je geringer die Konzentration der Acetylcellulose in der Lösung ist. Für das System Cellulose-Kupferoxydammoniak glaubt K. HESS eine Dispergierung bis zur Glykosestufe durch reaktionskinetische Überlegungen ebenfalls dartun zu können.

Die Frage der Konstitution des Glykoseanhydrids schien sich schnell und eindeutig durch Methylierung der Cellulose beantworten zu lassen. Trimethylcellulose wird bei wiederholter Einwirkung von Dimethylsulfat-Alkali in der Wärme erhalten und kann ebenfalls bis zur Krystallisationsfähigkeit gereinigt werden. Sie liefert bei der Säurehydrolyse als einziges Spaltprodukt und in quantitativer Ausbeute 2,3,6-Trimethylglykose (Formel I, vgl. auch S. 62), wäre danach also als ein 2,3,6-Trimethylglykose-anhydrid aufzufassen (Formel II).

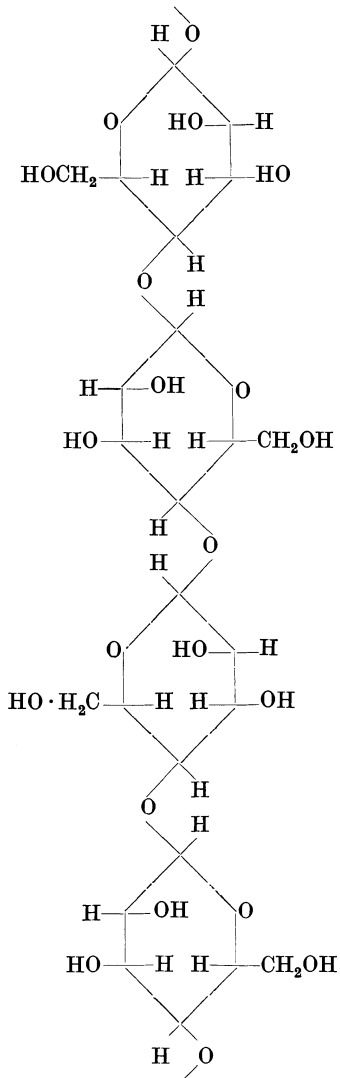


Die HESSsche Glykosantheorie der Cellulose wird jedoch von der Mehrzahl der Forscher nicht mehr akzeptiert. Abgesehen davon, daß Versuche zur Synthese der Trimethyl-cellulose durch Anhydrierung der 2, 3, 6-Trimethylglykose nicht zur Trimethylcellulose (MICHEEL und HESS, FREUDENBERG und BRAUN), sondern zu einem zuckerähnlichen Produkt führten und daß kritische Untersuchungen aus neuester Zeit die Beweiskraft der kryoskopischen Messungen an der Acetylcellulose in Frage stellten (FREUDENBERG, BRUCH und RAU, HESS [2]) — die Hauptschuld für eine Neuorientierung der theoretischen Ansichten trägt wohl der Umstand, daß die Glykosantheorie eine der gesichertsten Tatsachen der Cellulosechemie nur gezwungen zu erklären vermag. Wird die Acetylierung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure so geleitet, daß gleichzeitig mit der Veresterung eine Spaltung des Polysaccharids eintritt (Acetolyse), so findet sich unter den acetylierten Spaltungsprodukten (hauptsächlich Glykosepentaacetat) auch ein acetyliertes Disaccharid, nämlich Octaacetylcellobiose in reichlicher Menge vor. Nahe liegt es anzunehmen, daß das Disaccharid bereits in dem Polysaccharid, aus dem es entsteht, vorgebildet ist. Da die Cellobiose nach HAWORTH eine  $\beta$ -1,4-Glykosido-glykose darstellt (Formel I), würde ihr Auftreten bei der Zertrümmerung einer durch  $\beta$ -glykosidische Bindungen zusammengehaltenen Kette von Glykoseresten verständlich sein.



In solchen langen Ketten ist die Wahrscheinlichkeit für die Aufspaltung jeder einzelnen glykosidischen Bindung gleich groß, so daß beim ersten Angriff des Acetolysengemischs Bruchstücke aller möglichen Größe, also mit 1, 2, 3, 4, 5 und mehr Kettengliedern entstehen müßten, die nun ihrerseits weiter acetolytisch gespalten werden. K. FREUDENBERG (3) hat die im Endeffekt zu erwartende maximale Ausbeute an dem Zweierbruchstück Cellobiose berechnet und findet sie in bester Übereinstimmung mit der experimentell realisierten Ausbeute von ca. 37 bis höchstens 50% d. Th. an Cellobioseoctacetat. Er entscheidet sich infolgedessen für die oben angegebene Kettenformel der Cellulose und sieht sich darin bestätigt durch die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung der Cellulose, einer Forschungsmethode, die hier zum erstenmal erfolgreich für die Konstitutionsforschung eines Polysaccharids herangezogen werden konnte.

Bei der Durchleuchtung der Cellulose mit Röntgenstrahlen treten im Röntgenbild Interferenzen auf, die zunächst eine mikrokrystallinische Struktur des Polysaccharids beweisen; sie sind besonders scharf, wenn die Strahlung parallel gerichtete Cellulosefasern durchsetzt (punktförmiges Faserdiagramm), während nichtorientiertes Cellulosematerial die kreisförmigen Interferenzbilder der DEBYE-



SCHERERER-Aufnahmen liefert. Die rechnerische Auswertung dieser Röntgenbilder führt zunächst zur Festlegung des die Interferenzen erzeugenden Raumgitters im rein kristallographischen Sinne. Der näher Interessierte sei hier auf die Beiträge von R. O. HERZOG und von R. KATZ in den Cellulosemonographien von E. HEUSER bzw. von K. HESS sowie auf die neuere Originalliteratur verwiesen (vgl. z. B. B. HERZOG und JANCKE). Das Raumgitter an sich gibt aber keinen Aufschluß über die chemische Struktur des Polysaccharids. Versucht man dagegen das röntgenographisch ermittelte Raumgitter modellmäßig aus Glykoseresten nachzubauen, indem man die aus anderen Untersuchungen bekannten Werte für die räumlichen Abstände chemisch verbundener Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Sauerstoffatome verwendet, so gelangt man zu außerordentlich interessanten Ergebnissen. Wie die amerikanischen Forscher SPONSLER und DORE als erste nachwiesen, gelingt diese Rekonstruktion, wenn man amylenoxydische Glykosereste miteinander durch glykosidische  $-C-O-C-$  Bindungen zu langen Ketten verknüpft und derartige Ketten längs der Faser zu Strängen vereinigt. Die Identitätsperiode der Röntgeninterferenzen in der Faserader ( $10,25 \text{ \AA}$ ) deckt sich nämlich genau mit der Gesamtlänge zweier glykosidisch verknüpfter Glykosereste, während der röntgenographisch vermessene Abstand der Gitterpunkte senkrecht zur Faserader zu locker ist, als daß auch in diesen Richtungen eine durchgehende chemische Hauptvalenzverknüpfung existieren könnte.

Angesichts der genetischen Beziehungen der Cellobiose zur Cellulose liegt es nahe, die glykosidische Verknüpfung der Cellulosebausteine nach dem Schema der Cellobiosebindung erfolgen zu lassen. Man erhält dann durchweg durch  $\beta$ -1,4-Bindungen zusammengehaltene „Hauptvalenzketten“, wie es in der Abb. II auf S. 73 angedeutet ist.

K. H. MEYER und H. MARK (2) gebührt das Verdienst, dieses Verknüpfungsprinzip, und damit den Anschluß der röntgenographischen an die chemische Strukturereforchung der Cellulose im speziellen vertreten und seine Verträglichkeit mit dem Röntgendiagramm bewiesen zu haben. Sie verfeinern die von FREUDENBERG angegebene Konstitutionsformel auf S. 73 durch die Feststellung, daß die Glykosereste längs der Faserachse in Form einer digonalen Verschraubung angeordnet sind, indem jeder Glykoserest gegenüber den vorhergehenden um  $180^\circ$  gedreht ist. Schematisch zeigt dies die obenstehende Formel.

Die Länge der Hauptvalenzketten beträgt durchschnittlich 60—100 Glykosereste. 50—60 solcher Ketten bündelartig parallel aneinander gelagert, bilden einen Krystallit, den man auch als Micell im Sinne NÄGELIS bezeichnet. Die Glykoseketten haften aneinander durch die Attraktionskräfte, die von den Hydroxylgruppen ausgehen. Die länglichen Krystallite sind im Faserverband zu Fibrillen zusammengelagert, die in manchen Cellulosearten parallel, bei der Baumwolle dagegen in einem Winkel zur Faserachse verlaufen, so daß sich hier eine Schraubenstruktur der Faser ergibt.

Die starre Hauptvalenzverknüpfung der Glykosebausteine in Richtung der Faserachse erklärt viele Eigentümlichkeiten im physikalischen und chemischen Verhalten der Cellulose. Sie ist z. B. für die außerordentliche Reißfestigkeit der Cellulosefaser verantwortlich zu machen, desgleichen für die Tatsache, daß die Faser in Wasser nur senkrecht zur Achse quillt, ihre Längen dabei aber kaum ändert. Sie erklärt ferner die Vorgänge bei der Umwandlung der nativen Cellulose in die Hydratcellulose. Im Röntgenbild der mercerisierten Faser erscheint nämlich auf der Faserachse die unveränderte Identitätsperiode der nativen Cellulose, während die Translationsperioden senkrecht dazu größer geworden sind. Die Alkalibehandlung hat also offenbar eine Aufweitung des Gitters senkrecht zur Achse zur Folge gehabt, d. h. ein seitliches Auseinanderrücken der Hauptvalenzketten. Das gleiche beobachtet man bei der Acetylierung der Cellulose, die ebenfalls ohne Störung des strukturellen Zusammenhangs in der Faserrichtung erfolgt, wie aus dem Röntgenbild der Triacetylcellulose hervorgeht. Dieselbe auffallende Konstanz der Faserperiode kommt in den Röntgenbildern anderer Cellulosederivate zum Ausdruck; sie fehlt aber, wie nicht verschwiegen werden soll, in manchen Fällen wie z. B. bei der Nitrocellulose.

Die große Menge Cellulose, die im Laufe eines Jahres auf der Erde heranwächst, fällt nach dem Absterben der Pflanzen der mikrobiellen Zersetzung im Erdboden anheim. Pilze, Bakterien und Actinomyceten zerstören die Cellulose sowohl unter den aeroben Bedingungen des Ackerbodens, wie im anaeroben Milieu der Moore und Sumpfböden. Die Zersetzung der Cellulose kann bis zur Bildung von gasförmigen Produkten und Wasser fortschreiten oder bei Zwischenstufen, organischen Kolloiden und Säuren, anhalten — in jedem Fall beteiligt sich die zersetzte Cellulose wesentlich am Aufbau der organischen Bodensubstanz, des Humus, der die Gesamtheit der verwesenen Pflanzensubstanz und der durch die Mikrobentätigkeit synthetisierten Zellsubstanzen darstellt (A. WAKSMANN).

In gut durchlüfteten Ackerböden wird die Zusammensetzung der Mikrobenflora hauptsächlich durch die Bodenreaktion bestimmt. In sauren Böden sind es Pilze, die an der Zerstörung der Cellulose arbeiten, in alkalischen und neutralen Böden überwiegen Bakterien und Actinomyceten, und zwar diese in feuchten, jene in trockenen Böden.

Celluloselösende Mycelpilze sind in großer Anzahl bekannt (VAN ITTERSON). Sie greifen das Polysaccharid häufig unter Bildung gefärbter Produkte an, die vielleicht den Humusstoffen nahestehen. Trichoderma- und Penicilliumarten dagegen sollen den Kohlenstoff der Cellulose, soweit sie ihn nicht in Kohlensäure überführen, ausschließlich zum Aufbau ihres Zellplasmas verwenden (A. WAKSMANN).

Die Bedeutung der aeroben Bakterien für den Celluloseabbau ist erst in neuester Zeit offenbar geworden. WINOGRADSKI vermochte mit Hilfe der von ihm ausgearbeiteten Methodik der Kieselsäureplatte derartige Bakterienstämme in großer Anzahl aus Ackerböden zu isolieren. Ihr wichtigster Vertreter ist wohl die von HUTCHINSON und CLAYTON entdeckte Spirochaeta cytophaga, die reine



Cellulose alsbald in einen intensiv gelbgefärbten Schleim überführt und sich dann autolytisch. Das schleimige Zersetzungsprodukt dürfte den organischen Bodenkolloiden nahestehen, von denen es sich nur durch seine hellere Farbe unterscheidet. WINOGRADSKI hält es auf Grund von Farbreaktionen für „Oxycellulose“, obwohl es FEHLINGSche Lösung nicht reduziert. Andere Cytophagaarten liefern rote, gelbe und grünliche Zersetzungsprodukte. Sie gedeihen alle nur auf Cellulose, nicht aber auf anderen Kohlenhydraten (Zucker, Zuckeralkohol, Stärke, Agar, Inulin), die geradezu antiseptisch wirken. Weitere Cellulosebakterien des Ackerbodens gehören zu den Cellvibrio- und den Cellfalcicolaarten, die sich mit großer Geschwindigkeit auf dargebotener Cellulose ausbreiten, dafür aber weniger weitgehende Zersetzung hervorrufen als die Cytophagastämme.

Gewisse Bakterien des Ackerbodens verwerten den Sauerstoff der Boden-nitrate an Stelle des Sauerstoffs der Luft. Sie reduzieren die Nitrate dabei zu freiem Stickstoff, entziehen also den im Ackerboden wachsenden Pflanzen die zur Ernährung nötige Stickstoffform. Es ist daher wichtig, daß sie durch Mistbakterien in ihrem Wachstum gehemmt werden. Diese können im Gegensatz dazu in Symbiose mit stickstoffliebenden Bakterien Cellulose als Energiematerial für die Assimilation des Luftstickstoffs ausnutzen und so von besonderem Nutzen sein (H. PRINGSHEIM).

Anaerobe Cellulosegärung läßt sich überall da beobachten, wo Pflanzenreste unter Wasser vermodern. Meist handelt es sich um eine gemischte Methan-Wasserstoffgärung, deren Erreger OMELIANSKI zu trennen gelehrt hat. Die Methangärungsbakterien wandeln die Cellulose in Sumpfgas (6%), Kohlensäure (43%) und Fettsäuren (50%) um, unter denen die Buttersäure überwiegt. Sie sind temperaturempfindlich und lassen sich infolgedessen aus Mischkulturen mit Wasserstoffgärungsbakterien durch wiederholtes kurzes Erhitzen auf 80° eliminieren. Bei der Wasserstoffgärung bildet sich Wasserstoff (4%), Kohlensäure (21%) und ein Gemisch niederer Fettsäuren (67%), in dem wieder die Buttersäure überwiegt.

Schneller als diese Gärungserreger wirken thermophile Bakterien, die bei 55—60° ein Optimum der Wirksamkeit besitzen. Sie rufen häufig eine typische Wasserstoffgärung hervor, unter deren Produkten auffallenderweise die Buttersäure zu fehlen pflegt. Dafür besteht hier das Gemisch der Fettsäuren hauptsächlich aus Essigsäure.

Höhere Tiere vermögen die Cellulose nicht direkt zu verwerten. Im Pansen und der Haube der Wiederkäuer, ferner im Verdauungskanal der Einhufer und des Schweins lebt indessen eine Mikrobenflora, die Cellulose abbaut und damit für die Ernährung des Wirtstiers nutzbar macht. Es handelt sich scheinbar um eine reine Methangärung, bei der Wasserstoff nicht erzeugt wird. Außer Sumpfgas werden Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure gebildet, Verbindungen, die nur einen geringen Nährwert besitzen. Nun ist nach Versuchen von O. KELLNER Cellulosefaser bei der Ochsenmast gleichwertig mit Stärke, d. h. beide Polysaccharide werden vom Wiederkäuer gleich gut ausgenützt. Man muß daher annehmen, daß die Cellulose in vivo wie die Stärke zunächst zu Zucker abgebaut und in dieser Form vom Verdauungsorganismus des Wiederkäuers resorbiert wird; sie fiele dann nur zu einem kleinen Teil der Sumpfgasgärung anheim.

Vermutlich wird die Celluloseverzuckerung in vivo durch Fermente bewirkt, die von den im Verdauungstrakt der Tiere lebenden Bakterien erzeugt werden. Die Fähigkeit der Bakterien zur Cellulasebildung wird deutlich, wenn man eine bakterielle Cellulosegärung in ihrem Höhepunkt durch Zusatz des starken Antisepticums Jodoform plötzlich unterbricht: nach einiger Zeit kann man Traubenzucker, der offenbar unter der Wirkung eines cellulosespaltenden Ferment-

systems entstanden ist, als Phenylosazon nachweisen (H. PRINGSHEIM). Läßt man die fermentative Celluloseverzuckerung nach Abtötung der Bakterien bei höherer Temperatur, bei 67 statt bei 50°, vor sich gehen, so erhält man Cellobiose statt Glykose. Die Cellulose wird also durch ein temperaturstabiles Teilenzym zunächst zu dem Disaccharid Cellobiose abgebaut und dieses durch eine temperaturempfindliche Cellobiase weiter in Glykose gespalten.

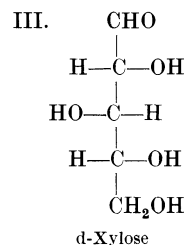
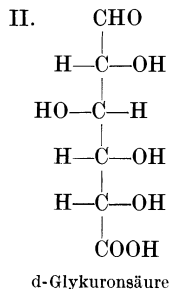
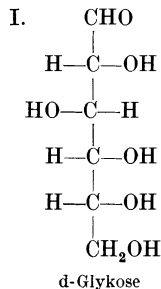
Ein starkwirkendes Celluloseferment ist im Hepatopankreassaft der Weinbergschnecke (*Helix pomatia*) enthalten. Es kann durch Auspressen der Schnecke gewonnen werden und spaltet in konzentrierter Lösung die Cellulose auch in vitro quantitativ zu Traubenzucker. Allerdings erfolgt der Angriff der nativen Cellulose langsamer als der von Hydratcellulose. P. KARRER (2) hat die Resultate seiner Arbeiten mit diesem Ferment erst kürzlich übersichtlich zusammengestellt.

Die Feststellung der hohen Verdaulichkeit der Cellulose für den Wiederkäuer bedarf noch einer Einschränkung: sie gilt nur für Cellulosepräparate, die zuvor weitgehend von den Inkrustationssubstanzen befreit worden sind (Rohfaser), da die unverdaulichen Inkrusten die Cellulosefaser umhüllen und sie dem Angriff der Bakterien entziehen. Rauhfutter wird daher von dem landwirtschaftlichen Nutztier nicht im vollen Maße ausgenutzt. Auf der anderen Seite kann man für die Ernährung wertloses Cellulosematerial, wie z. B. das Stroh der Getreidearten durch Herauslösung der Inkrusten hochverdaulich machen. Die Strohaufschließung mit alkalischen Mitteln (kalte oder heiße Natronlauge, Soda) hat während des Krieges eine hohe Bedeutung erlangt. Daß sie auch in unseren Tagen stärkere Beachtung verdient als ihr tatsächlich zuteil wird, hat erst kürzlich F. HONCAMP in einer ausführlichen Arbeit wieder betont.

## 5. Hemicellulosen.

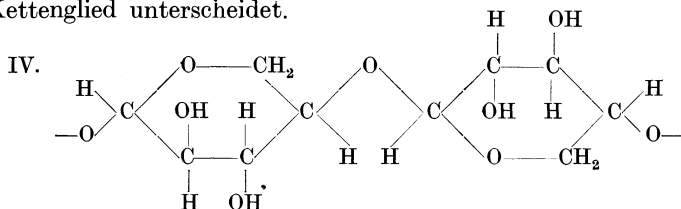
Unter dem Begriff Hemicellulosen ordnen wir die von Cellulose verschiedenen polymeren Kohlenhydrate der pflanzlichen Zellwand ein, ohne Rücksicht darauf, ob sie leichter hydrolysierbar sind. Sie sollen hier besprochen werden, soweit es sich um Polymerisationsprodukte einfacher Zucker von der Zusammensetzung von Zuckeranhydriden handelt, während bezüglich der gleichfalls in der Zellwand anzutreffenden carboxyltragenden Polysaccharide auf den Abschnitt „Pektin“ verwiesen werden muß.

*Pentosane.* In verholztem Pflanzengewebe ist eine polymere Pentose, der sog. Holzgummi, allgemein verbreitet. Er wird aus Holz oder Stroh durch 5proz. Natronlauge extrahiert und durch Fällen der alkalischen Extrakte mit Alkohol gewonnen. Die so gereinigte Substanz wird bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren in d-Xylose gespalten, stellt also ein Polymerisationsprodukt dieser Pentose, ein Xylan, dar, ebenso wie Cellulose oder Stärke Polymerisationsprodukte der Glykose, Glykosane, sind. Die Gegenüberstellung der Strukturformeln I und III zeigt die nahe sterische Verwandtschaft der beiden genannten einfachen



Zucker; die Xylose geht aus der Glykose durch Eliminierung des sechsten Kohlenstoffatoms hervor, die eine Umwandlung der sekundären Alkoholgruppe des fünften C-Atoms in eine primäre zur Folge hat; die Konfiguration an den übrigen Kohlenstoffatomen ist in beiden Zuckern die gleiche. In der Natur könnte diese Umwandlung auf dem Umwege über die d-Glykuronsäure (Formel II) erfolgen, nämlich durch Oxydation der 6ständigen Alkoholgruppe der Glykose zur 6ständigen Carboxylgruppe der Glykuronsäure, die alsdann unter Kohlensäureabspaltung in die Pentose III überginge. Vgl. dazu den Abschnitt über Pektin.

In neuerer Zeit fassen HAMPTON, HAWORTH und HIRST das Xylan als ein Analogon der Cellulose auf, also als eine durch  $\beta$ -1,4-glykosidische Bindungen verknüpfte Kette von Xyloseresten gemäß nachstehender Formel IV, die sich von der Celluloseformel auf S. 74 nur durch das Fehlen der  $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen in jedem Kettenglied unterscheidet.



Die Methylierung des Xylans führt nämlich zu einem Dimethylxylan, das bei der Säurehydrolyse eine 2,3-Dimethyl-Xylose (1,5) liefert, so daß für eine Verknüpfung der Xylosereste nur die 4-Stellung in Frage kommt. Die hohe Linksdrehung des Xylans  $[\alpha]_D = -109,5^\circ$  in 8proz. Natronlauge) deutet ferner auf  $\beta$ -glykosidische Verknüpfung.

Das Xylan wie auch mit ihm häufig vergemeinschaftete Hexosane aus Glykose, Galaktose und Fructose, ist in seinem natürlichen Vorkommen ein Begleiter der Cellulose. Es besteht heute noch keine Einigkeit darüber, ob die Hemicellulosen und die Inkrusten (Lignin) in der Zellwand chemisch an die Cellulose gebunden sind, oder ob sie dieses Gerüstpolysaccharid nur mechanisch durchdringen. Die Frage ergibt sich, wenn man sich die Schwierigkeit der Trennung der Cellulose von ihren Begleitern vor Augen führt, die in allen Fällen erst nach starken chemischen Eingriffen vorstatten geht. Wer eine chemische Bindung der Zellwandkomponenten verneinen will, kann für seine Anschauung u. a. ins Feld führen, daß die Herauslösung der Cellulosebegleiter aus der Zellwand die Zellwandstruktur völlig unberührt läßt und daß verholztes Pflanzengewebe bei der Röntgenanalyse das Diagramm der unveränderten Cellulose liefert.

Auf der anderen Seite hat auch die Theorie der chemischen Verbundenheit der Zellwandbestandteile ihre Vertreter gefunden. In neuerer Zeit setzt sich E. SCHMIDT für eine Bindung der Cellulose mit einem Teil der Hemicellulosen ein. Durch Behandlung von Holz mit Chlordioxyd wird nämlich das Lignin leicht oxydiert und durch Nachbehandlung mit Natriumsulfit entfernt, wobei gleichzeitig alle die Hemicellulosen aus der Zellwand abgetrennt werden, die zur Gruppe der Galaktane (vgl. unten) gehören. Dabei bleiben sog. Skeletsubstanzen zurück, in denen die Cellulose fester mit Hemicellulosen der Xylosegruppe verbunden ist. Die Skeletsubstanzen werden erst durch Behandlung mit stärkerem Alkali zerlegt. In der Skeletsubstanz des Buchenholzes besteht nun, wie E. SCHMIDT, MEINEL, NEVROS und JANDEBEUR zeigen konnten, ein festes ganzzahliges Verhältnis zwischen der Cellulose und einem genau definierbaren Anteil des Xylans, und zwar kommt eine Pentosaneinheit ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ ) auf drei Celluloseeinheiten ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ). In diesem Ergebnis sehen die Autoren einen Beweis für die Existenz einer stöchiometrischen Cellulose-Xylan-Verbindung.

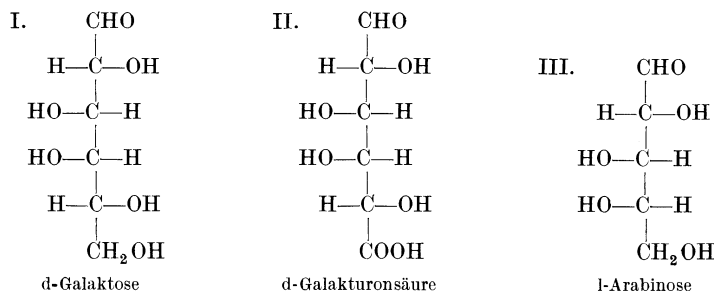
Neben der Xylose findet sich noch eine zweite Pentose, die l-Arabinose, in polymerer Form in Pflanzenzellwänden vor. Es ist jedoch fraglich, ob die Arabane wirklich selbständige Polysaccharide darstellen wie die Xylane, oder ob sie nicht vielmehr Teilkomplexe komplizierter gebauter Polysaccharide sind.

Die quantitative Bestimmung der Pentosane wird nach TOLLENS durch Destillation mit 12proz. Salzsäure vorgenommen. Hierbei spalten sich die Polysaccharide zunächst in die ihnen zugrunde liegenden Pentosen, die dann, wie schon S. 34 erwähnt, unter Verlust von Wasser und Ringschluß in Furfurol übergehen. Letzteres destilliert ab und wird im Destillat zumeist durch Fällung mit Phloroglycin bestimmt. Da aber der Übergang in Furfurol nicht quantitativ im Sinne der auf S. 34 angegebenen Gleichung verläuft, ist die Methode nur eine empirische: die aus bestimmten Mengen Pentose entstehende Menge Phloroglycidniederschlag wurde ein für allemal ermittelt und von KRÖBER in Tabellen niedergelegt, die nunmehr rückwärts für jede gefundene Menge Phloroglycidniederschlag den entsprechenden Pentosanwert zu entnehmen gestatten.

Die qualitative Erkennung der Pentosane basiert auf dem Nachweis der Pentosen bei der Säurespaltung der Polysaccharide. Hierzu können von TOLLENS angegebene Farbreaktionen mit Phenolen (Phloroglycin oder Orcin) und konzentrierter Salzsäure dienen. Die Entscheidung, ob man ein Xylan oder ein Araban vor sich hat, ist nur möglich durch Isolierung der Produkte der Säurespaltung in Gestalt charakteristischer Derivate. Xylose läßt sich am besten nach Oxydation zur Xylonsäure in Form der wetzsteinförmigen Krystalle des xylonsauren Cadmiums nachweisen. Die l-Arabinose bildet ein schwer lösliches p-Bromphenylhydrazon, das zum Nachweis benutzt werden kann.

Xylan ist ein ausgesprochenes Gerüstpolysaccharid, auf das die Pflanze zu ihrer Ernährung nicht mehr zurückgreift. Arabane finden sich ebenfalls in Pflanzenpartien (Samenschalen), die aus dem normalen Stoffwechsel der Pflanze und des Keimlings ausgeschaltet sind. Vom tierischen Organismus werden die Pentosane dagegen zu einem hohen Betrage verdaut und wenn auch schlechter wie die Hexosane ausgenutzt.

*Hexosane.* Die zu den Hexosanen gehörenden Polysaccharide besitzen meist den Charakter von Reservestoffen. Von den Galaktanen, Polymerisationsprodukten der d-Galaktose, ist dasselbe zu sagen wie von den Arabanen: ihre selbständige Existenz ist zweifelhaft, wohingegen sie als Bestandteile komplizierter gebauter Polysaccharide wie des Pektins und der Gummiarten nachgewiesen sind. Es soll hier nur darauf nachgewiesen werden, daß zwischen l-Arabinose und d-Galaktose dieselben Beziehungen bestehen wie zwischen Xylose und Glykose. Dies mögen die nachstehenden Formeln zeigen; vgl. im übrigen S. 77.



Polymere Mannosen (Mannane) sind dagegen in größerer Zahl bekannt. Sie finden sich vorzüglich in den Verdickungsschichten der Samenzellwände, kommen aber auch im Holz und in unterirdischen Speicherorganen vor. Eingehender unter-

sucht ist das Mannan der Steinnuß und das der Salepwurzel, Substanzen von differierenden Eigenschaften, obwohl sie von Säuren ausschließlich in d-Mannose gespalten werden. Die fermentative Spaltung des Salepmannans (Malzauszug) verläuft über ein Disaccharid, die Mannobiose. Bezüglich der Eigenschaften der Mannose vgl. S. 35.

Anlässlich der Hemicellulosen wäre noch der Gerüstsubstanz der Kohlarten zu gedenken, die zur Cellulose in naher Beziehung steht. Aus den Blättern von Weiß- und Rosenkohl, den Blättern und Strünken von Rotkohl und den Blättern und verbildeten Blütenständen von Blumenkohl läßt sich ein Polysaccharid herauspräparieren, das im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Hemicellulosen durch Säuren nur äußerst schwer spaltbar und in 5proz. Natronlauge unlöslich ist. Von der Cellulose unterscheidet es sich durch seine Zusammensetzung, da es außer aus Glykose auch aus Fructose (10%) aufgebaut ist, und seine noch sehr viel größere Resistenz gegen hydrolytische Agenzien. Es liefert jedoch das Röntgenspektrum der Hydratcellulose. Es muß heute noch dahingestellt bleiben, ob es sich um eine besondere Form der Cellulose in Verbindung mit fructosehaltigen Verunreinigungen oder um eine neue Gerüstsubstanz handelt. Jedenfalls muß im Pflanzenreiche weit mehr als das bisher geschah, nach solchen gefahndet werden (H. PRINGSHEIM und BORCHARD).

Polysaccharide, die bei der Hydrolyse verschiedene Zucker liefern, werden im übrigen häufiger beschrieben. Die Einheitlichkeit dieser Arabo-galaktane, Glykoarabane usw. ist jedoch zweifelhaft, wenn auch das Beispiel der Pektinstoffe beweist, daß sich verschiedene Zucker am Aufbau eines Polysaccharids beteiligen können.

## 6. Pektinstoffe und Gummiarten.

In den fleischigen Organen junger Pflanzen, in den Blättern, Wurzeln, Früchten und grünen Stengeln, sind polymere Kohlenhydratsäuren weit verbreitet, die man unter dem Begriff der Pektinstoffe zusammenfaßt. Sie treten vor allem in den Mittellamellen der Zellsysteme auf, scheinen aber auch die Zellwand selbst zu durchdränken. Im allgemeinen wird ihnen die Funktion zugeschrieben, die einzelnen Zellen miteinander zu verkitten; bei ihrer gallertartigen Struktur dürfte ihnen daneben eine regulierende Wirkung auf den Wassergehalt und den Turgor der Zellen zukommen.

Pektinstoffe finden sich ferner gelöst im Saft der Obstfrüchte. Sie besitzen in diesem Vorkommen die Eigenschaft, konzentrierte Zuckerlösungen bei Anwesenheit schwacher Säuren zum Gelatinieren zu bringen. Die Obstsaft erstarren infolgedessen nach kurzem Verkochen mit Zucker zu den sog. Gelees, die für die menschliche Ernährung Verwendung finden.

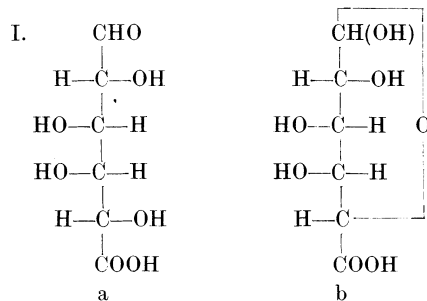
Ihrer chemischen Natur nach stellen die Pektinstoffe außerordentlich kompliziert gebaute Polysaccharide dar. Die ältere Strukturklärung ist kontrovers; sie ergab mit Sicherheit die Beteiligung von Arabinose und von Galaktose am Aufbau des Pektinmoleküls sowie die einer Säure vom Typus der Glykuronsäure (vgl. S. 46). Wie F. EHRlich nachgewiesen hat, handelt es sich jedoch nicht um Glykuronsäure selbst, sondern um die ihr stereoisomere d-Galakturonsäure. VON FELLEBERG wies dann Methylalkohol unter den integrierenden Pektinbestandteilen nach und F. EHRlich fügte dem den Befund von Essigsäureresten hinzu. Es sei dies bezüglich auf die zusammenfassenden Darstellungen aus der Feder von F. EHRlich hingewiesen.

Im allgemeinen hat man zu unterscheiden zwischen wandständigem und zwischen gelöstem Pektin. Das Pektin der Zellwand (Mittellamelle) liegt in einer in Wasser unlöslichen Form vor, die als Protopektin, Pektinogen oder — nach

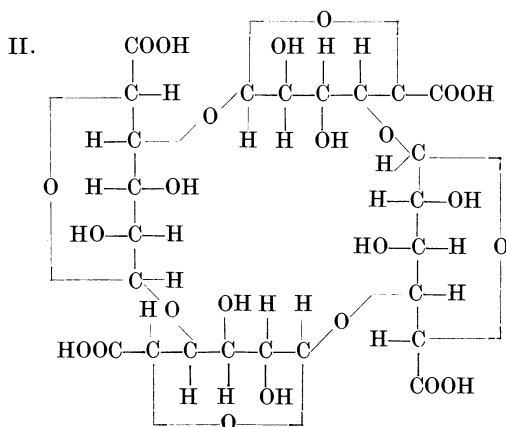
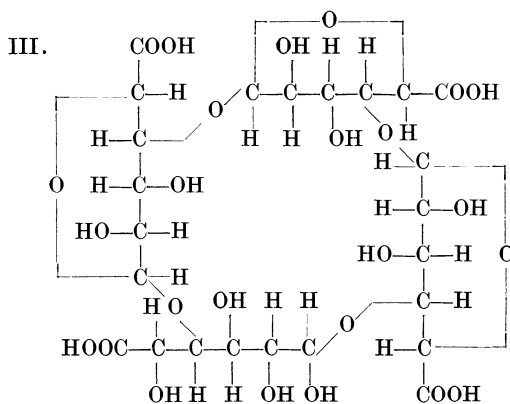
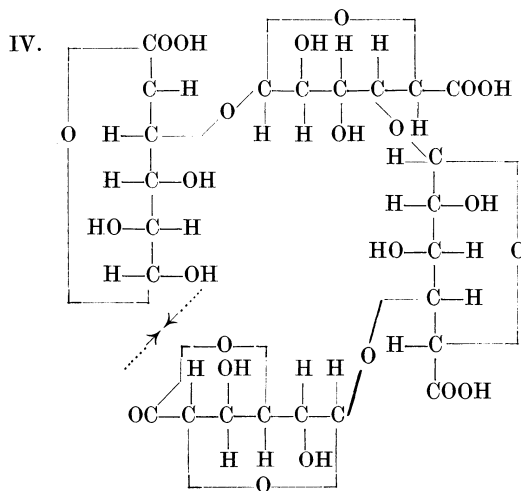
EHRlich — als Pektin schlechtweg bezeichnet wird. Um Zellwandmaterial von Pektin zu befreien, extrahiert man mit verdünnten Lösungen organischer Säuren (Oxalsäure, Citronensäure) oder deren Ammoniumsalze, z. B. mit 0,5proz. Ammonoxatlösung, die selbst die letzten Spuren von Pektin entfernt. Eine möglichst schonende Isolierung des Pektins erreicht man ferner nach EHRlich durch längere Behandlung des Zellwandmaterials mit siedendem Wasser. Als Ausgangsmaterial eignet sich entweder das Albedo der Orangenschalen oder der in der Form der getrockneten Rübenschnitzel vorliegende Rückstand der Rübenzuckerfabrikation. Das Pektin wird durch das siedende Wasser aus der Zellwand herausgespalten, erleidet jedoch bei dieser Behandlung bereits Zersetzung. Es gibt nunmehr an heißen 70proz. Alkohol ein Araban (30%) ab, das ursprünglich nicht in freier Form in der Zellwand enthalten war.

F. EHRlich bezeichnet das durch Extraktion mit siedendem Wasser gewonnene Pektinpräparat als Hydratopektin. Nach Entfernung des alkohollöslichen Arabans hinterbleibt das Calcium-Magnesium-Salz einer Pektinsäure, das wohl identisch ist mit den „Pektin“-Präparaten früherer Autoren. Die ihm zugrunde liegende Pektinsäure ist immer noch sehr kompliziert zusammengesetzt.

Durch vorsichtige saure Hydrolyse gelang es nun EHRlich, aus dieser Pektinsäure das eigentliche Kernstück des Pektinmoleküls herauszuschlagen. Es scheidet sich aus den Hydrolysenansätzen unlöslich ab und stellt eine polymere Galakturonsäure dar, in der vier Galakturonsäuremoleküle (Formel I) durch glykosidische Bindungen zu einem Ring zusammengeschlossen sind. Sie wird als *Tetragalakturonsäure a* bezeichnet. Die Formel II gibt ihre Konstitution nur vorläufig wieder, da die exakte Konstitutionsbestimmung durch Methylierung und Identifizierung der methylierten Spaltprodukte noch nicht durchgeführt worden ist.

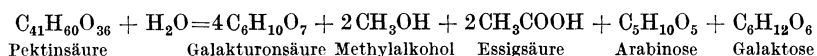


Bei der totalen Hydrolyse zerfällt die Tetragalakturonsäure in die monomere Galakturonsäure. Diese ist wie die Glykuronsäure eine Aldehydcarbonsäure (Formel Ia), die im freien Zustand wie jeder andere Zucker in zwei stereoisomeren Ringformen (Formel Ib), als  $\alpha$ - und als  $\beta$ -Galakturonsäure, vorliegt. Sie teilt mit der Glykuronsäure die Eigenschaft, mit Naphthoresorcin und Salzsäure eine intensivrote Färbung zu liefern. Ferner spaltet sie wie die Glykuronsäure bei genügend langer Destillation in 12proz. Salzsäure die Carboxylgruppe quantitativ ab (TOLLENS und LEFÈVRE) und geht dabei in Furfurol über. Die bei der TOLLENS-Destillation entwickelte Menge Kohlensäure ist daher ein direktes Maß der anwesenden „Uronsäuren“. Im Gegensatz zur Glykuronsäure geht die Galakturonsäure bei der Oxydation in die schwerlösliche, optisch inaktive Schleimsäure über. Die positive Schleimsäurereaktion der Pektinstoffe wurde jedoch lange Zeit hindurch nicht der Galakturonsäure, sondern der d-Galaktose zugeschrieben (vgl. S. 45). Die überragende Bedeutung der Galakturonsäure für den Aufbau der Pektinstoffe erkannte erst Ehrlich, der sie in Substanz isolierte.

Tetragalakturonsäure a,  $C_{20}H_{28}O_{16}(COOH)_4$   $[\alpha]_D = +275^\circ$ Tetragalakturonsäure c,  $C_{20}H_{28}O_{16}(COOH)_4 \cdot H_2O$   $[\alpha]_D = +285^\circ$ Tetragalakturonsäure b,  $C_{20}H_{28}O_{16} \left( \begin{smallmatrix} CO \\ \vdots \\ O \end{smallmatrix} \right) (COOH)_3$   $[\alpha]_D = +250^\circ$

Es möge nicht unerwähnt bleiben, daß die Tetragalakturonsäure a bei der Behandlung mit Alkali in das Salz einer sog. Tetragalakturonsäure c übergeht, die sich durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser von der Tetrasäure a unterscheidet. F. EHRLICH schreibt ihr die Konstitution der Formel III zu, die aus der Formel II durch Anlagerung eines Moleküls Wasser unter Öffnung eines Sauerstoffringes hervorgeht.

An die Tetragalakturonsäure a sind die übrigen Komponenten des Pektinmoleküls chemisch gebunden. Die Pektinsäure enthält auf jeden Tetragalakturonsäurekomplex zwei esterartig gebundene Methylalkoholreste, die durch Säuren wie durch Alkalien leicht abgespalten werden. Die Pektinsäure ist also eine Estersäure mit zwei freien Carboxylgruppen, die im nativen Pektin durch Calcium- und Magnesiumionen abgesättigt sind. Ferner enthält sie auf jeden Tetragalakturonsäurekomplex je 1 Mol. Arabinose und Galaktose, außerdem noch zwei Acetylreste; doch kann über die Art der Bindung dieser Stoffe bis jetzt nichts Genaueres ausgesagt werden. Bei der totalen Hydrolyse zerfällt also die Pektinsäure nach der Gleichung:

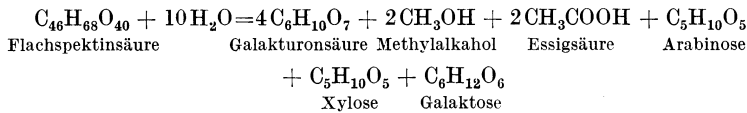


Von dem wandständigen Pektin ist das in den Fruchtsäften gelöste weitgehend verschieden. Es zeichnet sich vor allem durch einen erhöhten Gehalt an Methoxylresten aus. Dieser bedingt die Gelierkraft der Obstpektine, während das wandständige Rüben- und Orangenpektin für die Bereitung von Gelees wertlos ist. Aber auch in den Obstpektinen ist als Kernstück die tetramere Galakturonsäure a enthalten, die hier an allen vier Carboxylgruppen durch Methylalkohol verestert sein kann. Dafür fehlen in den löslichen Obstpektinen die übrigen Komponenten des wandständigen Pektins ganz oder zum Teil.

Pektin wird im allgemeinen nur in jungen Pflanzen angetroffen, während es in verholztem Pflanzengewebe zu fehlen pflegt. An seine Stelle tritt dort die schon mehrfach erwähnte Inkrustationssubstanz, das Lignin. Es ist nun interessant, die allmähliche Umwandlung des ursprünglichen Pektins zu verfolgen. Die bereits stark verholzte reife Flachsfaser enthält z. B. ein Pektin, das sich in seiner Zusammensetzung von den vorerwähnten Pektinen stark unterscheidet. Das durch Ausziehen mit siedendem Wasser zu gewinnende Hydratopektin des Flachses stellt ein Gemisch dar, das wieder zu 45% aus dem Calcium-Magnesium-Salz einer Pektinsäure besteht, zum restlichen Teil aber nicht mehr aus einem Araban, sondern aus einem komplizierten alkohollöslichen Hexopentosan, an dessen Aufbau sich Arabinose, Xylose, Galaktose und Fructose neben etwa 25% eines ligninähnlichen Harzes beteiligen. Auch die Pektinsäure des Flachses ist stark verändert. Ihr Kernstück ist nicht mehr die ringförmige Tetrasäure a, sondern eine Tetragalakturonsäure b mit offener Kette und reduzierenden Eigenschaften. Sie besitzt etwa die Formel IV auf S. 82 und steht in genetischer Beziehung zur Tetrasäure a, da sie aus dieser auch durch milde Säurehydrolyse gewonnen werden kann. Offenbar hat das Flachspektin während des Wachstums eine ähnliche Hydratation und Aufspaltung des Tetrarings erfahren.

Ferner sind die am Galakturonsäurekern des Flachspektins stehenden Kohlenhydratreste verändert. Neben Arabinose und Galaktose (je 1 Mol.) tritt 1 Mol. Xylose auf. Im übrigen enthält die Flachspektinsäure wieder auf einen Tetragalakturonsäurekomplex 2 Estermethoxyle und 2 Acetylgruppen. Sie zerfällt bei der totalen Säurehydrolyse nach der Summenformel:





Die mannigfaltigen Umwandlungen der Pektine im Pflanzenorganismus vollziehen sich unter dem Einfluß von Fermenten, deren Tätigkeit in einer großen Anzahl von Fällen mit Sicherheit nachgewiesen ist. Sie kommen weitverbreitet in Pflanzensäften vor, ferner in Bakterien und Schimmelpilzen, von denen höhere Pflanzen häufig befallen werden. Zu erwähnen ist hier die Pektase, die lösliches Pektin demethyliert und bei Anwesenheit von Kalk in das Calciumsalz einer Pektinsäure überführt, das zur Gallert-Bildung befähigt ist. Auf ihre Tätigkeit ist das bisweilen zu beobachtende spontane Festwerden von Obstsaften zurückzuführen. Ferner kennt man verschiedene Enzyme, die wandständiges Pektin in Lösung überführen und zum Teil weitgehend spalten. Sie finden sich nach EHRlich besonders in der Takadiastase, dem Fermentgemisch eines exotischen Schimmelpilzes. Ihre Tätigkeit kann bis zur Bildung reiner monomeren Galakturonsäure voranschreiten. EHRlich fand ferner Teilfermente, die speziell die Arabankomponente des Hydratopektins zu Arabinose aufspalten können (Arabanasen); sie sind in *Penicillium glaucum* und in einem dem Perisporaceen nahestehenden Schimmelpilz enthalten. Die auf S. 78 erwähnte Decarboxylierung der Uronsäuren zu den Pentosen dürfte ebenfalls unter dem Einfluß von Teilfermenten des Pflanzenorganismus erfolgen, die jedoch bis jetzt noch nicht direkt nachgewiesen werden konnten.

Der Pektinabbau durch Gärung bietet technisches Interesse. Zur Gewinnung der auf Leinen zu verspinnenden Flachsfaser unterwirft man das reife Flachsstroh einer sog. Röste, einem Fäulnisprozeß, bei dem die Mittellamellen des Zellgewebes durch Bakterientätigkeit gelöst werden, so daß das Gewebe in die Einzelfasern zerfällt. Auch die Tabakfermentation ist ein enzymatischer Vorgang, der auf eine Zerstörung des in den Tabakblättern enthaltenen Pektins hinausläuft.

Im Anschluß an die Pektinstoffe mögen die pflanzlichen Gummiarten Erwähnung finden. Sie dienen dem Verschuß von Wunden in der Rinde, die entweder durch künstliche Verletzung erzeugt wurden oder durch Aufplatzen der Rinde entstanden sind, das nach längerer Regenzeit unter dem Einfluß von Sonnenschein erfolgen kann. Die Gummiarten sind teilweise gut in Wasser löslich und besitzen erhebliche Klebkraft, weshalb ihnen technische Bedeutung zukommt. Erwähnt sei nur der sog. arabische Gummi, der von tropischen Akazienarten erzeugt wird. An seinem Aufbau beteiligen sich Arabinose, Galaktose und eine polymere Uronsäure, die aber hier im Gegensatz zu den Pektinstoffen nicht Galakturon- sondern Glykuronsäure ist (WEINMANN). Auch im Kirschgummi, dem Ausschwitzungsprodukt der Kirsch-, Pflaumen- und Aprikosenbäume, ist Arabinose und Galaktose nachgewiesen. Im übrigen ist aber über den chemischen Aufbau dieser Substanzen wenig Sicheres bekannt.

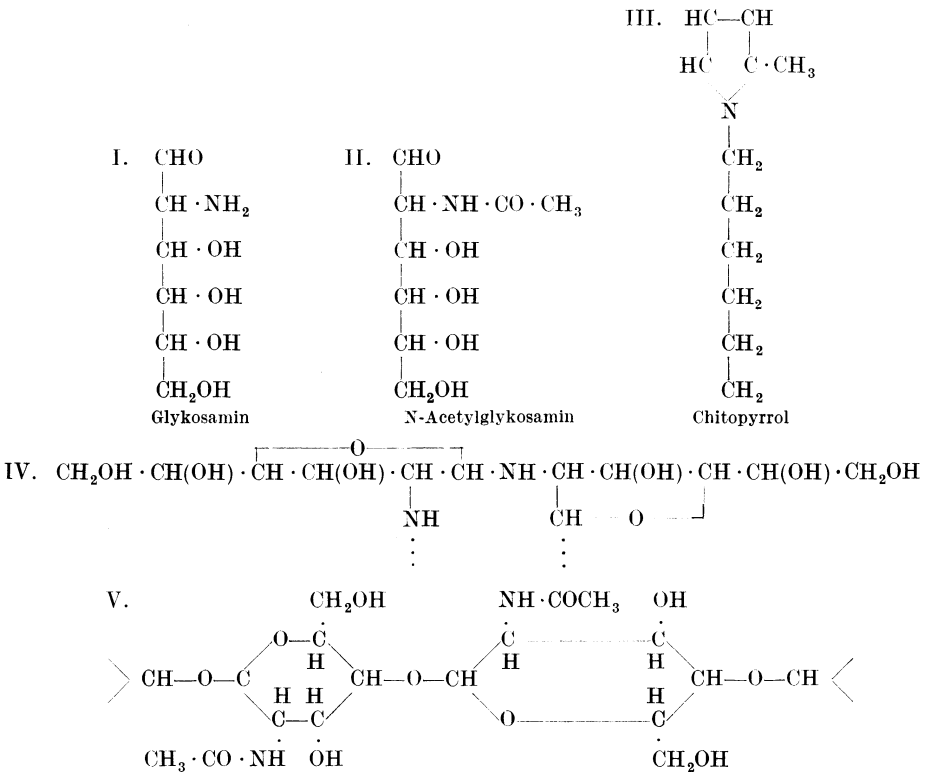
## 7. Chitin.

Das Gerüstpolysaccharid Chitin zeichnet sich vor allen hier besprochenen polymeren Kohlenhydraten durch seinen Stickstoffgehalt aus. Es ist hauptsächlich bei den Tieren verbreitet, kommt aber auch in pflanzlichen Zellwänden vor, recht allgemein bei den Pilzen.

Chemischen und physikalischen Einflüssen gegenüber ist das Chitin noch indifferentere als die Cellulose. Mit dieser wird es gelegentlich verwechselt, da beide Gerüstsubstanzen mit Chlorzinkjod violette Farbreaktionen liefern. In

Kupferoxydammoniak ist das stickstoffhaltige Polysaccharid unlöslich; konzentrierte Säuren dagegen lösen und hydrolysieren es in der Wärme zu einer 2-Aminoglykose, dem sog. Glykosamin (Formel I) und zu Essigsäure.

Die Essigsäure ist in dem ursprünglichen Polysaccharid in Form von Acetylgruppen enthalten, und zwar kommt auf jeden Glykosamin- ein Acetylrest. Bei der Kalischmelze des Chitins werden diese Essigsäuregruppen abgespalten, ohne daß gleichzeitig eine Hydrolyse des Polysaccharids erfolgt. Man erhält dann ein dem Chitin noch sehr nahestehendes acetylfreies Polysaccharid, das Chitosan. Dieses besitzt ebensowenig wie das Chitin selbst Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGScher Lösung und zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, gut krystallisierende Salze zu bilden. Mit Chlorzinkjod und mit Jodjodkali-Schwefelsäure liefert es ebenfalls eine rotviolette Färbung, mit Brom eine scharlachrote, die beim Erwärmen wie die Jodstärkereaktion wieder verschwindet.



Erst in neuerer Zeit ist im Hepato-Pankreassaft der Weinbergschnecke ein chitinspaltendes Fermentsystem bekannt geworden (P. KARRER [2]). Das native Polysaccharid wird allerdings nur sehr langsam angegriffen, schneller dagegen, wenn es durch Lösen in kalter konzentrierter Salzsäure und Wiederausfällen mit Wasser in seiner Struktur gelockert worden ist. Als Endprodukt der fermentativen Chitinhydrolyse erhält man N-Acetylglykosamin (Formel II) in Ausbeuten bis zu 87% der Theorie, eine Verbindung, die auch durch partielle Säurehydrolyse des Chitins erhalten werden kann. Wenigstens ein Teil der Acetylgruppen muß also an die Stickstoffatome gebunden sein. Das Chitosan dagegen wird durch das Schneckenenzym nicht bis zu Glykosamin abgebaut, sondern zu Polyglykosaminen, in denen etwa 3—4 Aminoglykosereste enthalten sind. Über die Anordnung der N-Acetylglykosaminreste in dem Polysaccharid besteht noch

keine Einigkeit. P. KARRER erhielt bei der Zinkstaubdestillation des Chitins ein 2-Methyl-1-n-hexyl-pyrrol, das sog. Chitopyrrol, von dem er annimmt, sein Atomgerüst sei das gleiche wie das des Chitins. Man käme dann zu der Annahme einer N-glykosidischen Verkettung gemäß Formel IV. Demgegenüber bevorzugen K. H. MEYER und H. MARK (2) die normale glykosidische Verknüpfung der Formel V.

### Literatur.

- ARMSTRONG, E. F.: The Simple Carbohydrates and the Glucosides. 4. Aufl. London 1924.  
BALDWIN, M. E.: J. amer. chem. Soc. **52**, 2907 (1930). — BOESEKEN, I.: Configuration of the Saccharides. Leyden 1925.  
CRAMER, MARC: Les sucres et leurs dérivés. Paris 1927. — CZAPEK, F.: Biochemie der Pflanzen. 2. Aufl., Bd. 1. Jena 1913.  
EHRlich, F.: Z. angew. Chem. **40**, 1305 (1927); Cellulosechemie **140**, 161 (1930).  
FISCHER, EMIL: Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente **1**, 1884—1908. Berlin 1909; **2**, 1908—1919. Berlin 1922. — FREUDENBERG, K., u. E. BBAUN: Liebigs Ann. **460**, 288 (1928). — FREUDENBERG, K., E. BRUCH u. H. RAU: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 3078 (1929). — FREUDENBERG, K., W. KUHN, W. DÜRR, F. BOLZ u. G. v. STEINBRUNN: Ebenda **63**, 1510 (1930).  
HAAR, A. W. VAN DER: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glykosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren. Berlin 1920. — HAMPTON, H. A., W. N. HAWORTH u. E. L. HIRST: J. chem. Soc. London **1929**, 1739. — HAWORTH, W. N.: (1) The Constitution of Sugars. London 1928. — (2) Bericht für die 10. Konferenz der Union Internationale de Chimie. Lüttich 1930. — HÄGGLUND, E.: Cellulosechem. **11**, 1 (1930). — HELFERICH, B., u. E. HIMMEN: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1825 (1928). — HERZOG, R. O., u. W. JANCKE: Z. physik. Chem., Abt. A, **139**, 235 (1928). — HESS, K.: (1) Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter. Leipzig 1928. — (2) Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 518 (1930). — HEUSER, E.: Lehrbuch der Cellulosechemie, 3. Aufl. Berlin 1927. — HONCAMP, F.: Cellulosechem. **8**, 81 (1927).  
KARRER, P.: (1) Polymere Kohlenhydrate. Leipzig 1925. — (2) Kolloid-Z. **52**, 304 (1930). — KELLNER, O.: Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere, 5. Aufl.  
LEIBOWITZ, J.: (1) Z. angew. Chem. **39**, 1143, 1240 (1926). — (2) Cellulosechem. **9**, 125 (1928). — LIPPMANN, E. VON: Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. Braunschweig 1904.  
MAURER, K., u. H. MAHN: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1316 (1927); **62**, 332 (1929). — MEYER, K. H., H. HOPFF u. H. MARK: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1103 (1929). — MEYER, K. H., u. H. MARK: (1) Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 593 (1928); Z. physik. Chem., Abt. B, **2**, 115 (1929); Cellulosechem. **9**, 61 (1928); **11**, 91 (1930). — (2) Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1936 (1928). — MICHEEL, F.: Ebenda **63**, 347 (1930). — MICHEEL, F., u. K. HESS: Ebenda **60**, 1898 (1927). — MOLISCH, H.: Mikrochemie der Pflanzen, 2. Aufl. Jena 1921.  
NEUBERG, C.: Vgl. z. B. die Zusammenfassung in C. OPPENHEIMER: Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. 2, 2. Aufl. Jena 1924. — NEUBERG, C., u. M. KOBEL: (1) Biochem. Z. **203**, 463 (1928); **210**, 466 (1929). — (2) Ebenda **207**, 233 (1929). — (3) Ebenda **216**, 493 (1929). — NÁRAY-SZABÓ, St. v.: Liebigs Ann. **465**, 299 (1928).  
PRINGSHEIM, H.: (1) Die Polysaccharide, 2. Aufl. Berlin 1923. 3. Aufl. in Vorbereitung. — (2) Zuckerchemie. Leipzig 1925. Unter Mitwirkung von J. LEIBOWITZ. — PRINGSHEIM, H., u. H. BORCHARDT: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 664 (1930). — PRINGSHEIM, H., J. REILLY u. P. P. DONOVAN: Ebenda **62**, 2378 (1929). — PRINGSHEIM, H., u. A. STEINGROEVER: Kohlenhydrate, in: Die Methoden der organischen Chemie, hrsg. von HOUBEN, 3. Aufl., Bd. 3. Leipzig 1929.  
RASSOW, B., u. L. WOLF: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2949 (1929). — REILLY, J., H. PRINGSHEIM u. P. P. DONOVAN: Ebenda **63**, 1093 (1930).  
SAMEC, M.: Kolloidchemie der Stärke. Dresden u. Leipzig 1927. — SCHLUBACH, H. H., u. ELSNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1493 (1929); **63**, 362 (1930). — SCHMIDT, E.: Papierfabrikant **26**, 673 (1928). — SCHMIDT, E., K. MEINEL, K. NEVROS u. W. JANDEBEUR: Cellulosechem. **11**, 49, 74 (1930). — SPONSLER, O. L., u. W. H. DORE: Colloid Symposium Monograph. New York 1926. Cellulosechem. **11**, 186 (1930).  
TOLLENS, B.: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 3. Aufl. Leipzig 1914.  
WAKSMAN, S. A.: Cellulosechemie **8**, 97 (1927); **11**, 209 (1930). — WALTON, R. P.: A Comprehensive Survey of Starch Chemistry. New York 1928.  
WEINMANN, F.: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1637 (1929). — WINOGRADSKY, J.: An. Inst. Pasteur **43**, 549 (1929). — WOHL u. FREUDENBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 309 (1923).  
ZEMPLÉN, G., u. F. F. NORD: Kohlenhydrate, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, hrsg. von E. ABDERHALDEN, Abt. I, T. 5. Berlin u. Wien 1922.

## β) Fette und Wachse.

Von

Dr. WILH. HALDEN

Institut für Biochemie und Mikrobiologie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 7 Abbildungen.

### 1. Einleitung.

Die Verwendungsgebiete der Fette und Wachse sowie die ihrer Umwandlungsprodukte sind außerordentlich zahlreich. Die reinen Fette gehören zu den wesentlichen Bestandteilen der menschlichen Ernährung; vielfach werden sie auch als Medikamente benützt. Von besonderem Interesse für die Landwirtschaft sind die Rückstände der Ölgewinnung aus Saaten und Früchten, nämlich die als Krafftutter in steigendem Maße verwendeten Ölkuchen und Schrote. Außerdem kommen als wichtige Erzeugnisse der Fettindustrie hauptsächlich in Betracht:

Polymerisierte Öle (Standöl, Dicköl, Lithographenfirnis); Öllacke, Ölfarben, Ölkitt; oxydierte Öle („geblasene“ Öle, Linoleum); oxydierte Trane (Moëllon, Degras); Lederfette; vulkanisierte Öle (Faktis); sulfurierte Öle (Türkischrotöle); Wollschmälzmittel; fetthaltige Schmiermittel und Bohröle; technische Fettsäuren (Oleine, Stearin); Kerzen; Seifen; Glycerin (Anordnung nach Ad. GRÜN [1]).

*Geschichtliches.* Bei dem häufigen Vorkommen und der vielseitigen Verwendbarkeit der Öle und Fette ist es selbstverständlich, daß diese Stoffe schon in den ältesten Zeiten für den Menschen von Bedeutung waren. Im klassischen Griechenland und im Römischen Reich war die Gewinnung des Olivenöles von großer Wichtigkeit; im alten Ägypten wurden insbesondere Leinöl, Ricinusöl und Sesamöl gepreßt. Aus anderen Ländern sind nur spärliche Überlieferungen bekannt, es ist jedoch nicht daran zu zweifeln, daß bei allen Urvölkern tierische und pflanzliche Fette Gegenstände des täglichen Bedarfes bildeten. Aus dem Mittelalter (um 1100 n. Chr.) stammen Aufzeichnungen über die Pressung von Leinöl, Walnuß-, Mohn- und Olivenöl, sowie über Verfahren zur Herstellung von Ölanstrichen, aber auch Angaben über das Kochen von Leinöl zwecks Erhöhung seines Trockenvermögens. Das zur Zeit der Renaissance besonders starke Interesse für Malerei führte zu mancherlei neuen Erkenntnissen auf dem Gebiete der trocknen Öle. Fortschritte in der Technologie der Ölgewinnung datieren jedoch erst aus dem 17. Jahrhundert n. Chr., und zwar nahmen sie von Holland ihren Ausgang, wo auch damals mit der Verwendung von Ölkuchen zur Viehfütterung begonnen wurde. Das Ende des 18. Jahrhunderts brachte die Erfindung der hydraulischen Presse, die späterhin die Entwicklung der Ölgewinnung zu einer Großindustrie ermöglichte.

Die für die Kenntnis der Zusammensetzung der Fette grundlegende Entdeckung des Glycerins (um 1780 in Olivenöl, Butter und im Schweinefett) ist auf C. W. SCHEELE zurückzuführen. Von größter Bedeutung für die weitere Erforschung der Fette und Wachse wurden die bahnbrechenden Arbeiten von M. E. CHEVREUL, der zeigen konnte, daß die Fette Verbindungen des Glycerins mit bestimmten organischen Säuren („Fettsäuren“) sind; CHEVREUL begann auch die erfolgreiche Untersuchung des Cholesterins. Durch die Erkenntnis von der Glyceridnatur der Fette wurde nicht nur die chemische Wissenschaft befruchtet, sondern diese Entdeckung bildete auch die Grundlage für den späteren großen Aufschwung der fettverarbeitenden Industrien.

Die richtige Anschauung über die physiologische Funktion der Fette als Reservestoffe des pflanzlichen und tierischen Organismus wurde erstmalig in bestimmter Form von L. CHR. TREVIRANUS und insbesondere von J. F. MEYEN ausgesprochen.

Um die Mitte des 19. Jahrhunderts begann sich das Verfahren der Extraktion von Ölsaaten mit Lösungsmitteln Eingang zu verschaffen, das im Laufe der letzten Jahre zu hoher Vollendung gelangte (vgl. S. 120 bei Sojabohnenöl). Auch die ersten Versuche zur Raffination technischer Fette (Bleichung, Entsäuerung) stammen aus jener Zeit. Das Jahr 1860 bringt das WALTON-Verfahren zur Erzeugung von Linoleum aus oxydiertem Leinöl. Ein Jahrzehnt darauf wird durch MÈGE MOURIÉS die Margarineindustrie begründet, deren Entwicklung durch die in der Folgezeit ausgearbeiteten Verfahren zur weitestgehenden Veredlung der Rohstoffe und des Fertigproduktes sehr gefördert wurde. So war es vor allem die technische Hydrierung von Ölen zum Zwecke ihrer „Härtung“, die für die Herstellung der Margarine, dann aber auch für andere fettverarbeitende Industrien hochbedeutsam wurde. Den ersten praktischen Erfolg auf dem Gebiete der Fetthärtung erzielte W. NORMANN (1) im Jahre 1902 mit seinem Verfahren zur Anlagerung von Wasserstoff an flüssige Fettsäuren, Glyceride und Öle mit Hilfe fein verteilten Kontaktmetalles (Nickel). Im gleichen Jahre erhielten die Vereinigten Chemischen Werke Charlottenburg (W. CONNSTEIN, E. HOYER und H. WARTENBERG) ein Patent für ihr Verfahren zur enzymatischen Fettspaltung mittels Ricinussamen (s. a. S. 102). Ebenfalls im Jahre 1902 wurde P. KREBITZ sein Kalkverseifungs-Verfahren geschützt, wonach die zu spaltenden Fette mit Kalkmilch verseift und die entstandenen Kalkseifen mit Soda in die Natronseifen übergeführt werden. Dieses Verfahren hat neben den von E. TWITCHELL begründeten Kontaktspaltungen die größte Verbreitung gefunden.

Dem bei der Fettspaltung anfallenden Glycerin wurde durch die Erfindung des Dynamits (ALFRED NOBEL [1867]) ein großes Absatzgebiet erschlossen und die zunehmende Nachfrage nach Reinglycerin bewirkte wieder einen bedeutenden Aufschwung der Seifenindustrie. Als in Deutschland während des Weltkrieges die natürlichen Glycerinquellen zu versiechen drohten, wurde das „Protol“-Verfahren zum Retter in der Not, indem es die biologische Gewinnung von Glycerin aus Zucker kennen lehrte (W. CONNSTEIN und K. LÜDECKE). Der Mangel an Fettstoffen führte auch zu zahlreichen Versuchen der technischen Erzeugung von Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen, von denen insbesondere die Verfahren von AD. GRÜN (2), FRANZ FISCHER und H. H. FRANCK größeres Interesse beanspruchen. In diesem Zusammenhange müssen auch die wichtigen Arbeiten erwähnt werden, die zum künstlichen Aufbau von Glyceriden führten, der mit den Namen M. BERTHELOT und AD. GRÜN (3) dauernd verknüpft ist, sowie die Synthesen von E. ABDERHALDEN und E. EICHWALD (optisch aktive Glyceride), M. BERGMANN (Acetonylglyceride) und D. HOLDE (2); ferner die Untersuchungen von A. BÖMER und T. P. HILDITCH, denen die Isolierung vieler Glyceride aus den natürlichen Fetten gelang. In jüngster Zeit glückte AD. GRÜN (4) die von anderen Forschern vergeblich angestrebte Totalsynthese einiger einfacher Phosphatide (Lecithin, Kephalin), deren nahe Verwandtschaft mit den Fetten schon seit A. STRECKER bekannt war. Von hervorragender Bedeutung war schließlich die von A. WINDAUS (2) in Gemeinschaft mit A. F. HESS u. a. gemachte Entdeckung, daß Ergosterin, ein ständiger Begleiter vieler Fette, durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die antirhachitische Wirksamkeit des Vitamin D erhält.

Ausführlichere Angaben über die Entwicklung der Biochemie der Fette und Wachse finden sich auf S. 97—108. Kurze Hinweise auf die historische Entwicklung der Fettuntersuchung sind im 7. Kapitel („Analytisches“) zu finden.

## 2. Chemische Natur der Fette und Wachse.

Die natürlichen Fette sind Gemische von Glyceriden wechselnder Zusammensetzung, denen meist in sehr geringen Mengen freie Säuren, höhere Alkohole

(Sterine) oder unter Umständen auch Kohlenwasserstoffe, Phosphatide, Lipochrome und Vitamine beigemischt sind. Als Glyceride bezeichnet man die esterartigen Verbindungen des dreiwertigen Alkohols Glycerin  $C_3H_5(OH)_3$  mit Säuren verschiedenartiger Konstitution, für die im folgenden einige Beispiele zusammengestellt sind.

*Fettsäuren.* 1. Gesättigte Säuren vom allgemeinen Typus  $C_nH_{2n}O_2$  oder  $C_nH_{2n+1}COOH$ :

Bezeichnung	Bruttoformel	Vorkommen
Capronsäure . . . . .	$C_6H_{12}O_2$	Palmfette
Caprylsäure . . . . .	$C_8H_{16}O_2$	ebenda
Caprinsäure . . . . .	$C_{10}H_{20}O_2$	ebenda
Laurinsäure . . . . .	$C_{12}H_{24}O_2$	Palmfette, Lorbeerfett
Myristinsäure . . . . .	$C_{14}H_{28}O_2$	Cocosfett, Muskatnußbutter
Palmitinsäure . . . . .	$C_{16}H_{32}O_2$	weit verbreitet
Stearinsäure . . . . .	$C_{18}H_{36}O_2$	ebenso
Arachinsäure . . . . .	$C_{20}H_{40}O_2$	Erdnußöl
n-Behensäure . . . . .	$C_{22}H_{44}O_2$	ebenda
Lignocerinsäure . . . . .	$C_{24}H_{48}O_2$	ebenda
n-Hexakosansäure . . . . .	$C_{26}H_{52}O_2$	ebenda

2. Ungesättigte Säuren mit einer Doppelbindung ( $C_nH_{2n-2}O_2$  oder  $C_nH_{2n-1}COOH$ ):

Bezeichnung	Bruttoformel	Vorkommen
Ölsäure . . . . .	$C_{18}H_{34}O_2$	In den meisten Fetten
Eucasäure . . . . .	$C_{22}H_{42}O_2$	Cruciferenöle

3. Ungesättigte Säure mit zwei Doppelbindungen ( $C_nH_{2n-4}O_2$  oder  $C_nH_{2n-3}COOH$ ):  
 Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  in den meisten trocknenden pflanzlichen Ölen, aber auch in einigen tierischen Fetten.

4. Ungesättigte Säuren mit drei Doppelbindungen ( $C_nH_{2n-6}O_2$  oder  $C_nH_{2n-5}COOH$ ):

a) Linolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$  insbesondere im Leinöl, ferner im Perillaöl, Hanföl, Sojabohnenöl, Walnußöl, Fichtensamenöl, Kiefersamenöl sowie in einigen Beerensamenölen aus den Familien der Rosaceae, Ericaceae und Caprifoliaceae (Holunderbeerenöl).

b) Eläostearinsäure  $C_{18}H_{30}O_2$  als Triglycerid im chinesischen Holzöl.

5. Die Ricinolsäure, eine ungesättigte Oxysäure von der Bruttoformel  $C_{18}H_{34}O_3$ , bildet in Form ihres Triglycerids den Hauptbestandteil des Ricinusöles.

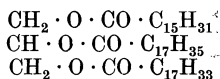
6. Zweibasische Säuren  $C_nH_{2n}(COOH)_2$  sind im Japantalg (s. S. 95, 97) nachgewiesen worden, und zwar die Japansäure  $C_{14}H_{28}(COOH)_2$  und ihre nächstniederen Homologen.

7. Von speziellem Interesse sind die optisch-aktiven, einfach-ungesättigten Säuren von cyclischer Struktur und der Bruttoformel  $C_{18}H_{32}O_2$  (Hydnocarpus- und Chaulmoogra-säure) sowie ein niederes Homologes  $C_{14}H_{24}O_2$ , die sämtlich eine starke physiologische Wirkung besitzen; sie kommen als Hauptbestandteile in den Ölen der Gattung Hydnocarpus (Fam. Flacourtiaceae, s. unten) vor und ihre Ester werden ebenso wie die Öle selbst mit Erfolg zur Behandlung der Lepra verwendet (H. SCHLOSSBERGER).

Die meisten Fette enthalten mehrere der im vorstehenden genannten Säuren, da es nicht die Regel ist, daß die alkoholische Komponente der Glyceride mit nur einer Fettsäure verestert ist. Am häufigsten führen die pflanzlichen Fette Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linol- und Linolensäure. In tropischen Ölfrüchten finden sich oft Myristinsäure und Laurinsäure sowie ihre nächstniederen Homologen. Säuren besonderer Struktur bilden meist in Form einfacher Triglyceride (s. unten) den Hauptbestandteil von Fetten, die infolgedessen eine ausgeprägte Eigenart zeigen, wie z. B. Chinesisches Holzöl (bis 80% Eläostearinsäure), Ricinusöl (80—85% Ricinolsäure) und die Hydnocarpusfette (bis 90% Chaulmoogra-säure).

*Glyceride.* Die Verbindungen des Glycerins mit Säuren werden als Mono-, Di- bzw. Triglyceride bezeichnet, je nachdem ob eine, zwei oder drei der Hydroxylgruppen verestert sind. Einfache oder „einsäurige“ Triglyceride nennt man die Ester des Glycerins mit einer und derselben Fettsäure, z. B. Tri'aurin, das Tri-

glycerid der Laurinsäure (vorwiegend im Lorbeerfett); Trimyristin, das Triglycerid der Myristinsäure (in den Fetten von Myristica-Arten); Tripalmitin, Tristearin und Triolein (in vielen Fetten des Pflanzen- und Tierreiches). Im allgemeinen finden sich aber die Fettsäuren in den natürlichen Fetten vorwiegend als Bestandteile sog. gemischtsäuriger Glyceride vor, bei denen zwei oder drei verschiedene Säurereste an ein Molekül Glycerin gebunden sind. Das in verschiedenen Fetten gefundene  $\alpha$ -Palmito- $\beta$ -stearo-olein hat beispielsweise die Formel:



D. HOLDE (1) hat zuerst nachdrücklich darauf hingewiesen, „daß die oft verhältnismäßig großen, in flüssigen Fetten sich findenden Mengen an festen Säuren auch in Form ihrer niedrig schmelzenden Verbindungen mit 1 bzw. 2 Mol. Ölsäure und 1 Mol. Glycerin vorhanden sein können“ und hieraus schon damals die richtige Folgerung gezogen: „so erklären sich leicht die bisher anscheinend noch nicht beachteten Widersprüche zwischen dem beträchtlichen Gehalt an festen Säuren und den im Vergleich hierzu niedrig liegenden Erstarrungspunkten der meisten Öle“.

Als Beispiele für zweisäurige Triglyceride seien erwähnt: Myristo-dilaurin, Lauro-dimyristin, Palmito-dimyristin und Myristo-dipalmitin in Palmfetten (A. BÖMER [1, 2]). Von dreisäurigen Glyceriden ist das Caprylo-lauro-myristin der Hauptbestandteil des Cocosfettes, das Caprylo-myristo-olein der Hauptbestandteil des Palmkernöles; das Palmito-oleo-linolein wurde neben anderen Triglyceriden im Leinöl aufgefunden (AD. GRÜN und G. SCHICHT A.-G.).

Die natürlichen Wachse unterscheiden sich in chemischer Hinsicht von den Fetten hauptsächlich durch das Fehlen eines Bestandteiles, des Glycerins. Die Wachse bestehen zwar in den meisten Fällen auch vorwiegend aus Estern hochmolekularer Säuren; diese sind jedoch nicht an Glycerin, sondern an hochmolekulare, meist einwertige Alkohole gebunden. Neben diesen Wachsalkoholen finden sich in den natürlichen Wachsen häufig freie Säuren und höhere Kohlenwasserstoffe; die Coniferenwachse enthalten als Hauptbestandteile innere Ester von Oxyfettsäuren; für das äußerlich fettartige Wollwachs ist die Gegenwart großer Mengen von Cholesterinen kennzeichnend. Bei anderen Wachsen sind Kohlenwasserstoffe vorherrschend (z. B. beim Apfelschalenwachs) oder auch Abkömmlinge von Wachsäuren zugegen (z. B. Montansäureketon im Montanwachs).

Als Bestandteile vieler Wachse findet man folgende *Wachsalkohole* der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ :

Bezeichnung	Bruttoformel	Schmelzpunkt	Vorkommen
Cerylalkohol . . .	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}$	80°	In vielen Wachsen, sowie in manchen Fetten Carnaubawachs Bienenwachs
Myricylalkohol .	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$	87,5°	
Melissylalkohol .	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}\text{O}$	87°	

Von der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$  ist das Phytol ( $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ ) als Chlorophyll-Komponente in allen grünen Pflanzenteilen vorhanden.

Von größter physiologischer Bedeutung sind die Sterine, einfach- oder mehrfach-ungesättigte polycyclische, hydroaromatische Verbindungen, deren Konstitution hauptsächlich durch A. WINDAUS (3) weitgehend aufgeklärt wurde. Allen Sterinen ist eine sekundäre Alkoholgruppe gemeinsam.

Manche Wachsalkohole, insbesondere die Sterine, sind ständige Begleiter der Fette, in denen sie zusammen mit den öfters anwesenden Kohlenwasserstoffen das sog. Unverseifbare bilden (s. S. 111). In tierischen Organen finden sich vorwiegend Cholesterine ( $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ ), in pflanzlichen Organismen dagegen nur Phytosterine.

Die Isomerie der verschiedenen Sterine mit der Bruttoformel  $C_{27}H_{46}O$  ist durch sterische Verschiedenheit bedingt.

## Phytosterine.

Bezeichnung	Bruttoformel	Schmelzpunkt	Acetat-Schmelzpunkt	Vorkommen
Sitosterin . .	$C_{27}H_{46}O$	141° (unkorr. 137,5°)	126—137° (je nach der Herkunft)	Fast in allen Pflanzenfetten
Brassicasterin	$C_{28}H_{46}O$	148°	157—158°	Rüböl
Stigmasterin	$C_{30}H_{50}O$	169—170°	141°	Calabarbohnen
Ergosterin . .	$C_{27}H_{42}O$	160—161° (Nach H. WIELAND)	180,5°	Hefe
Neosterin . .	$C_{27}H_{44}O$	164—165°	173—174°	Hefe (H. WIELAND)
Faecosterin . .	$C_{27}H_{46}O$	161—163°	159—161°	dgl.
Ascosterin . .	$C_{27}H_{46}O$	141—142°	—	dgl.
Zymosterin . .	$C_{27}H_{44}O$ (Nach H. WIELAND)	108—110°	104—106°	Hefe (I. SMEDLEY-MACLEAN)

*Wachssäuren.* Zwischen den Säuren, die vorwiegend in den natürlichen Fetten vorkommen, einerseits und den Wachssäuren andererseits läßt sich keine scharfe Grenzlinie ziehen. Die Palmitinsäure ist z. B. ein Bestandteil zahlreicher Fette und Wachse. Als ausgesprochene „Wachssäuren“ sind unter anderen die folgenden zu bezeichnen:

## 1. Einbasische gesättigte Säuren.

Bezeichnung	Bruttoformel	Schmelzpunkt	Vorkommen
Carnubasäure . . .	$C_{24}H_{48}O_2$	74°	Carnaubawachs, Kaffeebohnenwachs, Wollwachs
Cerotinsäure . . .	$C_{26}H_{52}O_2$ ( $C_{27}H_{54}O_2$ )	77,8° 82—82,5°	Bienenwacharten, Carnaubawachs, Wollwachs u. a.
Carbocerinsäure . . .	$C_{27}H_{54}O_2$	82°	Montanwachs
Montansäure . . .	$C_{29}H_{58}O_2$	86,5°—86,8°	ebenda; auch im Bienenwachs
Melissinsäure (Myricinsäure) . . . . .	$C_{30}H_{60}O_2$	91°	Carnaubawachs
Melissinsäure . . . . .	$C_{31}H_{62}O_2$	89—90°	Bienenwachs

2. Gesättigte Oxyfettsäuren: Sabininsäure  $C_{12}H_{24}O_3$  und Juniperinsäure  $C_{16}H_{32}O_3$  im Blattwachs der Coniferen. Ebenda findet sich

3. Thapsiasäure  $C_{14}H_{28}(COOH)_2$ , eine normale Dicarbonsäure.

*Wachsester.* Die Mehrzahl der zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen von hochmolekularen Alkoholen mit höheren Säuren ist noch nicht isoliert worden. Einige der natürlich vorkommenden Wachsester sind die folgenden:

Bezeichnung	Bruttoformel	Schmelzpunkt	Vorkommen
Cerylpalmitat . . . . .	$C_{26}H_{53}OCOC_{15}H_{31}$	79°	Mohnwachs
Cerylcerotat . . . . .	$C_{26}H_{53}OCOC_{25}H_{51}$	82°	Andenpalmenwachs, Sonnenblumenöl
Myricylcerotat . . . . .	$C_{30}H_{61}OCOC_{25}H_{51}$	—	Carnaubawachs
Melissylpalmitat („Myricin“) . . . . .	$C_{31}H_{63}OCOC_{15}H_{31}$	—	Andenpalmenwachs
Phytosterinpalmitat . . . . .	$C_{27}H_{45}OCOC_{15}H_{31}$	88—88,5°	Mais-Pollenwachs

*Kohlenwasserstoffe.* Als Bestandteile vieler Wachse sowie des Unverseifbaren mancher Fette sind höhere Kohlenwasserstoffe nachgewiesen worden, so z. B. im Rosenwachs gesättigte Verbindungen vom Typus  $C_nH_{2n+2}$  mit 16, 20, 21, 22, 23, 26 und 30 Kohlenstoffatomen; im Bienenwachs solche mit 25, 27, 29 und 31 Kohlenstoffatomen; ferner Triakontan  $C_{30}H_{62}$  im Apfelschalenwachs und Dotriakontan  $C_{32}H_{66}$  im Candelillawachs. Auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe finden sich mehrfach in Wachsen vor, so das Ceroten  $C_{26}H_{52}$  im Gramineenwachs.



### 3. Einteilung des Gesamtgebietes (Systematik).

Bis zum Beginn des Jahres 1929 waren über 1600 Fette und Wachse mehr oder weniger eingehend untersucht. Um ein so großes Tatsachenmaterial in übersichtlicher Weise darstellen zu können (W. HALDEN und AD. GRÜN), wurde eine neue Systematik ausgearbeitet, die durch Aufzeigen der biologischen Zusammenhänge der Spender wissenschaftlich begründet ist und die durch Berücksichtigung der chemischen Beziehungen so weit als möglich auch praktischen Bedürfnissen entspricht. Hiernach werden die *Pflanzenfette* nur in zwei Hauptgruppen geteilt<sup>1</sup>, die trocknenden Öle und die nichttrocknenden Öle mitsamt den festen Pflanzenfetten (W. HALDEN [1]). Innerhalb dieser beiden Hauptgruppen sind die Fettarten in der gleichen Reihenfolge geordnet, wie es ihre Stammpflanzen, nach Klassen, Reihen, Familien usw. gruppiert, im botanischen System sind. Es führen nämlich die Pflanzen einer und derselben Familie oft ähnlich zusammengesetzte Fette. Das Bestehen gemeinsamer Merkmale bei den Fetten bestimmter botanisch-systematischer Gruppen hat auch schon vor langer Zeit dazu geführt, bestimmte Fettsäuren nach den Pflanzenfamilien zu benennen, für deren einzelne Arten ihr Vorkommen charakteristisch ist; so ist z. B. die Laurinsäure ein häufiger Bestandteil der Fette von Lauraceen, die Myristinsäure bildet den Hauptbestandteil der Myristicaceenfette; Linol- und Linolensäure führen ihren Namen zufolge ihres Vorkommens im Öl des Leins, der zur Familie Linaceae gehört. Nach T. P. HILDITCH weisen die Fette jeder botanisch einheitlichen Gruppe (Familie) gewisse gemeinsame Merkmale auf, die sie von den Fetten anderer Familien unterscheiden. Die ausgedehnten Untersuchungen von J. PIERAERTS über die Öle aus der Reihe Malvales (Familien: Tiliaceae, Malvaceae, Bombacaceae, Sterculiaceae) haben gezeigt, daß gewisse Analogien nicht nur innerhalb einer Pflanzenfamilie, sondern auch bei den Gliedern der botanisch übergeordneten Gruppen — den *Reihen* — bestehen können.

Die bloße Anwendung des botanischen Einteilungsprinzips im Sinne von S. IVANOW (3) oder von H. JUMELLE wäre jedoch nicht zweckmäßig, da auch häufig Pflanzen aus benachbarten Familien Fette von sehr verschiedener Beschaffenheit führen und manchmal sogar die Arten einer und derselben Familie erheblich voneinander abweichende Fette liefern. Dies ist hauptsächlich dann der Fall, wenn die betreffende Pflanzenfamilie weit über die Erde verbreitet ist und somit ihre fettliefernden Arten unter den verschiedensten klimatischen Bedingungen zur Entwicklung gelangen. Da nun vielfach die geographische Lage der Stammpflanzen für die Zusammensetzung der von ihnen produzierten Fette bestimmend ist (vgl. S. 104), so bedingt auch eine weite Verbreitung meist große Verschiedenheiten der chemischen und physikalischen Natur der Fette solcher Pflanzen. Daher erscheint bei der neuen Klassifizierung der Pflanzenfette das biologische Einteilungsprinzip mit dem chemischen verschmolzen, das die Unterschiede des Sättigungsgrades berücksichtigt.

In die Hauptgruppe „*Trocknende Öle*“ sind alle flüssigen Pflanzenfette eingereiht, die unter normalen Bedingungen, d. h. bei gewöhnlichen Temperatur- und Lichtverhältnissen im dünnen Aufstrich mit der Zeit „trocknen“. Der Grad der Trockenfähigkeit, d. h. die bis zum Antrocknen bzw. Durchtrocknen des Anstriches erforderliche Zeitspanne, schwankt in weiten Grenzen. Für die trocknenden Öle ist charakteristisch ein gewisser Gehalt an Glyceriden der autoxydablen

<sup>1</sup> Die Beibehaltung einer Zwischengruppe („halb-trocknende“ Öle) erscheint nicht zweckmäßig, da einerseits der Sättigungsgrad der Öle stark von klimatischen und anderen Faktoren beeinflusst wird, andererseits die Trockenfähigkeit bis zu einem gewissen Maß auch durch chemische Mittel willkürlich verändert werden kann.

doppelt- und dreifach-ungesättigten Säuren, während sie nur geringe Mengen fester Säuren enthalten. Je größer der Gehalt an mehrfach-ungesättigten Säuren ist, um so größer ist auch die Trockenfähigkeit des Öles. Selbstverständlich sind die dreifach-ungesättigten Säuren infolge ihrer größeren Tendenz zur Autoxydation am wirksamsten.

Es gibt sehr stark trocknende Öle, wie das chinesische Holzöl und die Öle einiger anderer Euphorbiaceen, stark trocknende, wie das Leinöl, weniger stark trocknende, wie das Mohnöl, schwach trocknende, wie das Rüböl oder das Baumwollsamensöl, und schließlich kaum merklich trocknende, wie das Sesamöl. Da es in der Skala der trocknenden Öle alle möglichen Abstufungen gibt, läßt sich auch zwischen den einzelnen Unterabteilungen keine Trennungslinie ziehen. Auch zwischen den ganz schwach trocknenden Ölen und den unter normalen Umständen gar nicht trocknenden besteht keine *Grenzlinie*, sondern nur ein *Grenzgebiet*. Auf diesem Grenzgebiet muß die Einreihung solcher Öle, deren chemisches Verhalten nicht bekannt oder zweifelhaft ist, nach dem botanischen System erfolgen. Wenn also die Trockenfähigkeit eines Öles so gering ist, daß sich nicht mit Sicherheit entscheiden läßt, ob man es noch zu den trocknenden oder schon zu den nichttrocknenden zählen soll, so reihet man es dort ein, wohin es zufolge seiner Abstammung gehört; ist demnach die Stammpflanze näher verwandt mit Arten, die auch ausgesprochen trocknende Öle liefern, so wird man das fragliche Öl zweckmäßig an diese trocknenden Öle anreihen; hat dagegen die Stammpflanze nähere Verwandte unter den Spendern nichttrocknender Öle oder fester Fette, so wird das fragliche Öl dieser Gruppe zugeteilt.

Die zweite Hauptgruppe „*Nichttrocknende Öle und Fette*“ umfaßt die Pflanzenfette mit einem geringen Gehalt an doppelt-ungesättigten Säuren und einem höheren Gehalt an Glyceriden gesättigter Säuren. Nach dem Sprachgebrauch bezeichnet man die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette als Öle; diese Gegenüberstellung ist jedoch vom systematischen Standpunkt unzweckmäßig, da sich diese beiden Kategorien nur durch ihre Konsistenz unterscheiden und diese wiederum in erster Linie eine Frage der herrschenden Temperatur bzw. des Klimas ist. Ein in unserem gemäßigten Klima festes Fett kann in tropischen Gegenden vollkommen flüssig sein, wie dies z. B. beim Cocosfett der Fall ist. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß es auch Fette von sog. schmalzartiger Beschaffenheit gibt, die also weder ausgesprochen fest noch flüssig sind. Deshalb erschien die Vereinigung sämtlicher nichttrocknender Öle jeglichen Konsistenzgrades zu einer Hauptgruppe am vorteilhaftesten. Zwischen die beiden „chemischen“ Hauptgruppen des neuen Pflanzenfettsystems wurde als sog. Zwischengruppe das Ricinusöl eingeschaltet (s. S. 125); infolge seiner Zusammensetzung, die sich von der sämtlicher Fette wesentlich unterscheidet, gebührt dieser Fettart ein eigener Platz im System.

Für die neue Klassifizierung der *Tierfette* ist das zoologische System maßgebend. Die frühere Unterscheidung in Fette von Landtieren und Seetieren wurde fallen gelassen und durch die wissenschaftlich korrektere in Fette der Homiothermen (gleichwarmen Tiere) und der Poikilothermen (wechselwarmen Tiere) ersetzt (W. HALDEN [2]). Mit dieser Einteilung stimmt auch die neue Gliederung der Pflanzenfette in zwei Hauptgruppen überein: die Poikilothermenfette entsprechen den trocknenden Pflanzenölen, die Homiothermenfette (mit Ausnahme der Trane) haben als Gegenstück die nichttrocknenden Pflanzenöle und die festen Pflanzenfette.

Als Einteilungsgrundlage für die pflanzlichen und tierischen *Wachse* dienen auch die biologischen Systeme ihrer Spender. Schwieriger ist die Abgrenzung der Wachse von den Fetten. Da sich diese nur zum Teil durch Berücksichtigung der chemischen Verschiedenheiten durchführen läßt, wurde neuerdings (W. HALDEN und AD. GRÜN) die physiologische Unterscheidung der Wachse und Fette nach ihrer Funktion und der damit zusammenhängenden Lokalisation als Hilfsmittel für die Klassifizierung herangezogen (s. a. S. 96).

## 4. Vorkommen und physiologische Bedeutung der Fette und Wachse.

Die *Fette* sind häufige Bestandteile pflanzlicher und tierischer Zellen und bilden in manchen Geweben die überwiegende Menge der Inhaltsstoffe. Bei großem Ölreichtum sind die Zellen mehr oder weniger vollständig mit Öl angefüllt, wie in den eigentlichen Ölsaaten und -früchten oder in den tierischen Fettgeweben. Ist weniger Fett zugegen, so ist es in den Zellen in Tröpfchenform vorhanden oder bei noch geringeren Mengen in feinsten kolloider Verteilung (sog. Ölplasma, A. TSCHIRCH). Nur in sehr seltenen Fällen dringt Fett in größerer Menge durch die Zellmembran hervor. Diese Erscheinung kann man z. B. bei *Sapium sebiferum* (*Stillingia sebifera*) beobachten, wo die ganzen Samen von einer dicken Fettschicht bedeckt sind („Chinesischer Talg“ oder „Pflanzentalg“).

Tabelle 1. Fettgehalte von Samen, Keimen und Früchten einiger wichtiger Ölpflanzen. (Anordnung nach neuen systematischen Gesichtspunkten, s. S. 92.)

## A. Trocknende Öle.

Bezeichnung des Öles	Pflanzenfamilie (Stammpflanze)	Gehalt (% Öl) im Organ
	Familie Pinaceae:	
Fichtensamenöl . . .	<i>Picea excelsa</i> . . . . .	Samen: 31—33 %
Kiefern Samenöl . . .	<i>Pinus silvestris</i> . . . . .	Samen: 27—32 %
	Familie Gramineae <sup>1</sup> :	
Maisöl . . . . .	<i>Zea Mays</i> . . . . .	Keime: 15—40 %
	Familie Juglandaceae:	
Walnußöl . . . . .	<i>Juglans regia</i> . . . . .	Kern: 40—50 %
	Familie Moraceae:	
Hanföl . . . . .	<i>Cannabis sativa</i> . . . . .	Frucht: 28—35 %
	Familie Papaveraceae:	
Mohnöl . . . . .	<i>Papaver somniferum</i> . . . . .	Samen: 45—50 %
	Familie Cruciferae:	
Rüböle . . . . .	Brassicaarten . . . . .	Samen: 33—45 %
Leindotteröl . . . . .	<i>Camelina sativa</i> . . . . .	Samen: 30—35 %
	Familie Rosaceae:	
Hagebuttensamenöl	<i>Crataegus oxyacantha</i> . . . . .	Samen: 8—10 %
	Familie Leguminosae:	
Sojabohnenöl . . . . .	<i>Glycine soja</i> . . . . .	Samen: 17—20 %
	Familie Linaceae:	
Leinöl . . . . .	<i>Linum usitatissimum</i> . . . . .	Samen: 28—44 %
	Familie Euphorbiaceae:	
Chinesisches Holzöl.	<i>Aleurites Fordii</i> . . . . .	Kern: 42—58 %
	Familie Vitaceae:	
Traubenkernöl . . .	<i>Vitis vinifera</i> . . . . .	Kern, je nach Rasse, Alter bzw. Art der Gewinnung: 6—22 %
	Familie Malvaceae:	
Baumwollsamensöl . . . . .	<i>Gossypium</i> -Arten . . . . .	Frucht: 16—25 % Kern: 34—39 %
(Cottonöl) . . . . .		
	Familie Labiatae:	
Perillaöl . . . . .	<i>Perilla ocimoides</i> . . . . .	Samen: 41—45 %
	Familie Solanaceae:	
Paprikasamenöl . . . . .	<i>Capsicum annuum</i> . . . . .	Samen: 20 %
Tomatensamenöl . . . . .	<i>Solanum lycopersicum</i> . . . . .	Samen: 17—25 %
Tabaksamenöl . . . . .	<i>Nicotiana tabacum</i> . . . . .	Samen: 30—38 %
	Familie Cucurbitaceae:	
Melonensamenöl . . . . .	<i>Cucumis melo</i> . . . . .	Samen: 27—40 %
Kürbiskernöl . . . . .	<i>Cucurbita pepo</i> . . . . .	Kern: 35—37 % entschält: 45—48 %
	Familie Compositae:	
Sonnenblumenöl . . . . .	<i>Helianthus annuus</i> . . . . .	Samen: 24—34 % Kern: 42—55 %

<sup>1</sup> Über andere Gramineenöle s. S. 113—115.

## Zwischengruppe: Ricinusöl.

Pflanzenfamilie	Stammpflanze	Ölgehalt im Organ
Euphorbiaceae . . .	Ricinus communis . . . . .	Samen: 40—55 %; Kern: 56—69 %

## B. Nichttrocknende Öle und feste Fette.

Bezeichnung der Fette	Pflanzenfamilie (Stammpflanze)	Gehalt (% Öl) im Organ
Palmöl . . . . .	Familie Palmae: Elaeis guineensis . . . . .	Fruchtfleisch: 51—67 %
Palmkernöl . . . . .	Elaeis guineensis . . . . .	Kern: 46—53 %
Babassufett . . . . .	Attalea funifera . . . . .	Kern: bis 80 %
Cocosfett . . . . .	Cocos nucifera . . . . .	Coprah (von Steinschale befreiter, getrockneter Kern): 57—75 %
Myricafett . . . . .	Familie Myricaceae: . . . . . Myrica cerifera . . . . .	Überzug der Früchte: 20—25 %
Muskatnußbutter . . . . .	Familie Myristicaceae: Myristica fragrans . . . . .	Samen: 40—45 %
Lorbeerfett . . . . .	Familie Lauraceae: Laurus nobilis . . . . .	Beeren: 24—30 %; Kern: 13—14 % Fruchtfleisch: 7—8 %
Mandelöl . . . . .	Familie Rosaceae: Prunus amygdalus . . . . .	Kern (Mandel): 45—62 %
Erdnußöl . . . . .	Familie Leguminosae: Arachis hypogaea . . . . .	Samen: 29—39 %; Kern: 42—56 %
Chinesischer Talg . . . . .	Familie Euphorbiaceae: Sapium sebiferum (Stillin- gia sebifera) . . . . .	Talgschicht (Belag) der Samen: 18—30 %
Japantalg . . . . .	Familie Anacardiaceae: Rhus-Arten . . . . .	Beeren: 15—27 %; Fruchtfleisch: 40—65 %
Kakaobutter . . . . .	Familie Sterculiaceae: Theobroma cacao . . . . .	Samen: 48—57 %
Chaulmoograöl . . . . .	Familie Flacourtiaceae: Hydnocarpus Kurzii . . . . .	Samen: 31—38 %; Kern: 55 %
Illipetalg . . . . .	Familie Sapotaceae: Bassia longifolia . . . . .	Kern: 55—57 %
Sheabutter . . . . .	Butyrospermum Parkii . . . . .	Kern: 34—57 %
Olivenöl . . . . .	Familie Oleaceae: Olea europaea . . . . .	Früchte: 40—60 %

In physiologischer Beziehung sind die Fette hochwertige Reservestoffe, die eine der wichtigsten Quellen für die Energiegewinnung bei der Sauerstoffatmung bilden. Durch ihren außergewöhnlich hohen Kohlenstoffgehalt (zwischen 74 und 78 % C) verfügen die Fette über eine bedeutende Verbrennungswärme, die weit über das Doppelte der entsprechenden Calorienwerte von Kohlenhydraten oder Eiweißstoffen beträgt. Im allgemeinen ergeben die Fettstoffe bei der Verbrennung Werte zwischen 9 und 10 Calorien, während die Kohlenhydrate Verbrennungswärmen von durchschnittlich 4 Calorien je Gramm Substanz zeigen. Höhere Wärmewerte als die Fette zeigen nur die Wachse und die Terpene, die jedoch vom lebenden Organismus nicht als Oxydationsmaterial ausgenützt werden können; für diesen Zweck sind die Fette infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit besonders geeignet. Die hohe potentielle Energie, die den Fetten durch ihre chemische Zusammensetzung innewohnt, macht es verständlich, daß sie als Vorratsstoffe in den Samennährgeweben der meisten Pflanzen anzutreffen sind. Außer in den Samen und Keimen finden sich größere Fettmengen im Fruchtfleisch mancher Pflanzen, so insbesondere bei *Olea europaea* (Olivenöl) und bei *Elaeis guineensis* (sog. Palmöl).

Die Stammpflanzen der meisten trocknenden Öle sind in der gemäßigten Zone beheimatet. Dagegen liegen die Verbreitungsgebiete der Spender nicht-trocknender Öle und Fette größtenteils in warmen Ländern bzw. in den Tropen. Es kommt nur äußerst selten vor, daß in kälteren Gegenden wachsende Pflanzen feste Fette hervorbringen (z. B. Ulmensamenfett). Häufiger werden auch in der warmen Zone trocknende Öle gewonnen; z. B. Leinöl in Argentinien und Indien, Perillaöl in Japan, Holzöl in China, Japan und Florida. Die Regel, wonach in kälteren Klimaten vorwiegend Öle mit höher-ungesättigten Bestandteilen produziert werden, während in wärmeren Gebieten hauptsächlich Fette mit gesättigten oder einfach-ungesättigten Säuren vorkommen, steht mit der von S. IVANOW (8) aufgefundenen Beeinflussung des Sättigungsgrades der Fette durch die Temperatur während der Samenreife im Einklang (s. S. 103 f.).

In Stengeln („Achsen“), Blättern und Blüten sind Fettdepots selten zu finden; dagegen ist auf der Epidermis dieser Pflanzenteile häufig Wachs abgelagert (s. unten). Die Fettmenge unterirdischer Vorratsorgane ist meist gering; eine Ausnahme bilden die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus*, aus denen man bis zu 28% Fett gewinnen kann. Von größerem physiologischen Interesse ist das Auftreten wechselnder Fettmengen in den Stämmen mancher Holzgewächse während der Winterperiode. Nach ALFRED FISCHER bezeichnet man die weichholzigen Bäume, in deren Holzkörper die Stärke im Winter schwindet, um größeren oder kleineren Fettmengen Platz zu machen, als „Fettbäume“ (z. B. Linde und Birke). Im Gegensatz hierzu behalten die sog. Stärkebäume in ihrem Holzkörper während des Winters die Stärke vollständig oder zum größten Teil. Zwischen den hartholzigen Stärkebäumen und den Fettbäumen kommen die verschiedensten Übergangsformen vor (F. WEBER). In der Rinde aller Bäume wird in der kalten Jahreszeit mehr oder weniger Fett auf Kosten der schwindenden Stärke gebildet. B. NIKLEWSKI hat folgende Schwankungen des Fettgehaltes von Holz und Rinde während der Winterperiode festgestellt (Tabelle 2).

Tabelle 2. Schwankungen des Fettgehaltes von Holz und Rinde zweier „Fettbäume“ während der Winterperiode.

Fettgehalt von Tilia			Fettgehalt von Betula		
Datum	Holz %	Rinde %	Datum	Holz %	Rinde %
30. Dezember .	6,42	7,87	August . .	1,74	1,91
14. Januar . .	7,07	8,35	Oktober . .	2,16	2,10
22. Januar . .	9,16	10,28	14. Januar .	2,29	2,40
29. Januar . .	7,68	8,91	9. Februar .	1,64	2,40

Bei *Prunus*-Rinden-Fett wurden Schwankungen im Bereiche von 1,93 bis ca. 3%, bei *Syringa*-Rinden-Fett von 2,3—3,2% beobachtet. E. ANTEVS in Stockholm konnte zeigen, daß im kälteren nördlichen Klima die Fettbildung aus Stärke größeren Umfang annimmt als bei milderer Wintertemperaturen. Jedenfalls ist die Bildung von Fettstoffen als Kälteschutz von Bedeutung, wenn auch aus den Untersuchungen von CH. COSTER auf Java hervorgeht, daß „die winterliche Stärkefettumwandlung kalter Zonen nicht eine direkt durch die niedrige Temperatur hervorgerufene Umsetzung ist, sondern ein indirekt durch die winterliche Kälte induzierter Vorgang“.

Die *echten Wachse* zeigen nicht nur eine wesentlich andere chemische Zusammensetzung als die Fette, sondern sie unterscheiden sich vom intracellulären Nahrungsfett auch in biologischer Hinsicht durch ihre besondere Funktion und Lokalisierung. Sowohl die pflanzlichen als auch die meisten tierischen Wachse sind Ausscheidungsprodukte der peripheren Gewebeschichten und Drüsen und

wirken als Schutzmittel gegen Wasser, Kälte, intensives Licht und hauptsächlich gegen zu starke Transpiration. Pflanzenwachs findet sich dementsprechend meist an immergrünen Organen sowie auch an Samen, Blüten und Früchten, in dickeren Schichten vorwiegend bei Pflanzen der heißen Zone. Allgemein bekannt ist der bläulichgraue Belag auf Kohlblättern, Weinbeeren und Pflaumen, der aus feinen Wachskörnchen besteht, deren Gesamtheit den zarten „Reif“ ergeben. Auf manchen Früchten zeigt sich die Wachsschicht als mattglänzender Überzug (Apfelschalwachs), bei tropischen Gewächsen oft als spröde Kruste, die mehrere Millimeter dick sein kann und dadurch einen wirksamen Schutz gegen Verdunstung darstellt; Beispiele hierfür sind das Zuckerrohrwachs an den Stengeln von *Saccharum officinarum* (Fam. Gramineae), das Carnaubawachs auf den Blättern von *Copernicia cerifera* (Fam. Palmae), das Andenpalmenwachs an Blättern und Stämmen von *Ceroxylon andicola* (Fam. Palmae), das Wachs des sog. Kerzenstrauches (*Sarcocaulon Burmanni*, Fam. Geraniaceae), dessen Wachspanzer besonders stark ausgebildet ist, u. a. Bei den Nadeln der Coniferen sind die Vorhöfe der Spaltöffnungen mit feinkörnigem Wachs erfüllt, das als Transpirationsschutz dient. Von großer Bedeutung sind auch die wachsartigen Überzüge, die den reifenden Samen nach außen abschließen und schützen; die Wachshülle der Sonnenblumenkerne z. B. führt als Hauptbestandteil Cerylycerotat, einen typischen Wachsester.

Nicht immer zeigen die lipoiden Substanzen, deren äußere Beschaffenheit, Funktion und Lokalisation sie als Wachse erscheinen läßt, auch die chemische Zusammensetzung dieser Körperklasse. So besteht z. B. das sog. Myricawachs („Myrtle wax“), der wachsartige Überzug der Früchte von *Myrica cerifera*, vorwiegend aus Tripalmitin, etwa 8% Trimyrystin sowie geringen Mengen anderer Glyceride. Irreführend ist auch die Bezeichnung Japanwachs für das talgartige Fett japanischer *Rhus*-Arten; es durchsetzt in Gestalt dicker Ablagerungen an der Innenseite der Zellwände das Fruchtparenchym und besteht vorwiegend aus den Glyceriden der Palmitinsäure, der Stearinsäure und einiger Dicarbonsäuren, insbesondere der Japansäure.

Vom chemischen Standpunkt noch nicht aufgeklärt ist die Zusammensetzung der Ölüberzüge mancher Blüten und Früchte (LINSBAUER-WIESNER, H. MOLISCH [1], F. KNOLL, A. v. LINGELSHEIM, F. POHL); wahrscheinlich handelt es sich um Mischungen von fetten Ölen mit flüssigen Kohlenwasserstoffen.

## 5. Biochemie der Pflanzenfette.

### a) Fettbildung.

$\alpha$ ) *Im reifenden Samen.* Das wichtigste Material für die Fettbildung im pflanzlichen Organismus sind die Kohlenhydrate, von denen die Pflanze in verschiedenen Organen große Mengen speichert, die dem reifenden Samen allmählich zugeführt werden. Die Umwandlung eines mehr oder weniger großen Teiles dieser Kohlenhydrate in Fett vollzieht sich hauptsächlich in den Reserveorganen der Ölsamen. Der Übergang von Stärke und Zucker in Fett erfolgt im Laufe des Reifungsvorganges in der Weise, daß zunächst ein Abbau der Kohlenhydrate zu ihren Spaltprodukten eintritt, aus denen sich dann die beiden wichtigsten Komponenten der Fette bilden, die Fettsäuren und das Glycerin; diese bleiben zunächst nebeneinander bestehen, was aus den hohen Säurezahlen (s. S. 110) der meisten Öle unreifer Samen geschlossen werden kann. Das letzte Stadium der Fettbildung in Ölsaaten ist durch die Vereinigung von Glycerin und Fettsäuren zu Triglyceriden unter dem Einfluß synthetisierender Enzyme (Lipasen) gekennzeichnet (S. IVANOW [4]).

Der experimentelle Beweis für die Umwandlung von Kohlenhydraten in Fette während des Reifungsprozesses wurde erstmalig von A. MÜNTZ erbracht, der während der Samenreife des Rapses eine Verminderung des Glykosegehaltes und eine entsprechende Zunahme des Ölgehaltes beobachtete. Auf breiterer Basis zeigte LECLERC DU SABLON bei Walnüssen und Mandeln das Verhältnis zwischen Fett- und Kohlenhydratmenge in verschiedenen Reifestadien. Schließlich gelangte S. IVANOW (2) bei seinen Untersuchungen „über den Stoffwechsel beim Reifen ölhaltiger Samen“ zu folgenden Ergebnissen bei Lein (*Linum*), Hanf (*Cannabis*), Mohn (*Papaver*) und Raps (*Brassica napus*): Nach dem Abfallen der Blüten setzt die Ölbildung langsam ein, wird nach ca. 2 Wochen sehr bedeutend, um in den letzten 2—3 Wochen vor der Samenreife wieder an Intensität einzubüßen. Parallel mit der Abnahme der Kohlenhydrate und der Zunahme der Fettmenge erfolgt in manchen Fällen (anscheinend nur bei stark trocknenden Ölen) eine Erhöhung des Gehaltes an ungesättigten Bestandteilen, wie der Anstieg der Jodzahlen (s. S. 110) zeigt; so gab ein Öl von *Linum usitatissimum* im Anfangsstadium der Samenreife die Jodzahl 120,6 (I, entsprechend 2—4% Ölgehalt), nach zwei Wochen 150,9 (II, entsprechend 11% Öl), nach weiteren zwei Wochen 168,1 (III, entsprechend 32,5% Öl) und am Ende der Reifeperiode, nach sieben Wochen 175,3 (IV, entsprechend 35% Öl). Die Zunahme des Gehaltes an Linolensäure war aus der Erhöhung der Hexabromidzahl (s. S. 111) ersichtlich, die im Laufe der ersten Entwicklungsperiode in raschem Tempo anstieg: I. 10,3; II. 37,0; III. 42,7; IV. 42,3—42,9. Bei der Analyse von Sonnenblumensamen (von *Helianthus annuus*) fand S. IVANOW (2) in Erweiterung der Versuchsergebnisse älterer Autoren eine allmähliche Zunahme des Ölgehaltes auf Kosten der schwindenden Kohlenhydrate, wie die folgende Tabelle zeigt:

Datum	Glykose %	Pentosane %	Cellulose %	Öl %
17. August . . .	7,2	19,8	32,5	19,5
28. August . . .	2,9	15,8	30,9	24,3
10. September . . .	1,0	13,2	25,0	31,9

Die physiologische Seite des Stoffwechsels während der Samenreife kennzeichnet S. IVANOW (2, S. 188) in folgender Weise: „Die Umwandlung der Glykose in Öl ist ein sehr wichtiger, physiologischer Prozeß. Beim Reifen der Samen stellt die Pflanze ein System dar, auf dessen einem Ende — in den Stamnteilen nämlich — die Bildung von Kohlenhydraten in löslicher Form stattfindet. Der Zellsaft erscheint von diesen löslichen Verbindungen gesättigt. Auf dem anderen Ende des Systems — das wäre also in den Samen — findet eine andere Umwandlung statt: es wird die wasserlösliche in eine wasserunlösliche Form gebracht. Die osmotisch wirksamen Substanzen verlieren ihre osmotischen Kräfte in den Samen. Damit erscheint aber das Gleichgewicht gestört, weshalb die Diffusion die osmotischen Unterschiede auszugleichen strebt. Kurz, solange nicht die Reservestoffe auf dem einen Ende des Systems verbraucht sind, muß eine Störung des osmotischen Gleichgewichtes nebeneinanderliegender Gewebekomplexe eintreten. Es herrscht ein osmotisches Gefälle von dem einen Ende des Systems zum anderen. In der Überführung der löslichen Verbindungen in solche unlöslicher Form liegt eine vorzügliche Anpassung der Pflanze, die darauf abzielt, den gesamten Nährstoffvorrat aus den Stamnteilen in die Samen zu überführen. Deshalb sehen wir auch, daß die Hauptmasse der Nährstoffe in allen Samen in Wasser unlöslich ist wie Proteinsubstanzen, Öle und Stärke.“

Wichtige Aufschlüsse über die Beziehungen des Samenfettes zum Gehalt an Wachsen und Harzen während des Reifungsvorganges lieferte W. KLEBERGER (1). Er fand, daß der Ätherextrakt der unten genannten Ölsaaten im Stadium der Grünreife hauptsächlich aus wachsartigen und harzähnlichen Substanzen besteht. Während der Gelbreife nimmt die Menge des „Gesamtfettes“ (Ätherextrakt) sehr stark zu und erreicht die Hälfte oder weit über die Hälfte des Fettgehaltes in den reifen Samen; aber der Anteil an Wachsen und Harzen ist in diesem Stadium

noch verhältnismäßig groß. Erst bei der Vollreife, d. h. in dem Stadium, in dem die ganze Pflanze einen vollständigen Vegetationsabschluß erkennen läßt und die Samen ihre normale Reifefarbe zeigen, wird das Maximum des Ölgehaltes erreicht; Harze und Wachse bilden nur mehr einen verschwindenden Anteil an der Gesamtmenge des Ätherextraktes. Eine Ausnahme bildet der Hanf, bei dem der größte Teil des Öles schon im Stadium der Gelbreife gefunden wurde.

Tabelle 3. Zunahme des Ölgehaltes im Samen während des Reifungsvorganges. (Nach W. KLEBERGER.)

Pflanze	Grünreife: % Öl		Gelbreife: % Öl		Vollreife: % Öl	
	in frischer Saat	nach zwei-monatigem Lagern	in frischer Saat	nach zwei-monatigem Lagern	in frischer Saat	nach zwei-monatigem Lagern
Hanf . . . . .	15,6	15,8	24,3	29,8	29,5	29,8
Mohn . . . . .	3,5	3,8	17,3	23,8	40,5	40,9
Raps . . . . .	2,1	2,7	10,7	18,6	42,6	42,8
Rübsen . . . . .	1,9	2,3	10,3	17,9	41,2	41,3
Leindotter . . . . .	4,2	4,1	15,8	22,6	26,5	26,5
Lein . . . . .	4,3	4,5	15,4	23,1	34,8	34,9

β) *Fettbildung durch Mikroorganismen.* C. v. NÄGELI und O. LOEW haben bei ihren Untersuchungen über die Fettbildung in Mikroorganismen bei Schimmelpilzen Fettgehalte bis zu 50%, bei Brauereihefen bis zu 5% des Trockengewichtes beobachtet. Später wurden mehrfach Versuche zur Erhöhung des Fettgehaltes der Hefe angestellt; erfolgreich waren aber erst diejenigen von P. LINDNER (2), der schon im Jahre 1895 erkannt hatte, daß Kulturhefen unter Umständen reichlich Fett bilden können. Einige Jahre darauf wurde von P. LINDNER bei einer Torularart auf mikroskopischem Wege eine starke Verfettung festgestellt. Die Bedingungen für eine willkürliche Beeinflussung der Fettbildung durch Mikroorganismen wurden jedoch erst in den Kriegsjahren ermittelt. Zunächst fand P. LINDNER (1) im *Endomyces vernalis* einen Pilz, dessen künstliche Verfettung lohnend erschien, da sich auf entsprechenden Nährböden, insbesondere aber bei Alkoholfuhr, in den einzelnen Zellen bedeutende Fettmengen nachweisen ließen. Dann wurde „die direkte Einwirkung von Alkoholdämpfen auf verschiedene Brauerei- und Brennereihefen untersucht und dabei eine überraschend schnelle Fettbildung beobachtet. Die Einwirkung vollzog sich ohne Mithilfe einer Nährlösung, indem die Betriebshefen in dünner Schicht auf Glasplatten aufgestrichen den Dämpfen ausgesetzt wurden“ (P. LINDNER [3]).

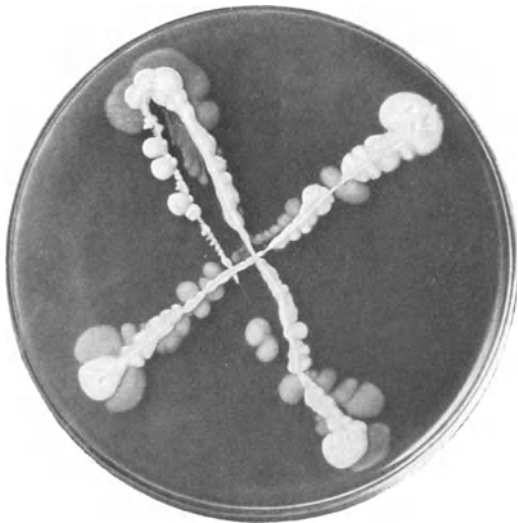


Abb. 1. Strichkultur einer Reinzucht von untergäriger Brauereihefe, Typus FROBERG, auf Würze-Agar; 19 Tage alt, weitgehende Verfettung (vgl. Abb. 7, Mikrophotographie).  $\frac{2}{3}$  natürliche Größe. (Phot. ROLAND KUNZE.)

In normalen Hefezellen sind nur wenig lipide Substanzen zugegen; größere Fettmengen finden sich in alten, degenerierten oder solchen Zellen, die unter un-



günstigen Bedingungen zur Entwicklung gelangten. Künstlich kann man die Fettbildung erhöhen durch Zufuhr von Alkohol, Kohlenhydraten oder Milchsäure bei ausreichendem Luftzutritt (P. LINDNER [4]) oder durch Acetaldehyd (H. HAEHN).

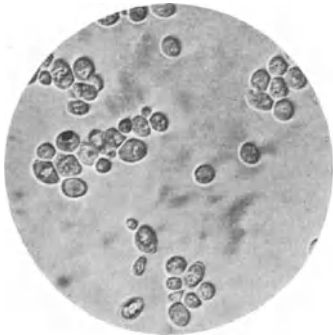


Abb. 2. Hefezellen im ursprünglichen Stadium; auf Bierwürze gezüchtet.



Abb. 3. Nach 3 Wochen Alkohol-Einwirkung: Fettreiches Stadium (Fett z. T. in Tropfenform ausgetreten).

Ungefärbte Präparate von Reinzuchten untergäriger Brauereihefe der Firma Brüder Reininghaus A.-G., Graz. Mikrophotographien, Vergrößerung 460 fach.

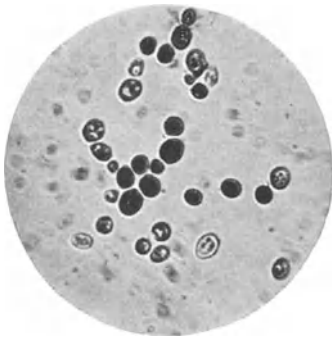


Abb. 4.

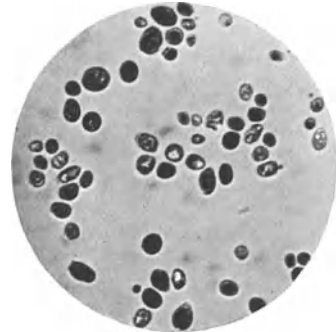


Abb. 5.

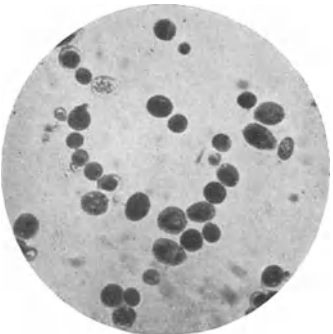


Abb. 6.

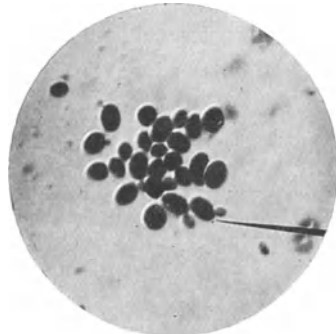


Abb. 7.

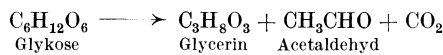
Abb. 4—7. Mikrophotographien (Vergrößerung 460 fach) verschiedener Stadien der Hefefettbildung. Fixierung der Präparate mit Formol; Kontrastfärbung mit Methylenblau-Sudan III. Die durch Sudan III gelbrot gefärbten lipoidreichen Zellen erscheinen im Bilde schwarz. Abb. 4 nach 6 Tagen; Abb. 5 nach 8 Tagen; Abb. 6 nach 15 Tagen; Abb. 7 nach 19 Tagen: sämtliche Zellen (außer den kleinen, mit Pfeil bezeichneten Sproßzellen) stark verfettet; entnommen der Strichkultur, vgl. Abb. 1. (Mikrophot. ROLAND KUNZE.)

Im Laufe von Versuchen zur Lipoidanreicherung in Hefen wurde vom Verfasser auch die allmähliche Zunahme des Fettgehaltes auf mikroskopischem Wege verfolgt, wofür hier einige Beispiele zu finden sind: Die Abb. 1 zeigt eine Strichkultur von untergäriger Brauereihefe,

Typus FROBERG, auf Würze-Agar nach starker Verfettung; die Abb. 2—7 sind Mikroaufnahmen verschiedener Stadien der Fettanreicherung bei der gleichen Hefereinzucht (W. HALDEN und R. KUNZE).

Wie bei der Behandlung von Hefekulturen mit Äthylalkohol, erfolgt eine Dehydrierung zu Acetaldehyd auch bei der Essiggärung als erste Stufe (C. NEUBERG und F. F. NORD). Grundlegende Untersuchungen über das diesen Vorgang katalysierende Enzym, die Alkohol-Dehydrase, haben H. WIELAND und A. BERTHO veröffentlicht. Für den Aufbau der höheren Fettsäuren dürfte hauptsächlich das von C. NEUBERG und J. HIRSCH aufgefundene Kohlenstoffketten knüpfende Enzym, die Carboligase, in Betracht kommen; diese könnte z. B. die geradlinige Aneinanderlagerung von Aldehyden unter intermediär stattfindender Aldol- und Säurebildung (C. NEUBERG und B. ARINSTEIN) zu Verbindungen mit 12, 16, 18 und mehr Kohlenstoffatomen bewirken (H. HAEHN und W. KINTTOF [1]).

Durch die Untersuchungen von C. NEUBERG erscheint auch die Erklärung der Fettbildung aus Kohlenhydraten im allgemeinen nähergerückt; jedenfalls ist hiernach der Acetaldehyd eine der wichtigsten Zwischenstufen bei der Umwandlung von Glykose in Fettsäuren (s. a. H. HAEHN und W. KINTTOF [2]). Das zur Glyceridsynthese nötige Glycerin kann sich aus Glykose nach der zweiten NEUBERGSchen Vergärungsform bilden, wenn der Acetaldehyd „abgefangen“ wird:



Der obenerwähnte Aufbau von Fettsäuren aus Acetaldehyd unter Vermittlung der Carboligase dürfte nun gewissermaßen das „physiologische Abfangmittel“ vorstellen, das die Entstehung von Glycerin ermöglicht. Die Endphase der Fettbildung ist dann die Verschmelzung von Fettsäuren mit Glycerin unter dem Einfluß synthetisierender Lipasen (s. a. S. 102).

Tabelle 4. Biologische Fettbildung bei verschiedenen Temperaturen (s. S. 102).  
I. Befunde von TERROINE, BONNET, KOPP und VÉCHOT.

Versuchsobjekt	Temperatur	Jodzahl des Fettes
Sterigmatocystis nigra (Fam. Mucedinaceae) . . . {	17°	112—116
	35°	83—87
„Bacille de la Fléole“ (Timothy grass bacillus) . . . {	14°	57—59
	35°	31—35

II. Befunde von PEARSON und RAPER.

Versuchsobjekt	Temperatur	Reaktionszeit Tage	Jodzahl des Fettes	
Aspergillus niger (Fam.: Aspergillaceae)	18°	17	146,7—153,6	
		56	145,9—150,2	
				im Mittel: 149
	25°	10	124	
		14	132,5	
		17	131,3	
		35	127	
				im Mittel: 129
	30°	6	92,1	
		7	93,3	
9		99,9		
			im Mittel: 95	
Rhizopus nigricans (Fam.: Mucoraceae)	12°	30	87,2—88,7	
			im Mittel: 88	
	25°	10	79	
		13	77,3	
			im Mittel: 78	

Wichtige Erkenntnisse über die Abhängigkeit des Sättigungsgrades der Pilzfette von der Temperatur während ihrer Entstehung brachten die Untersuchungen von E. F. TERROINE einerseits und von L. K. PEARSON und H. S. RAPER andererseits. Sie züchteten Schimmelpilze und Bakterien bei weit auseinanderliegenden Temperaturen, sonst aber unter genau gleichen Bedingungen auf Glykosenährböden, wobei sich in allen Fällen eine starke Temperaturabhängigkeit des Sättigungsgrades der entstandenen Fette zeigte (vgl. Tabelle 4).

Auch die niederen Pflanzen bilden demnach bei tiefen Temperaturen Fette mit stärker ungesättigten Bestandteilen, bei höheren Temperaturen Fette von höherem Sättigungsgrade. Die angeführten Versuche stimmen im Prinzip mit den Ergebnissen von S. IVANOW (s. S. 104) überein, und man kann sie als Modell für die Fettbildung in der Natur auffassen, wo auch unter rauen klimatischen Bedingungen vorwiegend ungesättigte Fettbestandteile entstehen (bei Pflanzen kälterer Klimaten und bei den Poikilothermen); bei milden oder hohen Temperaturen dagegen hauptsächlich Fette mit gesättigten Komponenten (bei den Pflanzen der Tropen und Subtropen sowie bei der Mehrzahl der Homiothermen).

#### b) Fettverbrauch (im keimenden Samen).

Die erste Stufe bei der Umwandlung des Samenfettes in wasserlösliche Stoffe ist die enzymatische Spaltung in Fettsäuren und Glycerin. Lipasen, d. h. hydrolyisierende Enzyme, die einen Zerfall der Fettsäureester unter Wasseraufnahme bewirken, findet man im Pflanzenreich in den meisten Ölsamen und -früchten sowie in vielen Pilzen. W. SIGMUND und J. R. GREEN waren die ersten, die ein fettspaltendes Enzym in keimenden Ricinussamen entdeckten. W. CONNSTEIN, E. HOYER und H. WARTENBERG (1) erbrachten später den Nachweis, daß schon die ruhenden Samen eine Lipase enthalten, und daß zur Auslösung einer kräftigen Fettspaltung nur eine bestimmte Säurekonzentration erforderlich ist. Die wichtigsten Erkenntnisse über den Mechanismus der Lipolyse im keimenden Samen wurden durch die Untersuchungen von R. WILLSTÄTTER und E. WALDSCHMIDT-LEITZ gewonnen; sie fanden, daß die Natur der im Samen vorhandenen Lipase sich im Laufe der Keimung ändert. Das ursprüngliche, mit einer Proteinsubstanz verankerte Enzym, die „Samenlipase“, ist in neutralem Medium unwirksam, das Wirkungsoptimum liegt bei  $p_H = 4,7-5,0$ . Bei fortschreitender Keimung erfolgt jedoch ein hydrolytischer Abbau der Proteinkomponente der Samenlipase durch ein eiweißspaltendes Enzym, wodurch die neue „Keimungslipase“ in steigendem Maße befähigt wird, Fette bei neutraler ( $p_H = 6,8$ ) oder sogar schwach alkalischer Reaktion zu spalten. Aber auch diese Form der Lipase ist nicht beständig, ihre fettspaltende Wirksamkeit verringert sich im letzten Keimungsstadium; dagegen ist die synthetisierende Eigenschaft der Keimungslipase stark ausgeprägt. Nach WALDSCHMIDT-LEITZ verfügt dadurch die keimende Pflanze über eine sehr empfindliche Regulierungsmöglichkeit für die Mobilisierung ihres Reservefettes.

Bezüglich der Umwandlung der durch enzymatische Spaltung entstandenen Fettsäuren gelangte S. IVANOW (7) zu dem Ergebnis, daß die Öle mit einem höheren Gehalt an mehrfach-ungesättigten Säuren während der Keimung rascher aufgebraucht werden, als z. B. das Rapsöl, das nur wenig höher-ungesättigte Fettsäuren enthält; dies veranschaulicht die Tabelle 5.

Das ebenfalls experimentell festgestellte schnellere Absinken der Säurezahl und der Jodzahl bei Ölen mit mehrfach-ungesättigten Bestandteilen während des Keimungsvorganges ist ein weiterer Beweis dafür, daß der Abbau der Fettsäuren um so rascher erfolgt, je weniger gesättigt sie sind. Dies ist verständlich, da für die Oxydation um so mehr Angriffspunkte vorhanden sind, je mehr Lückenbindungen vorliegen. Aus diesem Grunde dürften sich auch in den Samenölen

Tabelle 5. Abnahme des Ölgehaltes im keimenden Samen.

Stammpflanze und Jodzahl des Öles	Ölgehalt des Samens in %	% Öl in den Keimen			Täglicher Verbrauch an Öl
		am 4. Tag	am 8. Tag	am 10. Tag	
Linum usitatissimum Lein (J. Z. 173,4) . .	33,6	26,4	16,0	3,5	30,1 10 = 3,01 g
Cannabis sativa Hanf (J. Z. 150,2) . .	31,5	17,8	11,3	—	20,2 8 = 2,52 g
Papaver somniferum Mohn (J. Z. 140,2) . .	47,0	38,6	31,3	—	15,7 8 = 1,96 g
Brassica napus Raps (J. Z. 94,7) . .	38,3	35,1	33,3	—	5,0 8 = 0,62 g

kälterer Gegenden größere Mengen höher-ungesättigter Fettsäuren anhäufen, deren calorische Ausnützung eine intensivere ist als die der gesättigten Fettsäuren. Andererseits müssen offenbar die Pflanzen, die stärker gesättigte Fette produzieren, davon auch eine größere Menge führen, um bei der Keimung den gleichen Effekt zu erzielen wie die Pflanzen, bei denen ein geringerer Ölgehalt durch dessen höhere Verwertbarkeit ausgeglichen wird. Diese Schlußfolgerung IVANOWS erscheint insofern bewahrheitet, als die tropischen Ölpflanzen meist mehr Fett speichern als die Pflanzen kälterer Zonen (s. Tabelle 1, S. 94).

Die Ergebnisse früherer Untersuchungen wurden in jüngster Zeit durch J. LEMARCHANDS bestätigt, indem er nachwies, daß ohne vorangehende Oxydation zunächst die Aufspaltung der Fettreserven im Samen stattfindet, worauf in erster Linie die ungesättigten Säuren eine weitere Umbildung erfahren. Nach S. IVANOW (7) erfolgt die Zunahme der aus den Spaltprodukten der Fette gebildeten Kohlenhydrate um so rascher, je mehr höher ungesättigte Fettsäuren zugegen waren (Tabelle 6).

Über die Veränderung des Gerstenfettes während des Mälzungsprozesses s. S. 114.

Tabelle 6. Zunahme der Kohlenhydrate im keimenden Samen.

Stammpflanze	Summe der Kohlenhydrate im Samen	Summe der Kohlenhydrate im Keimling am	
		4. Tag	8. Tag
Lein . . . .	4,5%	6,7%	17,7%
Hanf . . . .	2,8%	7,9%	10,3%
Mohn . . . .	1,2%	6,8%	17,4%
Raps . . . .	4,7%	4,7%	10,2%

### c) Die Bedeutung des klimatischen Faktors für die Zusammensetzung der Pflanzenfette.

Vom allergrößten volkswirtschaftlichen Interesse ist naturgemäß die Frage nach der Möglichkeit einer Beeinflussung der Qualität der pflanzlichen Öle durch Änderungen der Anbaubedingungen ihrer Spender. In dieser Richtung sind nun gerade im Laufe der beiden letzten Jahrzehnte einige wichtige Erkenntnisse gewonnen worden, die vielleicht als der Beginn einer neuen Epoche in der Ölsaatenkultur angesehen werden können.

Hier müssen vor allem die Arbeiten von SERGIUS IVANOW (3, 6, 8) erwähnt werden, der nicht nur nachdrücklich auf die Bedeutung der systematischen Stellung der Stammpflanzen für die Zusammensetzung ihrer Fette hingewiesen hat, sondern auch einer der ersten war, die planmäßige Forschungen zu dem Zwecke unternahm, um den Einfluß des Klimas auf die Natur der Fette zu untersuchen. Da der Sättigungsgrad eine der charakteristischsten und wichtigsten Eigenschaften der Pflanzenöle ist, und da er sich mittels der Jodzahl leicht und genügend genau bestimmen läßt, so wählte IVANOW diese Kennzahl als Kriterium für seine Versuche. Er fand, daß insbesondere die Öle mit einem Gehalt an mehrfach-ungesättigten Säuren keine konstanten Eigenschaften auf-

weisen, sondern eine starke Veränderlichkeit je nach der Gegend zeigen, in der ihre Stammpflanzen zur Reife gelangten. Die trocknenden Öle, deren Spender aus kälteren Gebieten stammten, hatten nämlich höhere Jodzahlen und ein besseres Trockenvermögen als diejenigen Öle, deren Stammpflanzen in wärmeren Gegenden kultiviert wurden. Bei nichttrocknenden Ölen war die Abhängigkeit des Sättigungsgrades vom klimatischen Faktor viel geringer. Maßgebend für die Richtung, in der die Ölbildung unter verschiedenen Bedingungen vor sich gehen kann, ist somit die Zusammensetzung des Fettsäuregemisches des fraglichen Öles; S. IVANOW (1) formuliert diese Beziehung folgendermaßen:

„Die ölbildenden Pflanzen haben die Fähigkeit, den relativen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren mit einer, zwei und drei Doppelbindungen je nach dem Klima zu ändern. In den nördlichen Breiten und im Gebirge, wo zur Zeit der Samenreife ein krasser Wechsel der Tag- und Nachttemperaturen herrscht, bildet sich Linolensäure in größten Mengen; in den südlichen Breiten mit mildem Klima und ohne jähe Temperaturschwankungen bilden sich Linolensäuren in minimalen Mengen.“

Die wesentlichste Komponente des klimatischen Faktors ist nach IVANOW die Temperatur während der Fettbildung; von ihr hängt der Sättigungsgrad der trocknenden Öle hauptsächlich ab. Wurden z. B. Leinpflanzen mit Verspätungen von mehreren Wochen gegenüber der normalen Anbauperiode angepflanzt, so ergaben die in der kälteren Jahreszeit gereiften Leinsamen Öle mit höherer Jodzahl und dementsprechend erhöhtem Trockenvermögen. Ähnliche Beobachtungen machte P. GILLOT mit einigen Ölen der Gattung *Mercurialis*, deren Jodzahlen um so höher waren, je später die Ernte der Samen stattgefunden hatte. R. G. OKUN untersuchte im Auftrage von S. IVANOW auch den Einfluß der Bodenbeschaffenheit und der Düngung auf die Zusammensetzung verschiedener Pflanzenöle. Es wurden *Linum*, *Brassica*, *Alyssum* und andere Arten in Sandkulturen unter verschiedenen Bewässerungsbedingungen bei Zusatz von Nitraten, Phosphaten und Stallmist gezüchtet; die Samenöle der einzelnen Versuchspflanzen zeigten jedoch weder Abweichungen untereinander, noch unterschieden sie sich sonst irgendwie von der Norm. Es soll hier auch auf die erfolgreichen Versuche amerikanischer Agrikulturchemiker hingewiesen werden, die eine Verbesserung der Trockenfähigkeit und damit eine Wertsteigerung des Sojabohnenöles durch den Wechsel der Anbaubedingungen von *Glycine soja* erzielten. Aus den auf S. 121 ausführlicher besprochenen Untersuchungen ging hervor, daß weder die Bodenbeschaffenheit noch die Düngung einen nennenswerten Einfluß auf die Zusammensetzung der Proben hatten, daß aber die Entwicklung besser trocknender Öle durch tiefere Temperaturen während der Samenreife begünstigt wurde.

Bei den Versuchen zur Qualitätssteigerung trocknender Öle richtet sich das Interesse naturgemäß meist auf diejenigen Pflanzen, die in dem betreffenden Lande in großen Mengen zu verhältnismäßig billigen Preisen erhältlich sind. In Nordamerika verlegte man sich vorwiegend auf Versuche mit Sojabohnen, während in Rußland insbesondere das Trockenvermögen des Sonnenblumenöles zu verbessern getrachtet wurde (das ebenso wie Mohnöl und Hanföl dort schon seit langem in erheblichen Mengen zur Herstellung von Lacken und Firnissen verwendet wird); in neuester Zeit dehnt man die Untersuchungen auch auf Maisöl, Wassermelonenöl und andere Öle aus.

Als Ergebnis aller der auf dieses Ziel gerichteten Versuche zeigt sich, daß auch die Trockenfähigkeit der sog. „halbtrocknenden“ Öle (s. S. 92) durch den Wechsel der Anbaubedingungen erhöht wird, so daß diese Öle entweder allein oder mit Trockenstoffen versetzt, die ausgesprochen trocknenden Öle entweder ganz zu ersetzen vermögen oder zumindest zu ihrer Streckung Verwendung finden können. Bei der praktischen Beurteilung und Auswertung des Temperatureinflusses auf die Zusammensetzung der pflanzlichen Öle muß jedoch berück-

sichtigt werden, daß eine Verbesserung der Ölqualität vom anstrichtechnischen Standpunkt (Erhöhung der Trockenfähigkeit) meist mit einer Verringerung des Ölgehaltes im Samen verbunden ist. Wichtig ist in diesem Zusammenhange der von W. KLEBERGER, L. RITTER und F. SCHÖNHEIT (1) bei ihren ausgedehnten Düngungs- und Züchtungsversuchen gewonnene Befund, daß die Hochzuchtsorten im allgemeinen den Landsorten nicht nur in der Ausnützung der Nährstoffe, sondern auch im Ölertrag überlegen sind.

S. IVANOW (5) hat darauf hingewiesen, daß sich bei verschiedenen Arten derselben Pflanzengattung, die in verschiedenen Breiten wachsen, sogar qualitative Abweichungen in der Zusammensetzung ihrer Öle zeigen können; so führen von der Gattung Pinus die im Norden beheimateten Arten *P. silvestris* und *P. Cembra* linolensäurereiche Öle, die Samen von *P. Pinea* im Mittelmeergebiet dagegen ein linolensäurearmes Öl, während die Samenöle der tropischen Arten *P. Canariensis* und *P. longifolia* keine nachweisbaren Mengen von Linolensäure enthalten.

Wie schon oben erwähnt, macht sich der Temperatureinfluß auf den Sättigungsgrad der Öle nicht nur beim Wechsel der geographischen Breite, sondern auch bei der Erhöhung über den Meeresspiegel geltend. Auch hierbei sind es hauptsächlich die tiefen Nachttemperaturen, die eine Zunahme des Gehaltes an höher ungesättigten Säuren zur Folge haben. Beispiele für die von S. IVANOW (6) unter den verschiedensten klimatischen Bedingungen kultivierten Öle bringt die Tabelle 7.

Tabelle 7. Abhängigkeit des Sättigungsgrades einiger Öle von der Herkunft ihrer Spender.

Name	Stammpflanze und Pflanzenfamilie	Gegend der Kultur	Breitengrad (Höhenlage)	Jodzahl
Leinöl . . . . .	Linum usitatissimum (Linaceae)	Archangelsk	65°	195—204
		Moskau	55° 50'	176—184
		Taschkent	41°	154—158
		Bakuriani	41° 25'	179,4
		Tiflis	(1670 m ü. M.) 41° 40'	154—160
Sonnenblumenöl. .	Helianthus annuus (Compositae)	Omsk	55°	140,4
		Woronesch	47° 40'	126
		Ashabad	38°	118
Leindotteröl . . . .	Camelina sativa (Cruciferae)	Moskau	55° 50'	154,1
		Poltawa	49°	140,0
Täschelkrautsamenöl	Thlaspi arvense (Cruciferae)	Ust-Zylma	65° 10'	134,2
		Bakuriani	(Tiefeland) 41° 25'	128,9
		Rostow a. Don	(1670 m ü. M.) 47° 10'	110,5
Raukenöl . . . . .	Eruca sativa (Cruciferae)	Moskau	55° 50'	100—101
		Samarkand	40°	97,4—98
Ricinusöl . . . . .	Ricinus communis (Euphorbiaceae)	Nordkaukasus	45°	88
		Persien	35°	84—87
		Java	7°	85—86

Die Abweichungen der Jodzahlen betragen bis zu 25% und sind um so höher, je stärker ungesättigt das betreffende Öl ist. Beim Verpflanzen der Ölsaaten von wärmeren in kältere Gebiete oder umgekehrt zeigte sich eine bemerkenswert rasche Anpassung der Pflanzen an die Bedingungen des neuen Standortes, indem die Öle neuer Ernte gleich zusammengesetzt waren wie die der bodenständigen

Kultur. So wurde ein Moskauer Lein (Jodzahl des Öles um 180) nach Taschkent verpflanzt, wo er ein Öl mit Jodzahl 154 lieferte; die in Taschkent gereiften Samen ergaben, nach Moskau verpflanzt, dort wieder ein Öl mit der Jodzahl 180.

Zur eindeutigen Kennzeichnung, insbesondere für die Zwecke der Farben- und Lackindustrie, ergibt sich nunmehr die Notwendigkeit der genauen Herkunftsbezeichnung sämtlicher Öle mit mehr oder weniger stark ausgeprägten Trockeneigenschaften. A. EIBNER und F. BROSEL äußern sich zu diesem Punkt in einer umfangreichen Abhandlung über das Leinölproblem folgendermaßen: „Die Theorie von S. IVANOW zwingt dazu, den Verwendungsbegriff ‚Leinöl‘ erst zu definieren, um damit sicher operieren zu können —, wirtschaftlich ausgedrückt, dasjenige Leinöl der Weltproduktion aufzusuchen, das am wenigsten Auslagen macht, um es anstrichtechnisch zu verbessern.“ Was hier über das Leinöl gesagt ist, gilt in analoger Weise auch für alle übrigen technisch verwendbaren trocknenden Öle.

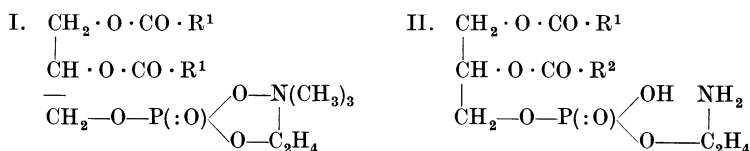
### 6. Lipide Begleitstoffe der Fette: Phosphatide, Sterine, Carotinoide (Polyenfarbstoffe).

Im folgenden finden sich einige kurze Angaben über jene Gruppen lipoider Substanzen, die weder als Bausteine des Protoplasmas, noch als Energiespender im gebräuchlichen Sinne aufzufassen sind, denen jedoch auf Grund der neuesten Forschungsergebnisse bedeutsame Funktionen in der gesamten Stoffwechsel-Physiologie zukommen.

a) Phosphatide. Den Fetten steht eine wichtige Gruppe von Verbindungen nahe, die Phosphor und Stickstoff enthalten und lipoiden Charakter zeigen — die Phosphatide. Sie finden sich fast in allen tierischen und pflanzlichen Zellen, in besonders großen Mengen in der Nervensubstanz und im Eidotter, bei Pflanzen vorwiegend in den Samen. Die am häufigsten vorkommenden Glycerophosphatide sind Verbindungen der Diglyceridphosphorsäure mit Amino-Alkoholen, demnach gemischtsäurige Triglyceride vom Typus



Die wichtigsten Vertreter dieser Stoffklasse sind das Lecithin (I) und das Kephalin (II), deren Konstitution in jüngster Zeit durch die synthetischen Arbeiten von AD. GRÜN und R. LIMPÄCHER sichergestellt wurde.



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> in den Formeln bedeuten Fettsäure-Radikale.) Beim Lecithin ist die Diglyceridphosphorsäure mit Cholin [OH · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · OH] zu einem inneren Salz verbunden, beim Kephalin tritt an Stelle des Cholins das Colamin (Amino-Äthylalkohol: OH · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · NH<sub>2</sub>). Lecithine und Kephaline sind „äußerlich wachsartige, undeutlich krystallisierende, hygroskopische, schleimig quellende Substanzen, mit Säuren und Laugen leicht spaltbar in den basischen Bestandteil und in die Säuren — Fettsäuren, freie Phosphorsäure neben Glycerinphosphorsäure und Glyceridphosphorsäuren; alle sind optisch-aktiv“ (AD. GRÜN [1]).

Von Fettsäuren finden sich auch in den Lecithinen am häufigsten diejenigen, die in den meisten natürlichen Fetten gefunden werden, also Palmitin-, Stearin-, Ölsäure, Linol- und Linolensäure. Die bei vielen Phosphatiden beobachtete Additionsfähigkeit und insbesondere die Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff ist keine spezifische Reaktion, sondern sie ist der Gegenwart höher ungesättigter Säuren zuzuschreiben.

Die Hauptmenge der pflanzlichen Phosphatide findet sich in den Samen, übersteigt aber auch hier nur selten 2% (vgl. Tabelle 8).

Tabelle 8. Phosphatidgehalte einiger Pflanzensamen. (Nach E. SCHULZE.)

Pflanzenname	Phosphatidgehalt %	Pflanzenname	Phosphatidgehalt %
Zea Mays (Mais)	0,25—0,48	Lens esculenta (Linse)	1,20
Secale cereale (Roggen)	0,57—0,68	Pisum sativum (Erbse)	1,05—1,23
Triticum vulgare (Weizen)	0,43—0,65	Vicia sativa (Futterwicke)	1,22—1,78
Hordeum vulgare (Gerste)	0,47—0,74	Glycine soja (Sojabohne)	1,64—2,03
Cannabis sativa (Hanf)	0,85—0,88	Linum usitatissimum (Lein)	0,73—0,88
Fagopyrum esculentum (Buchweizen)	0,47—0,53	Capsicum annuum (Paprika)	1,85
Papaver somniferum (Mohn)	0,25	Sesamum indicum (Sesam)	0,56
Lupinus luteus (gelbe Lupine)	1,55—2,09	Helianthus annuus (Sonnenblume)	0,44
Lupinus varius (blaue Lupine)	2,19—2,20		

Die höchsten Phosphatidgehalte zeigen die Keime, und zwar vor allen die der Leguminosensamen; für diese ist auch ihr Eiweißreichtum charakteristisch. Es besteht scheinbar eine gewisse Proportionalität zwischen Phosphatid- und Eiweißmenge in manchen pflanzlichen Organen. Dagegen wurde keine Beziehung zum Ölgehalt gefunden; von den öltreichereren Samen führen jene des Leins das meiste Lecithin.

Daß die Phosphatide nicht als Reservestoffe aufzufassen sind, geht daraus hervor, daß z. B. ihr Gehalt in den Samen nicht nur während des Reifens, sondern auch noch weiter beim Keimungsvorgang steigt.

Im Laufe der letzten Jahre haben die Phosphatide eine große wirtschaftliche Bedeutung erlangt; es werden jetzt z. B. in Deutschland jährlich etwa 500000 kg Sojalecithin als Zusatz zu Margarine verbraucht (B. REWALD [1]). Auch für verschiedene andere technische Zwecke wird in steigendem Maße pflanzliches Lecithin verwendet, das nach dem Verfahren von H. BOLLMANN (Hansamühle G. m. b. H., Hamburg) in konzentrierter, haltbarer Form aus Sojabohnen in hohen Ausbeuten und daher zu billigen Preisen gewonnen werden kann (B. REWALD [2]).

Eine sehr wichtige Funktion haben die Phosphatide dadurch, daß sie in feinsten Verteilung in den Zellmembranen die Permeabilität und damit den gesamten Stoffaustausch beherrschen; die einschlägigen „Lipoidtheorien“ wurden von H. H. MEYER und E. OVERTON aufgestellt und insbesondere von R. HÖBER und H. WINTERSTEIN weiter ausgebaut. Neue Gesichtspunkte brachten die Untersuchungen von HANSTEEN CRANNER, dem die Isolierung von nativen Zellphosphatiden gelang, die nach V. GRAFE mit den Vitaminen in nächster Beziehung stehen dürften. Weitere Aufklärungen über die physiologische Funktion der Phosphatide sind von den Versuchen H. v. EULERS zu erwarten, der „die Eigenschaften synthetischer Stoffe, welche aus Sterinen und Phosphor, Sterinen und Phospholipiden und schließlich aus Sterinen und Proteinen erhalten werden“, mit dem Studium der Ergosterylphosphate begonnen hat (H. v. EULER, A. WOLF und H. HELLSTRÖM).

b) Sterine. Die hohe physiologische Bedeutung dieser in sämtlichen Fetten und vollen Wachsen aufgefundenen cyclischen Alkohole (s. S. 90) ergibt sich aus



ihrer nahen Beziehung zu den Vitaminen. A. WINDAUS (2) hat bekanntlich in Gemeinschaft mit A. F. HESS, O. ROSENHEIM, T. A. WEBSTER und R. POHL die wichtige Entdeckung der Identität von Ergosterin mit Provitamin D gemacht. Das in größeren Mengen vorwiegend in Pilzfetten vorhandene, an und für sich inaktive Ergosterin erhält durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die antirachitische Wirksamkeit des Vitamin D. Das Ergosterin unterscheidet sich außerdem von den übrigen Sterinen (Cholesterin, Sitosterin) insbesondere durch seine drei Doppelbindungen und dadurch, daß es bei der SALKOWSKISCHEN Reaktion die umgekehrte Farberscheinung zeigt (A. WINDAUS und W. GROSSKOPF). Für die physiologische Aktivität von Ergosterinpräparaten ist anscheinend das Vorhandensein der unversehrten sekundären Hydroxylgruppe im Molekül notwendig (A. WINDAUS und O. RYGH).

Das sog. wachstumfördernde (auch antixerophthalmische) Vitamin A wurde bisher vorwiegend in tierischen Fetten gefunden (Butter, Eieröl, Fischleberöle). Nach T. SHIMIZU und T. HATAKEYAMA steht dieses Vitamin in naher Beziehung zu den Sterinen. Die wachstumfördernde Wirksamkeit des A-Vitamins zeigen jedoch auf Grund von Forschungen aus allerjüngster Zeit auch manche

c) Carotinoide. Diese Stoffgruppe gehört zu den Lipochromen, d. s. gelb bis rot gefärbte Zellbestandteile, die sich in Fetten lösen und dadurch häufig deren Färbung verursachen. In chemischer Hinsicht sind die Carotinoide als Polyenpigmente zu bezeichnen, deren Farbe durch eine längere offene Kette von konjugierten Doppelbindungen bedingt ist. Zu den am längsten bekannten Polyenen gehört das von R. WILLSTÄTTER und W. MIEG als Kohlenwasserstoff erkannte Carotin  $C_{40}H_{56}$  und das Xanthophyll  $C_{40}H_{56}O_2$ . Gestützt auf frühere Arbeiten von H. STEENBOCK hat nun H. v. EULER in Gemeinschaft mit P. KARRER gefunden, daß hochgereinigtes Carotin aus Mohrrüben oder Brennesseln bezüglich seiner Wirksamkeit die höchstkonzentrierten A-Vitamin-Präparate aus Dorschleberöl übertrifft. H. v. EULER, P. KARRER und M. RYDBOM betonen aber ausdrücklich, daß die beobachteten physiologischen Wirkungen möglicherweise einem in minimalsten Mengen vorhandenen, akzessorischen Bestandteil des Carotins zuzuschreiben sind.

Von besonderem Interesse ist schließlich die von RICHARD KUHN aufgefundene Beziehung natürlich vorkommender Polyenfarbstoffe zu Lipoidbestandteilen. Erst kürzlich gelang es R. KUHN, A. WINTERSTEIN und W. KAUFMANN, einen roten Pflanzenfarbstoff (das Physalien aus den Kelchen und Beeren von *Physalis Alkekengi*) als Wachsester zu charakterisieren, indem bei der alkalischen Hydrolyse dieser Substanz neben Zeaxanthin, einem dem Xanthophyll isomeren Polyen, auch Palmitinsäure, also ein typischer Fett-Wachs-Bestandteil, als Verseifungsprodukt erhalten wurde. Auch L. ZECHMEISTER und L. v. CHOLNOKY erkannten im Physalien (aus den roten Beeren von *Lycium halimifolium*) einen Fettsäureester des Zeaxanthins; die genannten Autoren erklären die biologische Seite solcher Zusammenhänge folgendermaßen: „Das gemeinsame Vorkommen von Carotinoiden und Lipoiden ist verständlicher geworden. Man kann sich vorstellen, daß die Bildung der beiden parallel verläuft, indem die in der Pflanze aufgebaute Fettsäure sich teils mit farblosen Alkoholen bzw. Glycerin verestert, teils mit hochgradig ungesättigten, hydroxylhaltigen Carotinoiden in Verbindung tritt. Jedenfalls gehören zahlreiche Carotinoide, wie Chlorophyll, zu den farbigen Wachsen. Während aber im Chlorophyll eine farbige Polyen-Säure mit farblosem Phytol verestert ist, trifft man unter den Carotinoiden Vertreter einer Körperklasse an, die aus der Vereinigung eines farbigen Polyen-Alkohols mit einer farblosen Säure hervorgegangen sind.“

## 7. Analytisches<sup>1</sup>.

### a) Eigenschaften und qualitativer Nachweis der Fette.

Kennzeichnend für sämtliche Fette ist die ölige, schmalz- oder talgartige Konsistenz; das geringe spezifische Gewicht, das stets unter 1 liegt; die Bildung eines durchscheinenden, bleibenden „Fettfleckens“ auf Papier; die Löslichkeit in Äther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und seinen Homologen sowie in den Chlorkohlenwasserstoffen; schließlich die Unlöslichkeit sämtlicher Fette in Wasser, der meisten in *kalt*em Alkohol und in Eisessig. Bezüglich der Löslichkeit nimmt das Ricinusöl eine Ausnahmestellung ein: zufolge seiner Zusammensetzung als Triglycerid einer Oxysäure, der Ricinolsäure, ist es sowohl in kaltem Alkohol als auch in Eisessig löslich, in reinem, niedrig siedendem Petroläther dagegen zum großen Teil nicht löslich.

Zum *makrochemischen Nachweis* von Fett eignen sich zunächst die oben-erwähnten Kennzeichen der Glyceridfette. Zur Unterscheidung von anderen, äußerlich fettartigen Substanzen (Mineralöle, gewisse Wachskörper, salbige Emulsionen od. dgl.) verwendet man eine der folgenden Proben. *Erhitzungsprobe*: Fette Öle zersetzen sich beim Überhitzen unter Bildung von Acrolein und Spaltprodukten der Fettsäuren. Am deutlichsten gelingt der Acroleinnachweis, wenn man die Probe mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat bis zum lebhaften Aufschäumen erhitzt; das Acrolein wird an seinem stark stechenden, zu Tränen reizenden Geruch erkannt; infolge seiner Aldehydnatur reduziert es ammoniakalische Silberlösung (schon in der Kälte). Ein Fettnachweis beruht auch auf der allen Glyceridfetten gemeinsamen Spaltbarkeit in Glycerin und in die Alkalisalze der höheren Fettsäuren („Seifen“) unter dem Einfluß von Lauge. Zur Ausführung einer *Verseifungsprobe* erhitzt man  $\frac{1}{2}$ —1 g Substanz mit einigen ccm alkoholischer Lauge, entfernt den Alkohol durch Kochen und versetzt den Rückstand mit heißem Wasser; war nur reines Fett zugegen, so erfolgt völlige Lösung der entstandenen Seife. Beim Ansäuern der Seifenlösung fällt ein Niederschlag von höheren Fettsäuren aus, der beim Erwärmen ein klares Öl bildet, das in Ammoniak löslich ist. Bei Gegenwart von Mineralöl, Paraffin, Ceresin, Harzöl, Wachs oder von größeren Mengen natürlicher unverseifbarer Substanzen bleibt die Lösung trüb.

Zur Erkennung mancher Fette sind deren charakteristische Farbenreaktionen verwendbar. So geben die meisten Öle von Pflanzen aus der Reihe Malvales (Familien Tiliaceae, Malvaceae, Bombacaceae), insbesondere auch das Baumwollsamensöl, mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Pyridin beim Erwärmen eine rote Färbung (HALPHENSche Reaktion). Das Sesamöl erkennt man an der intensiven Rotfärbung, die es beim Schütteln mit Salzsäure und alkoholischer Furfurolösung zeigt (BAUDOUINSche Reaktion).

Der *mikrochemische Nachweis* von Fett wird durch Anfärbung oder durch Verseifung vorgenommen. Zur *Färbung* mikroskopischer Präparate kommen vorwiegend organische Farbstoffe in Betracht, die nur von lipoiden Substanzen gelöst werden und ihnen einen Farbton verleihen, der sich von dem der übrigen Zellbestandteile deutlich unterscheidet. Von solchen Farbstoffen sind vor allem die folgenden in Gebrauch: Sudan III (Azobenzolazo- $\beta$ -Naphthol; Fettfärbung: gelb bis rot), Alkannin (färbt Neutralfett blaviolett, Fettsäuren rot), Nilblau (färbt nur ungesättigte Verbindungen, und zwar die freien Säuren blau, die neutralen Substanzen rot). Das früher vielfach zum mikrochemischen Fettnachweis verwendete Osmiumtetroxyd wirkt nicht spezifisch auf Lipoide, sondern schwärzt auch andere ungesättigte Verbindungen und manche Eiweißabbauprodukte. Es

<sup>1</sup> Zur genauen Arbeitsweise bei der qualitativen und quantitativen Fettanalyse siehe AD. GRÜN (1), zur techn. Fettanalyse vgl. „Deutsche Einheitsmethoden“ 1930, Wizöf.

ist allerdings zu berücksichtigen, daß auch die obengenannten organischen Farbstoffe außer Fetten und anderen Lipoiden auch manche Harze und ätherische Öle anfärben. Deshalb prüft man mittels der Verseifungsreaktion, ob die anfärbbaren Stoffgemische Glyceride bzw. Fettsäuren enthalten. Auf diese Weise läßt sich auch eine annähernde Unterscheidung zwischen Fetten und Wachsen vornehmen, da die letzteren ja nur schwer verseifbar sind. Die Ausführung der mikrochemischen *Verseifung* erfolgt am besten nach H. MOLISCH (2).

#### b) Hinweise auf fettanalytische Methoden (Kennzahlen).

Eine wesentliche Voraussetzung für den wissenschaftlichen und technischen Fortschritt auf dem Gebiete der Fettchemie bildete die Entwicklung ihrer analytischen Grundlagen, die auch auf M. E. CHEVREUL zurückreichen; dieser Forscher unterschied nämlich die einzelnen Fettsäuren auf Grund ihres Alkaliverbrauches, er bestimmte somit ihre *Neutralisationszahlen*<sup>1</sup>. Viele Jahrzehnte mußten dann verstreichen, bis in rascher Folge einige wichtige Methoden gefunden wurden, die eine systematische Ausgestaltung der Fettanalyse ermöglichten.

1874 schuf E. ABBE ein Refraktometer mit heizbaren Prismen, dessen verschiedene Ausführungsformen für die Bestimmung der *Lichtbrechung* der Fette sehr bedeutungsvoll wurden. 1877 gab O. HEHNER ein Verfahren an, nach dem der Prozentgehalt an wasserunlöslichen Fettsäuren und nichtflüchtigen unverseifbaren Bestandteilen in einem Fett ermittelt werden konnte (HEHNER-Zahl).

1879 veröffentlichte E. REICHERT seine Methode zur Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren. Nach der Abänderung durch E. MEISSL wurde die REICHERT-MEISSL-Zahl eine vielgebrauchte Kennzahl, die ein Maß für die flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren ist, die aus 5 g Substanz unter bestimmten Bedingungen erhalten werden.

Im gleichen Jahr beschrieb J. KOETTSTORFER seine bis heute gültige Methode zur Bestimmung der *Verseifungszahl*, die angibt, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung von 1 g Fett nötig sind.

1884 fand A. VON HÜBL seine grundlegende Methode zur Bestimmung der *Jodzahl*. Diese außerordentlich wichtige Kennzahl der Fette, für deren Bestimmung im Laufe der Jahre zahlreiche Ausführungsformen beschrieben wurden, gibt die Halogenmenge (berechnet in Prozenten Jod) an, die eine Substanz unter bestimmten Bedingungen anzulagern vermag.

In den Jahren 1886—1889 veröffentlichte K. HAZURA seine klassischen Methoden der Bromierung und der Permanganatoxydation ungesättigter Fettsäuren. Hiernach bestimmten HAZURA und seine Mitarbeiter die flüssigen, verschieden stark ungesättigten Fettsäuren im Hanföl, Walnußöl, Mohnöl, Leinöl, Baumwollsamensöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnußöl, Mandel- und Sesamöl. Diese Arbeiten ermöglichten nicht nur tiefe Einblicke in die Zusammensetzung der pflanzlichen Öle, sondern sie waren auch grundlegend für spätere quantitative Methoden („Hexabromidzahl“; Bestimmung der gesättigten Fettsäuren nach S. H. BERTRAM, sowie der gesättigten Glyceride nach T. P. HILDITCH).

1887 gab R. BENEDIKT, dem die Fettanalyse die erste systematische Zusammenfassung ihrer Ergebnisse verdankt, auch die erste Anleitung zur Ausführung der *Acetylzahl* (R. BENEDIKT und F. ULZER). Diese Kennzahl ist ein Maß für den Gehalt einer Substanz an freien alkoholischen Hydroxylgruppen; ihre Bestimmung beruht auf dem gleichen Prinzip wie die der *Hydroxylzahl* (W. NORMANN [2]).

<sup>1</sup> Die für die Kennzeichnung einer Fettprobe sehr wichtige „*Säurezahl*“ gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Sättigung der in 1 g Fett enthaltenen Menge *freier* Fettsäuren erforderlich sind.

Um das Jahr 1890 wurden auch mehrere Verfahren bekanntgegeben, nach denen das *Unverseifbare* der Fette bestimmt werden kann. Am besten bewährte sich die Petroläthermethode von M. HÖNIG und G. SPITZ, die später von H. SCHICHT und K. HALPERN verfeinert wurde.

1898 beschrieben O. HEHNER und C. A. MITCHELL, gestützt auf frühere Arbeiten von K. HAZURA, eine Methode zur Bestimmung der *Hexabromidzahl*. Diese Kennzahl wurde insbesondere nach der Verbesserung durch A. EIBNER und H. MUGGENHALER für die Ermittlung des Gehaltes an Linolensäure in trocknenden Ölen nützlich. 1901 veröffentlichte A. BÖMER (3) die *Acetatprobe* zum Nachweis des Phytosterins, wodurch eine einfache analytische Unterscheidung zwischen tierischem und pflanzlichem Fett möglich wurde. 1904 erfolgte die Bekanntgabe des Verfahrens von E. POLENSKE zur Bestimmung des Gehaltes eines Fettes an flüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren (POLENSKE-Zahl).

1909 wurde von A. WINDAUS (1) eine Methode zur quantitativen Abscheidung der Sterine in Form ihrer Additionsverbindungen mit *Digitonin* mitgeteilt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und eignet sich auch zum mikrochemischen Nachweis der Sterine. Durch J. MARCUSSEN wurde sie in die Fettanalyse eingeführt und weiter ausgestaltet (M. KLOSTERMANN).

Die *A-Zahl* ist ein Maß für den Gehalt einer Fettmischung an den für die Kernfette der Palmfrüchte (insbesondere Cocos- und Palmkernfett) charakteristischen, flüchtigen Säuren (S. H. BERTRAM, H. G. BOS und F. VERHAGEN).

Die *Hydrierzahl* ist ein Maß für den Gehalt einer Verbindung oder eines Substanzgemisches an doppelten oder dreifachen Bindungen; sie drückt die mit 100 multiplizierten Gewichtsprocente Wasserstoff aus, die von der Substanz bei der quantitativen Hydrierung aufgenommen werden (AD. GRÜN und W. HALDEN).

Die rhodanometrische Jodzahl oder „*Rhodanzahl*“ (H. P. KAUFMANN [3]) gibt an, wieviel Prozent Rhodan (als Prozent Jod berechnet) eine Substanz unter bestimmten Bedingungen anzulagern vermag. Mit Hilfe dieser Kennzahl läßt sich die prozentuale Zusammensetzung von Fettsäuregemischen mit verschieden hoch ungesättigten Bestandteilen auf einfachem titrimetrischem Wege ermitteln.

### c) Ursachen für die Abweichungen der Kennzahlen.

Die zahlenmäßigen Angaben über sämtliche Fette und Wachse schwanken innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen. In zusammenfassender Weise wurde auf die Ursachen für diese Abweichungen insbesondere von AD. GRÜN (1), W. HALDEN (3) sowie von W. HALDEN und AD. GRÜN hingewiesen.

Die mitunter sehr beträchtlichen Unterschiede der Kennzahlen einzelner Fette können im besonderen bedingt sein durch:

*A. Primäre Ursachen.* Das Fett einer bestimmten Art zeigt schon ursprünglich, d. h. *im Organismus der Pflanze (oder des Tieres)*, gewisse Abweichungen der Zusammensetzung. Für diese Variationen sind bestimmend:

1. Die Verschiedenheit von Lokalrassen (botanische und zoologische Varietäten).

2. Der Einfluß des Klimas, insbesondere der Temperatur, auf die Fettbildung im Organismus; durch diesen Faktor kann das Verhältnis der verschiedenen ungesättigten Bestandteile des Fettes in erheblichem Maße verschoben werden, s. S. 103f.

3. Die Einflüsse sonstiger ökologischer Bedingungen. Bei Pflanzen die Bodenbeschaffenheit (deren Bedeutung aber nur gering zu sein scheint), bei Tieren die Beschaffenheit des Futters, die das Körperfett — und beim Säugetier das Milchfett — wesentlich beeinflußt.

4. Die Verschiedenheiten der physiologischen Zustände der Spender: Bei Pflanzen der Reifezustand von Samen oder Früchten, beim Fett (bzw. Wachs) in Holz und Rinde die Variation je nach der Jahreszeit.

*B. Sekundäre Ursachen.*

1. Nachträgliche Veränderungen der *isolierten Fette* beim Altern (langem Lagern) infolge Oxydation, Zersetzung durch Mikroben (Ranzigwerden), besonders aber durch partielle Hydrolyse.

2. Beimengungen von anderen Fetten, z. B. bei Samenölen Gegenwart von Fetten aus fremder Saat, Unkrautsamen usw. oder von Wachsen der Samenhaut; bei Fetten aus bestimmten tierischen Organen Beimischung von Fetten benachbarter Organe.

*C. Abweichungen in der Vorbehandlung.*

1. Die Verschiedenheiten der Gewinnungsmethoden. Die Gewinnung der Öle aus den Saaten kann einerseits durch (kalte oder warme) Pressung, andererseits durch Extraktion (in der Kälte bzw. in der Wärme) erfolgen. Nach dem ersten Verfahren gewonnene Öle sind verhältnismäßig reicher an hochungesättigten Bestandteilen, somit stärker trocknend als extrahierte Öle; auch kaltextrahierte Öle sind durch einen höheren Gehalt an stärker ungesättigten Bestandteilen ausgezeichnet als die in der Wärme extrahierten Fette.

2. Verschiedenheiten der Reinigungsmethoden bzw. gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung des Fettes, je nachdem es raffiniert oder in rohem Zustande vorliegt.

3. Abweichungen beim Probeziehen können zur Folge haben, daß z. B. in einem Fall ein richtiges Durchschnittsmuster analysiert wird, in anderen Fällen Proben, die mehr von den festen oder von den flüssigen Anteilen enthalten.

4. Fehler bei der Vorbereitung zur Analyse machen sich besonders bei der Untersuchung der Fettsäurengemische geltend. Bei unvorsichtiger Abscheidung der Fettsäuren aus dem Neutralfett können nämlich beträchtliche Veränderungen eintreten, wie Verlust flüchtiger oder wasserlöslicher Säuren, Oxydation, Lacton- und Estolidbildung aus ungesättigten Säuren, wodurch vor allem die HEHNER-Zahl, die Verseifungszahl, die REICHERT-MEISSL-Zahl und die Jodzahl beeinflußt werden. Beim Vorliegen solcher Fehler stehen auch die Kennzahlen des Fettsäurengemisches nicht im Einklang mit den entsprechenden Kennzahlen des Neutralfettes.

*D. Verschiedenheiten der Bestimmungsmethoden.* Verschiedene Methoden bzw. Ausführungsformen geben mitunter voneinander abweichende Werte, was insbesondere für die Jodzahl und die Acetylzahl gilt, aber oft genug auch bei allen übrigen Methoden der Fettuntersuchung beobachtet wird. Es hat daher nicht an Bemühungen gefehlt, die *Methoden der technischen Fettanalyse zu vereinheitlichen*. Im Deutschen Reich hat sich im Laufe des letzten Jahrzehnts die „Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung E. V.“ (Wizöff) die größten Verdienste um eine solche Vereinheitlichung erworben. Durch den engeren Ausschluß der Wizöff, nämlich die aus Vertretern von Industrie und Wissenschaft gebildete „Deutsche Fettanalysen-Kommission“ wurden Normen für die häufig vorkommenden Verfahren der Analyse von Ölsaaten, Fetten und Fettprodukten sowie der Wachse ausgearbeitet.

Infolge der vielen Faktoren, die ursprünglich, d. h. während der Fettbildung in der Pflanze (A) oder später, nach der Isolierung (B) die Zusammensetzung der Fette beeinflussen, können die Kennzahlen der Fette keine konstanten sein, auch wenn die Abweichungen der Vorbehandlung (C) und der Bestimmungsmethoden (D) auf das Mindestmaß herabgesetzt sind. Die Kennzahlen der meisten Fette und Wachse liegen vielmehr innerhalb gewisser Bereiche, deren *Grenzwerte als konstant* und charakteristisch anzusehen sind.

## 8. Beispiele für die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Fette einiger landwirtschaftlicher Kulturpflanzen sowie allgemeine Angaben über wichtige Ölsaaten.

### Getreideöle.

*Allgemeines.* Die Öle von Pflanzen aus der Familie Gramineae zeichnen sich durch ihren hohen Gehalt an Phosphatiden und Sterinen aus. Die technische Bedeutung der Öle war jedoch bisher mit Ausnahme des Maisöles keine große, da der Ölgehalt in den Körnern meist sehr gering und die Ölgewinnung infolgedessen schwierig und nicht lohnend ist. Zudem nehmen die Öle bei der Verarbeitung stark saure Beschaffenheit an.

Die meisten Getreidekörner enthalten zwei Ölartern, die in verschiedenen Teilen des Korns lokalisiert sind: die eine im Keim oder Embryo, das Keimöl, die andere in der Kleberschicht des Korns (Aleuron- oder Glutenschicht), das Schalenöl. Öl aus ganzen Körnern besteht demzufolge meist aus einem Gemisch von Keimöl und Schalenöl; die Kennzahlen schwanken entsprechend dem Mengenverhältnis der beiden Anteile.

Die Gramineenöle zeigen wegen des Lipasegehaltes der Körner oft sehr hohe Säurezahlen. Die Konsistenz hängt bei Ölen aus ganzen Körnern von der Gewinnungsart ab: durch Pressen gewonnene Öle sind meist flüssig, extrahierte dickflüssig bis salbig.

*Maisöl.* Die Gewinnung dieses Öles erfolgt aus den Keimen des Maiskornes (*Zea Mays*) vorwiegend in den Vereinigten Staaten von Amerika. Durch Pressung der trockenen Keime erhält man bis zu 40% eines goldgelben Öles von charakteristischem Geschmack, das im raffinierten Zustand als Speiseöl verwendbar ist. In größeren Mengen wird jedoch Maisöl in der Seifenindustrie gebraucht.

Hauptbestandteile des Öles: ca. 8% Palmitinsäureglyceride; 3—4% Stearinsäureglyceride; bis 45% Ölsäureglyceride; 41—48% Linolsäureglyceride. Der Lecithingehalt des Maisöles wechselt stark je nach der Gewinnungsart; so enthält mit Benzin extrahiertes Maisöl zehnmal mehr Lecithin als gepreßtes. Das Unverseifbare (1,3—2,5%) besteht etwa zur Hälfte aus Sterinen (Sitosterin, Dihydro-Sitosterin, Stigmasterin).

Aus der Schlempe von nicht entkeimtem Mais können 28%, von entkeimtem Mais 10% dunkelrotes Öl gewonnen werden, das 30—70% freie Fettsäuren enthält.

Tabelle 9. Physikalische Kennzahlen.

	Dichte	Schmelzpunkt	Erstarrungs- punkt	Lichtbrechung	
				B.-Refr. Sk.-Teile	Brechungs- Index $n_D$
Maisöl . . . . .	0,920—0,928 (bei 15°)	—9°	—10 bis —15°	70—73 (bei 25°)	1,4745 bis 1,4757 (23°)
Fettsäuren . . . . .	$d_{100}^{100}$ : 0,8529	16—23°	13—19°	—	—

Tabelle 10. Chemische Kennzahlen.

	Verseifungszahl	Jodzahl	Rhodan-Zahl	Reichert-Meißl-Zahl
Maisöl . . . . .	188—193	111—125	77,1—77,6 (Jodzahl 111)	0,33—2,5 (aus Schlempe gewonnene Öle: 4,2—9,9)
Fettsäuren . . . . .	feste: 208 flüssige: 197	113—126 Innere Jodzahl: 136—144	80,5	

*Hirseöl.* Bei der Untersuchung einer großen Zahl landwirtschaftlicher Produkte aus Deutschlands afrikanischen Kolonien hat im Jahre 1912 F. HONCAMP insbesondere auf die hohe Verdaulichkeit der Mohrenhirse („Durra“, *Sorghum cernuum* oder *Andropogon Sorghum*) hingewiesen und betont, daß diese Hirse bei der praktischen Nutzviehhaltung mit Erfolg Verwendung finden könnte. Der Fettgehalt der Körner ist allerdings nur sehr gering, er beträgt 1,8—3%. Die sog. Schamahirse von *Panicum colonum* (F. HONCAMP, H. GÖTTSCHE, B. GSCHWENDNER, M. ZAGORODSKY und H. ZIMMERMANN) enthält mehr Öl (5,4%), das aber nicht näher untersucht wurde.

Tabelle 11. Physikalische und chemische Kennzahlen.

	$d_{15}^{15}$	Schmelzpunkt	Erstarrungs- punkt	Verseifungs- zahl	Jodzahl
Mohrhirseöl . . .	0,9218 bis 0,9282	39—40°	8—10°	172—183	99—103
Fettsäuren . . .	0,9185	43—44°	25—26°	Neutralis.-Z. 176—181	102—103 Innere Jodz.: 148

*Haferöl.* Das Öl von *Avena sativa* enthält nach den neuesten Untersuchungen von C. AMBERGER und E. WHEELER-HILL von Glyceriden Triolein und  $\alpha$ -Palmito- $\alpha$ ,  $\beta$ -Diolein. Die Fettsäuren bestehen zu 10% aus Palmitinsäure, über 58% sind Ölsäure, ca. 31% sind Linolsäure.

Tabelle 12. Physikalische und chemische Kennzahlen.

	Dichte $d_{15}^{15}$	Verseifungs- zahl	Hehner- Zahl	Jodzahl	Reichert- Meißl-Zahl	Polenske- Zahl
Haferöl . . .	0,9210	191—195	94	104—105	0,6	0,3
Fettsäuren . .	—	Neutralis.-Z. 196—201	—	108 Innere Jodz.: 121—123	—	—

Die untersuchten Haferproben enthielten 3% Fett, das mittels Petroläther extrahiert wurde. Die Hauptmenge war flüssig, etwa  $\frac{1}{10}$  des Gesamtfettes zeigte feste Konsistenz. Der Spaltungsgrad war sehr hoch: das flüssige Öl hatte die Säurezahl 34,6, das feste Fett die Säurezahl 123. Der Gehalt an Unverseifbarem schwankt beim Haferöl zwischen 1,3 und 2,6%; der Lecithingehalt beträgt ungefähr 1%.

*Gerstenöl.* Der Fettgehalt beträgt im Korn von *Hordeum vulgare* (*Hordeum sativum*, L.) meist 2—3%. Die Analysen von J. SEDLMEYER ergaben folgende Werte für gekeimte Gerste: Rohfettgehalt in Gerstenmalzkeimen: 0,3—5,6%; im Mittel 2%; in Grünmalz: 1%; in der Trockensubstanz: 1,9%. Rohfettgehalt in Darrmalz: 1,9%; in der Trockensubstanz: 2,0%. Rohfettgehalt in Trockenreibern: 6,2%; in der Trockensubstanz: 6,6%.

Bestandteile des Gerstenöles: Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol- und Linolensäure (?). Unverseifbares: 4,7—6,1%. Lecithingehalt: 3,1—4,2%.

Aus Untersuchungen von K. TÄUFEL und M. RUSCH „über den Einfluß des Mälzungsprozesses auf das Fett der Gerste“ ist zu entnehmen, daß bei der Keimung der Gerste insbesondere Ölsäure angegriffen wird, während die in geringeren Mengen vorhandenen höher ungesättigten Säuren langsamer verbraucht werden. TÄUFEL und RUSCH konnten auch eine Zunahme des Gehaltes an Stearinsäure sowie eine Neubildung von unverseifbaren Bestandteilen beim Keimungsvorgange feststellen.

Von den Kennzahlen des Gerstenöles ist nur die Jodzahl hervorzuheben, die höher liegt als bei den meisten anderen Gramineenölen; die Grenzwerte sind 114—125, entsprechen somit ungefähr denen des Maisöles.

Das Weizenöl (von *Triticum vulgare*) zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Gerstenöl. Das Roggenöl (von *Secale cereale*) ist durch einen besonders hohen Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen (angeblich bis 11%) gekennzeichnet.

### Hanföl.

Aus den Früchten des Hanfes (*Cannabis sativa*, Familie Moraceae) gewinnt man durch warme Pressung ungefähr 30% trocknendes Öl, das insbesondere in Rußland eine ausgedehnte Verwendung findet. Interessante Angaben hierüber wurden kürzlich von H. P. KAUFMANN und S. JUSCHKEWITSCH mitgeteilt. Die russische Jahresproduktion an Hanfsaat betrug in den letzten vier Jahren zwischen 530000 und 596000 t und überstieg im Jahre 1927/28 die der Leinsaat (518000 t). Von der gesamten Ölgewinnung in USSR. kommt ein Anteil von 11—12,5% auf Hanföl, das in der Hauptmenge (60—65% der Produktion) als Nahrungsmittel dient. Der Rest wird teils zum Sieden der sog. grünen Seife, teils zur Bereitung von Firnis verwendet, dessen Trockenvermögen dem des Leinölfirnis nur wenig nachsteht.

Die ersten grundlegenden Arbeiten über die Zusammensetzung des Hanföles stammen von K. HAZURA, der mittels seiner Bromierungsmethode Linol- und Linolensäure nachweisen konnte; durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung wurde ferner von K. HAZURA und A. GRÜSSNER festgestellt, daß von den flüssigen Fettsäuren etwa 70% aus Linolsäure und je 15% aus Ölsäure bzw. Linolensäure bestehen. Nach den jüngsten Analysen von H. P. KAUFMANN und S. JUSCHKEWITSCH enthielt ein warm gepreßtes, dunkelgrünes Hanföl (Gouv. Brjansk, USSR.) folgende Bestandteile: 9,5% gesättigte Säuren; 11,8% Ölsäure; 49,8% Linolsäure; 22,8% Linolensäure; ca. 1% Unverseifbares; 5,1% Glycerinrest (ber.). Es ist natürlich zu berücksichtigen, daß auch die Zusammensetzung des Hanföles seiner Herkunft entsprechend starke Schwankungen aufweisen kann, wie dies insbesondere durch S. IVANOW (s. S. 103f.) für eine Reihe anderer trocknender Öle nachgewiesen wurde.

Tabelle 13. Physikalische Kennzahlen.

	Dichte $d_{15}^{15}$	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Lichtbrechung		Zähigkeit (°Engler)
				B.-Refr. Sk.-T.	Brechungsindex $n_D$	
Hanföl . . .	0,925—0,933	—	bei $-15^{\circ}$ flüssig; bei $-27,5^{\circ}$ starr	68,5 (40°) 77,2 (25°)	1,4789 (20°) (KAUFMANN)	$E_{7,5} = 11,6$ $E_{15} = 9,6$ $E_{20} = 8,3$
Fettsäuren .	—	17—21°	14—16,6°	—	—	—

Tabelle 14. Chemische Kennzahlen.

	Verseifungszahl	Hehnerzahl	Jodzahl	Rhodanzahl	Hexabromidzahl
Hanföl . . .	190—194	93	166,6—167,4 (HANUS) 167 (KAUFMANN) 157—167 (WIJS)	101—102	—
Fettsäuren .	Neutralis.- Zahl: 199,4	Mittl. Mol.-Gew. 280—281	172,5—176,2 (HANUS) 174—175 (KAUFMANN) 160—170 (WIJS)	—	20—21  (KAUFMANN)



## Mohnöl.

*Papaver somniferum* (Familie *Papaveraceae*), die Stammpflanze des Mohnöles, kommt in zwei Varietäten vor, einer schwarzen oder blauen (var. *nigra*) und einer weißen (var. *alba*), von denen die letztere einen höheren Ölgehalt zeigt. Nach W. KLEBERGER (2) enthält der blaue Mohn in Deutschland 35—41% Öl, der weiße dagegen bis zu 48% Öl. In Mohnsaaten anderer Länder der gemäßigten Zone fand KLEBERGER zwischen 30 und 40% Öl. Mohnsamen aus wärmeren Gegenden, z. B. Indien, führen bis zu ca. 60% Öl. Die Ausbeute bei der Pressung richtet sich naturgemäß nach dem ursprünglichen Ölgehalt, nach der Temperatur und dem Preßdruck. Man rechnet mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 30—40% bei kalter und darauffolgender warmer Pressung. Das kalt gepreßte Mohnöl ist hellgelb bis goldgelb und für Speisezwecke sehr geeignet; das bei 60—70° gepreßte Öl zeigt rote oder braune Farbe, hohe Säurezahlen und kommt nur für die Seifenindustrie in Betracht (sog. rotes Mohnöl).

Aus den Untersuchungen von W. KLEBERGER, L. RITTER und F. SCHÖNHEIT (2) folgt, daß der Mohn als eine der wertvollsten heimischen Sommerölpflanzen anzusehen ist. Sein Anbau erfordert nur wenig Saatgut, weil dieses bei reichlicher Düngung den 160—200-fachen Ertrag liefert. Von stickstoffhaltigen Kunstdüngemitteln scheinen Ammoniumnitrat und salpetersaurer Harnstoff am günstigsten zu sein, von Kalisalzen die Chloride und Sulfate. Bei Darreichung von je 80 Pfund Stickstoff, Kali und Phosphor sind Höchstserträge bis zu 3,5 Ztr. Öl pro  $\frac{1}{4}$  ha erzielt worden. Die Mohnerte fällt im allgemeinen um so besser aus, je früher die Aussaat erfolgte. Es hat sich auch gezeigt, daß der Mohn Pflanzenkrankheiten und Beschädigungen durch Insekten weniger ausgesetzt ist und gegen Spätfröste widerstandsfähiger ist als die übrigen Sommerfrüchte.

Infolge seines Trockenvermögens fand das kalt gepreßte helle Mohnöl schon im Mittelalter als Malerfarbe Verwendung. Mohnölfirnis trocknet zwar nicht so rasch wie Leinölfirnis, im Gegensatz zu diesem zeigen jedoch die daraus hergestellten Farben nicht die unangenehme Eigenschaft des Vergilbens (A. EIBNER).

Von den Bestandteilen des Mohnöles fand K. HAZURA in völliger Übereinstimmung mit späteren Analysenergebnissen 30% Ölsäure und 65% Linolsäure. Linolsäure ist im Mohnöl nicht enthalten. A. EIBNER und B. WIBELTITZ fanden 7,2% gesättigte Fettsäuren (64% Palmitinsäure, 36% Stearinsäure); 28,3% Ölsäure; 29,5%  $\alpha$ -Linol- und 29%  $\beta$ -Linolsäure. Auf rhodanometrischem Wege wurden 8,9% gesättigte Anteile, ferner 27,5% Ölsäureglyceride und 63,8% Linolsäureglyceride ermittelt (H. P. KAUFMANN [2]).

Tabelle 15. Physikalische Kennzahlen.

	Dichte $d_{15}^{15}$	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Lichtbrechung		Zähigkeit (° Engler)
				B.-Refr. Sk.Teile	Brechungs-Index $n_D$	
Mohnöl . . .	0,924—0,927	2°	—15 bis —20°	74 (25°) 78 (15°)	1,4751 (25°) 1,477—1,478 (15°)	$E_{15}=13,6$ $E_{20}=8-8,1$
Fettsäuren . .	$d_{100}^{100}: 0,8886$	20—21°	15—17°	—	1,4505 (60°)	—

Tabelle 16. Chemische Kennzahlen.

	Verseifungszahl	Hehnerzahl	Jodzahl	Rhodanzahl	Säurezahlen
Mohnöl . . .	189—198	95	131—143	78,5	0,3—30
Fettsäuren . .	Neutralis.-Zahl: 199 Feste Säuren: 210,7—212,7	Mittl. Mol.- Gew. 279	139—145 Innere Jodz.: 149,5—150	—	—

Öle der Rübölgruppe (*Familie Cruciferae*).

*Allgemeines.* Wichtige Ergebnisse über den Anbau und die Düngung von Ölsaaten lieferten die über einen Zeitraum von vielen Jahren ausgedehnten Untersuchungen von W. KLEBERGER, L. RITTER und F. SCHÖNHEIT (2, 4), die u. a. feststellten, daß von Sommerölpflanzen neben dem Mohn (s. oben) nur Senf und hochgezüchteter Raps gute Ölerträge liefern, Leindotter und Ölrettich aber weniger ergiebig sind. Von den Winterölfrüchten sind Raps und insbesondere Winterrübsen vom Standpunkte der Gesamtwirtschaft für den Anbau als vorteilhaft zu bezeichnen, wenn auch ihr Körnerertrag bei gleich starker Düngung z. B. hinter dem des Winterweizens zurückbleibt. Aus zahlreichen Düngungsversuchen folgerten die genannten Autoren (1, 5, 3), daß der Nährstoffgehalt des Bodens auch bei ungünstigen Vegetationsverhältnissen für den Ölertrag maßgebend ist. Düngemittel, die eine Steigerung des Samenertrages bewirken, erhöhen auch den Ölgehalt; so scheinen Ammoniumsalze, besonders auf weniger adsorptionsfähigen Böden, beim Winterölsamenbau günstiger zu sein als Nitrate. Mangel an Kali macht sich durch Verringerung des Ölgehaltes bemerkbar.

Nach KLEBERGER und Mitarbeitern (1, 2) sind die Ölerträge pro  $\frac{1}{4}$  ha vergleichsweise bei den Züchtungsformen von Raps und Rübsen etwa 2,5 Ztr., während die Landformen nur 1,4—1,8 Ztr. liefern (Ölgehalt in den Samen der Hochzuchtsorten bis 45%). Beim Senf ist der Ölertrag ca. 1,6—1,8 Ztr. pro  $\frac{1}{4}$  ha; der Ölgehalt der Senfsaat ließ sich auf ca. 30% steigern, wobei die gelbe und die braune Varietät bessere Erträge lieferte als die weiße. KLEBERGER bezeichnet den Senf als die Sommerölpflanze der mittleren oder geringerwertigen Böden. Man kann ihn auch nach frühreifender Wintergerste, Lein oder Roggen zur Ölgewinnung anbauen. Die Ölerträge sind natürlich um so höher, je früher die Aussaat erfolgt. Die Senfpflanze ist hinsichtlich des Nährstoffbedarfes wenig anspruchsvoll; mit 20 Pfund Stickstoff, 40 Pfund Kali und 40 Pfund Phosphorsäure pro  $\frac{1}{4}$  ha können Höchsterträge erzielt werden. Von N-haltigen Kunstdüngemitteln scheint der salpetersaure Harnstoff am besten zu sein. Der Leindotter liefert nur etwa 1,2 Ztr. Öl pro  $\frac{1}{4}$  ha; der Bedarf an Düngemitteln entspricht in jeder Beziehung dem der Senfpflanze. Im übrigen ist für die Kultur des Leindotters eine reichliche Niederschlagsmenge erforderlich, wie sie das Seeklima und das Vorgebirgsklima mit sich bringt. Den Ölrettich nennt KLEBERGER die geringwertigste der in Deutschland heimischen Ölpflanzen, da sein Samenertrag, seine Entwicklungszeit und Reifezeit außerordentlich wechselnd und die Ölerträge unbefriedigend sind.

*Rüböle.* Von den in Europa kultivierten Brassicaarten liefert Brassica rapa das Rüb- oder Rübsenöl, Br. napus das Rapsöl und Br. oleracea die Kohlsaater oder eigentlichen Colzaöle; meist wird jedoch keine scharfe Unterscheidung zwischen den einzelnen Ölarten dieser Gattung getroffen und das Öl der verschiedenen Varietäten von Brassica campestris als Rüb- oder Rapsöl bezeichnet. Nach einer Mitteilung des *Statistischen Reichsamtes* betrug die Körnerernte dieser Fruchtart für das Deutsche Reich im Jahre 1927 zusammen 37747 t, im Jahre 1928 zusammen 23627 t und im Jahre 1929 zusammen 21543 t. Der Durchschnittsertrag für die Jahre 1913—1924 war 26000—30000 t. Nachdem also bis zum Jahre 1927 eine geringe Erhöhung der Rapsertennter stattgefunden hatte, nehmen diese seither wieder stetig ab. Auch in den außereuropäischen Ländern (Indien, Malayanstaaten, China, Japan) ist ein ständiger Rückgang des Rapsanbaues, hauptsächlich zugunsten der Sojabohnenkultur, zu verzeichnen.

Um die botanische und chemische Kennzeichnung einer großen Zahl von Kohlsaater-, Raps- und Rübsenölen hat sich CL. GRIMME verdient gemacht. Die Brassicaarten liefern 33—45% Öl, das im rohen Zustande dunkel gefärbt, nach der Raffination hellgelb ist. Nach K. TÄUFEL und CL. BAUSCHINGER enthielt

ein Rüböl deutscher Herkunft 0,8% gesättigte Fettsäuren, 37,8% Ölsäure, 43,5% Eruca-säure, 10,6% Linolsäure, 3,5% Linolensäure und 10% Unverseifbares. Von Glyceriden wurden Trierucin, Oleodierucin sowie Oleo-linoleno-erucin isoliert. Auch C. AMBERGER hatte Oleodierucin als Bestandteil des Rüböles erkannt. In einem englischen Rüböl fanden T. P. HILDITCH, T. RILEY und N. L. VIDYARTHI 1—2% „Cruciferen-Isoölsäure“; im übrigen bestand das Fettsäuregemisch aus 1% Palmitin-, 1% Lignocerin-, 32% Ölsäure, 50% Eruca-, 15% Linol- und 1% Linolensäure. A. WINDAUS und A. WELSCH konnten im Unverseifbaren des Rüböles zwei Sterine nachweisen, von denen eines (Brassicasterin) bei 148° schmilzt, während das andere nach L. SCHMID und A. WASCHKAU mit Sitosterin (Schmp. 140—142°, korr.) identisch ist.

Durch Extraktion gewonnene, rohe Cruciferenöle enthalten meist etwas Schwefel; die kalt gepreßten Öle dieser Gruppe sind jedoch schwefelfrei.

Tabelle 17. Physikalische Kennzahlen.

	Dichte $d_{15}^{15}$	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Lichtbrechung		Zähigkeit (raffinierte Öle)	
				B.-Refr. Sk. Teile	Brechungs-Index $n_D$	° Engler	absolut
Rüböle	0,911 bis 0,918	—	Bei 0° meist talgartig; bei —4 bis —10° starr	58,5—59,2 (bei 40°); 66,4—72,0 (bei 25°); 69,5—76 (bei 20°)	1,4667 (60°) 1,4650 (40°) 1,472—1,476 (bei 20°) Chin. Saatöl: 1,4695 (25°)	$E_{20} = 13$ (11—15) $E_{31} = 7,7$ $E_{50} = 4$ $E_{69} = 2,6$ $E_{89} = 1,9$	bei 20° 0,928 bei 30° 0,589 bei 40° 0,405 bei 50° 0,281 bei 60° 0,207
Fettsäuren	$d_{100}^{100}: 0,8758$	11—22°	8—18°	—	1,4491 (60°) 1,4657 (20°)	—	—

Tabelle 18. Chemische Kennzahlen.

	Verseifungszahl	Hehnerzahl	Rhodanzahl	Jodzahl	Reichert-Meißl-Zahl	Hexabromidzahl	Säurezahlen
Rüböle	167—180 meist 172—175	94—96	77,8 (Jodzahl 106)	94—106 Jodbromzahl: 100—103	0,1—0,8	—	0,5—10
Fettsäuren	Neutralis.-Zahl: 173—185	Mittl. Mol.-Gew. 306—321	—	99—108 Innere Jodz.-zahl: 121—126	—	2—7,6	—

Die Eigenschaften und die Kennzahlen der Öle von Sommer- und Wintersaat sind voneinander nicht verschieden.

Oxydierte oder geblasene Rüböle, wie sie als Zusätze zu Mineralölen für Schmierzwecke verwendet werden, zeigen folgende Kennzahlenbereiche:

Dichte $d_{15}^{15}$	Verseifungszahl	Hehnerzahl	Jodzahl	Reichert-Meißl-Zahl	Freie Säuren (als Ölsäure berechnet)	Oxydierte Säuren
0,967—0,977	195—270	85—88	47—65	3,8—8,8	5—8%	21—28%

Die Kennzahlen der meisten übrigen Cruciferenöle (*Senföle*, *Rettichöle*, *Kressenöle*) unterscheiden sich kaum von denjenigen der Raps- und Rübsenöle. Die Öle dieser Gruppe sind infolge ihres hohen Gehaltes an Eruca-säure auch in Gemischen zu erkennen. Auch die gehärteten Cruciferenöle sind leicht nachzuweisen, da sie durch niedrige Verseifungszahlen und mehr oder weniger große Mengen von Behensäure  $C_{22}H_{44}O_2$  gekennzeichnet sind.

*Leindotteröl*. Das Samenöl von *Camelina sativa* wird auch Deutsch-Sesamöl, Rüllöl, Rapsdotter- oder Saatdotteröl genannt. Durch Pressung erhält man 27—30% goldgelbes Öl von scharfem Geruch und bitterem Geschmack. Infolge

seines hohen Gehaltes an einer doppelt ungesättigten Fettsäure zeigt das Leindotteröl ein gutes Trockenvermögen. Die Kennzahlen sind von denen der übrigen Cruciferenöle recht verschieden.

Bestandteile: Glyceride der Palmitinsäure, Ölsäure, Erucasäure und einer isomeren Linolsäure. 1,2% Unverseifbares. Das Öl gibt bei der Verseifung 9,4% Glycerin.

Tabelle 19. Physikalische Kennzahlen.

	Dichte $d_{15}^{15}$	Schmelz- punkt	Er- starrungs- punkt	Lichtbrechung		Zähigkeit ( <sup>o</sup> Engler)
				B.-Refr. Sk. T	Brechungs- Index $n_D$	
Leindotteröl . . .	0,920 bis 0,927	—	—15 bis —18°	66 (25°)	1,4761 (20°)	E <sub>7,5</sub> = 18,3 E <sub>13,1</sub> = 13,1
Fettsäuren . . .	—	18—20°	13—16°	—	1,4680 (25°)	—

Tabelle 20. Chemische Kennzahlen.

	Verseifungszahl	Hehnerzahl	Jodzahl	Säurezahlen
Leindotteröl . . .	185,8—188 (193,3)	94,1	132,9—153	7,7—13,2
Fettsäuren . . .	Neutralis.-Zahl: 189,6	Mittl. Mol.-Gew. 296,3	136,8—138,5 Innere Jodzahl: 165,4	—

### Sojabohnenöl.

*Die Sojabohne und ihr Anbau.* In seinem neuen Buche „Tropische und subtropische Weltwirtschaftspflanzen“ widmet A. SPRECHER VON BERNEGG auch der Sojabohne ein umfangreiches Kapitel. Nach A. SPRECHER muß diese Pflanze mit dem wissenschaftlichen Namen *Glycine max.* (MERRILL) bezeichnet werden, obwohl sich auch noch die Bezeichnungen *Soja hispida* (MOENCH), *Soja japonica* (SAVI), *Glycine hispida* (MAXIMOVICZ) u. a. finden. Die Sojabohne gehört zur Familie Leguminosae und ist eine der ältesten Kulturpflanzen, deren Anbau in Ostasien (Mandschurei) mehrere Jahrtausende zurückreicht. In Europa versuchte man seit F. HABERLANDT die Soja zu kultivieren, gelangte aber nach vielen Mißerfolgen zu der Überzeugung, daß sich das mitteleuropäische Klima für die Kultur dieser Hülsenfrucht nicht eignet (u. a. Reichsausschuß für Öle und Fette)<sup>1</sup>. Dagegen macht ihr Anbau in letzter Zeit in allen übrigen Erdteilen große Fortschritte, insbesondere in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, wo schon im Jahre 1928 fast 400000 ha mit Sojabohnen bepflanzt waren.

Ebenso wie die anderen Leguminosen besitzt auch die Sojapflanze die Fähigkeit, den Luftstickstoff zu verwerten; diese Assimilation erfolgt mittels nitrifizierender Bakterien, die an den Wurzeln Knöllchen ausbilden. Beim Fehlen dieser sog. Knöllchenbakterien muß der für den Anbau ausersehene Boden mit Reinkulturen von *Bacterium radicola* geimpft werden. Es wäre möglich, daß die Mißerfolge bei früheren Anbauversuchen der Sojabohne in Europa z. T. auch auf das Fehlen der notwendigen Bakterien oder auf die Impfung der Böden mit ungeeigneten Zuchten zurückzuführen sind. Für die Düngung von Sojakulturen ist nur Kali und Phosphorsäure erforderlich; denn auch auf stickstoffarmen Böden erfolgt durch die Knöllchenbakterien starke N-Anreicherung.

*Die zunehmende Bedeutung der Sojabohne für die deutsche Ernährungswirtschaft.* Im Laufe der letzten Jahre hat der Sojabohnenhandel einen mächtigen Aufschwung erfahren, und insbesondere hat sich die Einfuhr dieser Bohnenart

<sup>1</sup> Auf Grund einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. RIEDE und B. REWALD soll sich die Kultur der Sojabohne doch auch im Deutschen Reich lohnend gestalten lassen.

nach Deutschland in beispielloser Weise gesteigert, wie die folgende Aufstellung zeigt (Tabelle 21).

Tabelle 21. Sojabohneinfuhr nach Deutschland (in Tonnen).

1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929
22 765	47 125	86 407	88 609	137 331	336 193	370 038	576 096	847 724	ca. eine Million

Das vergangene Jahrzehnt brachte allerdings auch für andere Ölsaaten eine starke Erhöhung der Einfuhrzahlen; eine derartige Zunahme, wie sie der Sojabohnenimport aufzuweisen hat, ist jedoch bei keiner anderen Ölfrucht festzustellen (vgl. Tabelle 22).

Tabelle 22. Ölsaateneinfuhr nach Deutschland (in Tonnen).

Ölsaaten	1913	1924	1925	1926	1927	1928
Mohnsaat . . . . .	—	—	4 483	5 664	4 678	6 155
Raps, Rübsen . . . . .	153 427	50 460	49 324	15 486	23 764	36 589
Senfsaat . . . . .	7 845	—	6 027	8 192	5 997	6 339
Leinsaart . . . . .	560 428	129 769	250 738	318 667	399 190	442 985
Baumwollsaat . . . . .	219 797	45 373	46 694	30 337	33 012	7 012
Sesam . . . . .	116 039	9 176	20 865	7 503	4 813	8 718
Sonnenblumensaart . . . . .	20 585	—	86 619	25 708	5 149	6 025
Palmenkerne . . . . .	235 921	103 207	225 393	238 595	273 716	297 367
Kopra (Cocos) . . . . .	196 598	146 756	172 145	198 715	187 469	200 759
Erdnüsse . . . . .	98 085	74 924	323 526	443 517	422 096	594 902

Die Gründe für das ständig zunehmende Interesse an der Sojabohne liegen in ihrer hohen Bedeutung als Nährstoffträger, die kaum von einer anderen Feldfrucht übertroffen werden dürfte (vgl. Tabelle 23).

Tabelle 23. Chemische Zusammensetzung der Samen einiger landwirtschaftlicher Kulturpflanzen.

	Wasser %	Fett %	Eiweiß %	Kohlenhydrate %	Asche %	Lecithin %
Sojabohne . . . . .	10—11	17—20	34—37	26—29	4—6	1,6—2
Erbse . . . . .	14	2	23	53—58	2—3	0,9—1,2
Linse . . . . .	12,5	2	25—26	53—58	2—3	0,9—1,2
Bohne . . . . .	15	1,6	24	57	3	—
Lupine . . . . .	12	5	28	49	4	1,6—2
Mais . . . . .	13	5	9	69	1,5	0,3
Reis . . . . .	13	1,2	8	76	1	0,6
Weizen . . . . .	13	2	12	69	1,5	0,5
Roggen . . . . .	13	2	11	69	2	0,4

Vor allem läßt der Reichtum an leicht verdaulichem Eiweiß und an Lecithin die Sojabohne als besonders wertvolle Ölsaart erscheinen: denn die Rückstände der Ölgewinnung liefern einerseits infolge ihres hohen Eiweißgehaltes eines der konzentriertesten und dabei billigsten Kraftfuttermittel; andererseits können mittels moderner Ölextraktionsverfahren die Rückstände auch in vollkommener Weise für die menschliche Ernährung nutzbar gemacht werden. In dieser Beziehung haben vor allem die Sojawerke *Hansamühle G.m.b.H.* in Hamburg hervorragende technische Leistungen vollbracht. Durch ihr bis in die äußersten Einzelheiten rationalisiertes, kontinuierlich verlaufendes Extraktionsverfahren nach dem System H. BOLLMANN ist es möglich geworden, aus 1000 kg Sojabohnen folgende Produkte in größter Reinheit zu gewinnen: ca. 155 kg helles Sojaöl, 8—10 kg ebensolches, haltbares Lecithin sowie 820 kg Sojaschrot, das

bei geeigneter Vermahlung in ca. 800 kg Sojamehl mit einem Eiweißgehalt von 50% umgewandelt werden kann (Hansamühle).

Sojabohnenöl. Die Sojabohne, die nach C. OPPENHEIMER ein „beispiellos billiges Angebot von Eiweiß und Fett darstellt“, ist bei uns als Ölfrucht erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit bedeutungsvoll geworden. Durch eine Knappheit in anderen Ölsaaten und die Aufhebung des Zolles für Sojabohnen im Jahre 1908 belebte sich die bis dahin ganz geringfügige Einfuhr dieser Ölfrucht. Doch man erkannte in Europa auch im Jahre 1910 den hohen Wert der „chinesischen Bohnen“ und ihres Öles keineswegs allgemein, nur F. HONCAMP schrieb schon damals in richtiger Voraussicht der künftigen Entwicklung: „Bei der derzeitigen Lage der Verhältnisse könnte bei einem etwas regeren Unternehmungsgeist das chinesische Bohnenöl sicherlich ein Welthandelsartikel werden.“

Heute findet sowohl raffiniertes Sojabohnenöl als auch sein Härtungsprodukt für Speisewecke ausgedehnte Verwendung. Da gutes Sojaspeiseöl qualitativ auf gleicher Stufe mit dem Baumwollsamensöl steht, aber billiger als dieses ist, so dürfte seine Bedeutung noch erheblich steigen. Hierzu kommt, daß die Trockenfähigkeit des Sojaöles eine höhere ist als die des Baumwollsamensöles, wodurch dem Sojaöl ein weiteres Verwendungsgebiet offen steht. Bei der rapid zunehmenden Bedeutung dieses Öles hat es nicht an Versuchen gefehlt, seine Trockeneigenschaften zu verbessern. Insbesondere bemühte man sich in den Vereinigten Staaten von Amerika, eine Qualitätssteigerung des dort vorwiegend in der Lackindustrie verwendeten Sojabohnenöles zu erzielen. Nach den Untersuchungen von L. J. COLE, E. W. LINDSTROM und C. M. WOODWORTH war es nicht möglich, durch Düngung oder Züchtung Pflanzen zu erhalten, die Öle mit höheren Jodzahlen ergaben, als sie die ersten Versuchsobjekte geliefert hatten. Im Vereine mit C. LADD wurde im weiteren Verlaufe der Untersuchungen festgestellt, daß Pflanzen aus warmen Gebieten, die ein Öl mit niedriger Jodzahl lieferten, nach der Verpflanzung in kältere Gegenden dort Samen erzeugten, deren Öl eine höhere Jodzahl und ein besseres Trockenvermögen aufwies. Diese Versuchsergebnisse decken sich völlig mit den von S. IVANOW (6, 8) für andere Ölsaaten gewonnenen Befunden. Was im Erzeugungslande U. S. A. durch Änderung der Kulturbedingungen gelang, das trachtet man im Deutschen Reich, dem größten Einfuhrlande für Sojabohnen, durch technische Maßnahmen zu erzielen. Die Sojawerke *Hansamühle G.m.b.H.* in Hamburg haben bei ihren erfolgreichen Bemühungen um eine möglichst rationelle Ölsaatenverarbeitung und -verwertung nun auch die Verbesserung der Trockeneigenschaften des Sojabohnenöles in Angriff genommen.

*Bestandteile verschiedener Sojabohnenöle.* Je nach der Varietät der Stamm-pflanze und dem Klima, unter dem die Samen zur Reife gelangen, zeigen die Sojaöle mitunter eine recht verschiedene Zusammensetzung. In Nordamerika bildeten sich zwei Typen als Extreme aus, nämlich eine „nördliche“ Ölsorte mit der Durchschnittsjodzahl 134 und eine „südliche“ mit der Jodzahl 125 als Mittelwert. Bei einem Öl (Jodzahl 130,5) aus amerikanischen Bohnen bestand das Fettsäurengemisch nach H. P. KAUFMANN (1) aus 15,1% gesättigten Säuren, 24,7% Ölsäure, 53,7% Linolsäure und 6,5% Linolensäure. Derselbe Autor erhielt folgende Werte für das Öl (Jodzahl 134,1) aus sog. Riesenbohnen: 14,8% gesättigte Säuren, 24,7% Ölsäure, 50,5% Linolsäure, 10% Linolensäure. Ein mandschurisches Öl (Jodzahl 132,2) enthielt nach KAUFMANN von Fettsäuren: 15,8% gesättigte, 25,9% Ölsäure, 51,2% Linolsäure und 7,1% Linolensäure. Der Gehalt an Unverseifbarem betrug 0,5—0,65%. Ältere Angaben über die Zusammensetzung des Sojabohnenöles lauten: Glyceride der Palmitinsäure 2,4—6,8%, der Stearinsäure 4,4—7,3%, der Arachinsäure 0,4—1%, der Ölsäure

32—35,6%, der Linolsäure 51,5—57%, der Linolensäure 2—3%. Unverseifbares 0,5—1,5%. Lecithingehalt ca. 0,2%. Glycerinrest 3,8—3,9%. Von den Glyceriden wahrscheinlich Trilinolein neben Trilinolenin; ferner folgende mehrsäurige Glyceride: Oleo-dipalmitin, Oleo-dilinolein, Oleo-dilinolenin, Linoleo-dilinolenin, Dilinoleo-linolenin und Oleo-linoleo-linolenin (B. SUZUKI und Y. YOKOYAMA, KORO HASHI).

Tabelle 24. Physikalische Kennzahlen.

	Dichte $d_{15}^{15}$	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Lichtbrechung		Zähigkeit (°Engler)
				B.-Refr. Sk. T.	Brechungs-Index $n_D$	
Sojabohnenöl . . .	0,922 bis 0,927	—7 bis —8°	—8 bis —18°	73 (25°)	1,467 bis 1,4686 (40°) 1,4720 bis 1,4750 (25°) 1,4754 (20°) 1,472—1,480 (15°)	$E_{20} = 8—9$
Fettsäuren . . .	—	20—29°	14—15°	—	1,4623 bis 1,467 (40°) 1,4655 bis 1,466 (27,5°)	—

Tabelle 25. Chemische Kennzahlen.

	Verseifungszahl	Hehnerzahl	Jodzahl	Rhodanzahl	Hexabromidzahl
Sojabohnenöl . . .	188—195	94—96	114—138,5 meist 124—134	78,3 bis 83,7	0,3—1,1 (nach CARRIÈRE)
Fettsäuren . . .	Neutralis.- Zahl: 190—198	Mittl. Mol.- Gewicht: um 290	118—142	82,6 bis 86,2	3—7,8 (nach EIBNER)

Die Säurezahlen liegen meist unter 6.

### Leinöl.

Das Öl der Leinsamen (von *Linum usitatissimum*, Familie *Linaceae*) bildet die Rohstoffgrundlage für viele fettverarbeitende Industrien. Die Zahl der Veröffentlichungen über das Leinöl ist entsprechend seiner Wichtigkeit eine sehr große. Insbesondere beschäftigte man sich auch mit dem Studium der Trockeneigenschaften des Leinöles, deren Ursache die Zusammensetzung seines Fettsäuregemisches ist. Als erster bewies K. HAZURA die Gegenwart von Ölsäure, Linol- und Linolensäure. W. FAHRION sowie O. HEHNER und C. A. MITCHELL führten quantitative Untersuchungen des Fettsäuregemisches aus, die später hauptsächlich durch S. COFFEY sowie durch A. EIBNER und K. SCHMIDINGER weiter ausgebaut wurden. Schließlich haben H. P. KAUFMANN und M. KELLER die rhodanometrische Analyse des Leinöles vorgenommen. Über die Ergebnisse der genannten sowie anderer Arbeiten orientieren die Tabellen 26 und 27. In der vorliegenden Darstellung kann auf weitere Einzelheiten nicht näher eingegangen werden; es sei hier nur auf die Zusammenfassung des Gebietes durch K. H. BAUER hingewiesen. In den vorhergehenden Abschnitten wurde auch öfters auf die Untersuchungen Bezug genommen, die S. IVANOW (1, 2, 6, 7, 8) mit Leinsaat bzw. Leinölen verschiedener Herkunft durchgeführt hat.

Bestandteile: 5—10% gesättigte Säuren, 4,5—22,5% Ölsäure, 21,7—59,1% Linolsäure, 22—46,5% Linolensäure, 0,5—1,1% Unverseifbares.

Rhodanometrisch bestimmt (H. P. KAUFMANN und M. KELLER):

	Gesättigte Säuren + Unverseifbares	Ölsäure	Linolsäure	Linolensäure
	%	%	%	%
La Plata-Leinöl . .	8,6	7,6	44,6	34,7
Kalkutta-Leinöl . .	10,8	11,9	32,6	40,2

*Mehrsäurige Glyceride:* Palmito-diolein, Stearo-diolein, Oleo-dipalmitin, Linoleo-distearin, Oleo-dilinolein, Oleo-dilinolenin, Linoleo-dilinolenin, Dilinoleolinolenin, Stearo-oleo-linolein, Palmito-stearo-linolein, Palmito-oleo-linolein (AD. GRÜN und Georg Schicht A.G., A. EIBNER, B. SUZUKI und Y. YOKOYAMA).

Tabelle 26. Physikalische Kennzahlen verschiedener Leinöle.

Ursprungsland des Öles	% Öl in der Saat	Dichte $d_{15}^{15}$	Lichtbrechung (B.-Ref. Sk. Teile oder Brechungsindex)	Zähigkeit (° Engler)
Argentinien (La Plata)	35—39	0,9315—0,9321	1,4782—1,4783 (25°) 1,4807—1,4868 (15°)	$E_{20} = 7,4—7,7$
China, gelbe Saat . .	38	0,9325	1,4748 (40°)	—
„ braune Saat . .	31—35	0,9319—0,9363	1,4725—1,4743 (40°)	—
Holland . . . . .	—	0,9312—0,9331	1,4743 (40°)	—
Indien . . . . . (Bombay, Kalkutta)	37—44 meist 40—42	0,9316—0,9337	72,5 (40°) 1,4790—1,4793 (25°) 1,4813—1,4859 (15°)	$E_{20} = 7,2$
Nordamerika . . . .	36—40	0,9310—0,9380	80,0 (25°) 1,4797—1,4802 (25°)	—
Rußland . . . . .	32—38	0,9344—0,9358	81,0 (25°) 1,4834—1,4872 (15°)	$E_{20} = 6,8—7,1$

	Dichte	Schmelzpunkt	Erstarrungs- punkt	Brechungs-Index $n_D$
Fettsäuren von Lein- ölen verschiedenen Ursprungs	$d_{15,5}^{15,5}$ : 0,9233 $d_{99}^{15,5}$ : 0,8612 $d_{100}^{100}$ : 0,8925	17—24°	14—21°	1,4546 (60°) 1,4619—1,4679 (40°) 1,4720 (20°)

Tabelle 27. Chemische Kennzahlen verschiedener Leinöle.

Ursprungsland des Öles	Verseifungszahl	Jodzahl	Hexabromidzahl (nach CARRIÈRE)	Rhodanzahl
Argentinien (La Plata)	190—195	171—185	36—38	111,9—116,7
Holland . . . . .	193—194	176—196	32,8	—
Indien (Kalkutta) . .	191—193	172—188	—	115,7—118,5
Nordamerika . . . .	191,5	179—191	—	—
Rußland(BaltischeSaat)	191—195	180—204	44,2	118,1

	Neutralisations- zahl	Jodzahl	Hexabromidzahl (nach EIBNER)	Rhodanzahl
Fettsäuren von Lein- ölen verschiedenen Ursprungs	192—200	179—197 Innere Jodz.: 190—210	50—59	115,7—119,4 Flüssige Säuren eines Kalkutta-Leinöles: 128,2



Tab. 28. Kennzahlen und Bestandteile einiger Pflanzenfette<sup>1</sup>.  
A. Trockende Öle.

Fettart	Dichte $d_{15}^{15}$	Schmelzpunkt	Erstarungspunkt	Lichtbrechung (B.-Refr. Sk. Teile oder Brechungsindex)	Verseifungszahl	Hehner-Zahl	Jodzahl	Rhodanzahl	Hexabromidzahl	Hauptbestandteile der Öle
Fichtensamenöl	0,9285 bis 0,9312	—	-26 bis -27°	78,2—79,9 (25°) $n_D = 1,4718$ (40°)	183—193	93	156—191 (125,6) <sup>2</sup> bis 195,5	— (87,5) <sup>2</sup>	—	7,6% gesättigte Säuren, 11,4% Ölsäure; 29,6% $\alpha$ -Linolsäure; 23,6% $\beta$ -Linolsäure; 5,2% $\alpha$ -Linolen-säure; 15,7% $\beta$ -Linolen-säure. 1% Unverseifbares
Fettsäuren	—	-12 bis -16°	-17 bis -19°	$n_D = 1,4672$ (40°)	Neutra-lis.-Z. 190—205	—	—	—	14—17	5,1% Palmitin; 2,5% Stearin; 28,8% Ölsäure; 30,2% $\alpha$ -Linol; 17,2% $\beta$ -Linol; 6,1% $\alpha$ -Linolen; 9,7% $\beta$ -Linolen-säure. 0,2 bis 0,4% Unverseifbares
Walnußöl	0,925 bis 0,9265	—	-27 bis -29°	64,8—68,0 (40°) $n_D = 1,471$ (40°)	188—197	95—96	143—162	98	—	2—7% gesättigte Säuren (in einem Falle 4,9%; da-von 3,7% Palmitin, Rest Stearinsäure). 10—15% Ölsäure. Bis 80% Eläo-stearinsäure. 0,4—1% Un-verseifbares
Fettsäuren	—	16—20°	13—16°	61,1 (25°)	Neutra-lis.-Z. 200—203	—	150—155 Inn.-J.-Z. 166—167	—	11—15	8—13% feste Säuren. In einem Falle 35,9% Ölsäure-glyceride, 53,6% Linol-säureglyceride. 0,33 bis 1,6% Unverseifbares (Phy-tosterin)
Chinesisches Holzöl	0,936 bis 0,945	—	-17 bis -21°	1,515—1,525 (15—25°)	188—197	95—96	150—176 (bis 242)	78—87	—	Glyceride der Palmitin-säure: 20—22%; der Stearinsäure: 2%; der Arachin-säure: 0,1—0,6%; der Öl-säure: 30,5—35,2%; der Linolsäure: 41,7—44,8%. 0,7—1,6% Phytosterin. Etwas Lecithin
Fettsäuren	—	35—44°	31—37°	1,491—1,495 (48°)	190—203	Mittl. Mol.-Gewicht: 281—286	160—180	—	—	Acetyl-zahl: bei frisch ex-trahier-tem Öl bis 43,2
Traubenkernöl	0,920 bis 0,937	—	-10 bis -24°	68,5—70,3 (25°) 1,461—1,468 (40°)	180—190	92—97	125—157	—	—	Gehaltes des Rohöles an freien Fettsäu-ren: meist 1—3%
Fettsäuren	—	23—28,5°	18—21°	51,8 (40°)	Neutra-lis.-Z. bis 202	—	141—152	—	—	
Baumwollsamensöl (Cottonöl)	0,918 bis 0,932	—	2—4° (Rohöl)	66—70 (25°) 1,463—1,464 (40°)	191—199	95—96	101—120	67,0	—	
Fettsäuren	0,9205 bis 0,9219	34—36°	28—40°	1,4460 (60°) 1,4604—1,4625 (40°)	202—208	Mittl. Mol.-Gewicht: 275—289	105—124 Inn.-J.-Z. 136—152	—	—	

<sup>1</sup> Angaben über die botanische Herkunft sowie über den Ölgehalt im betreffenden Organ finden sich auf S. 94f.<sup>2</sup> Nach einer freundlichen Privatmitteilung von H. P. KAUFMANN vom 22. Juni 1930. Hiernach enthielt ein Fichtensamenöl 48,6% Ölsäure, 35,6% Linolsäure und 8,3% Linolen-säure.

Fettart	Dichte $d_{15}^{15}$	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Lichtbrechung (B.-Refr. Sk. Teile oder Brechungsindex)	Versiefungszahl	Hehner-Zahl	Jodzahl	Rhodanzahl	Hexabromidzahl	Hauptbestandteile des Öles
Sonnenblumenöl	0,920 bis 0,927	—	-16 bis -18°	62,5—64,0 (40°) 1,467—1,4691 (40°)	186—199	95	127—136	79,5 bis 82,9	Säurezahl: 1—15	5,8—9 % feste Säuren; 85,3 bis 90,6 % flüssige, davon 32—40,5 % Ölsäure, 46 bis 55 % Linolsäure, 0,3 bis 1,2 % Unverseifbares
Fettsäuren	—	21—24°	17—20°	1,453—1,454 (60°) 1,461 (40°)	195—202	—	128—140 Inn. J.-Z. 134—154	83,8	—	—
Zwischengruppe.										
Ricinusöl <sup>1</sup>	0,950 bis 0,974	—	-10 bis -18°	77,5—79,4 (20°) 1,4705—1,472 (40°) 1,4803 (15°)	176—187	96,1	81—90	81,6	146—154	3 % Stearinsäure + Dioxy-stearinsäure; 3—9 % Ölsäure; 2—3 % Linolsäure; 80—85 % Ricinolsäure, 5 % Glycerinrest + Unverseifbares
Fettsäuren	0,9509	13°	3°	1,4546 (60°)	189—191	Mittl. Mol.-Gewicht: 290—300	86—94 Inn. J.-Z.: bis 110	—	153—156	—
1 Zähigkeit: E <sub>20</sub> = 139—140° Engler.										
B. Nichttrocknende Öle und feste Fette.										
Fettart	Dichte $d_{15}^{15}$	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Lichtbrechung (B.-Refr. Sk. Teile oder Brechungsindex)	Versiefungszahl	Hehner-Zahl	Jodzahl	Rhodanzahl	Reichert-Meißl-Zahl, Polenske-Zahl, usw.	Hauptbestandteile der Fette
Palmöl	0,921 bis 0,925	27—30°; alt bis 45°	31—41°	47,0—48,0 (40°) 1,4482—1,451 (60°) 1,4531—1,456 (40°)	196—210	96—98	51—57	46,1	R. M.-Zahl: 0,4—1,9; Pol.-Zahl: 0,4—0,6	40—50 % feste Säuren (davon über 80 % Palmitinsäure); ferner Ölsäure, wenig Linolsäure. 10 % Triolein, 10 % Triolein, 10 % Oleo-dipalmitin; Palmitodiolein, 0,3 % Phytosterin
Fettsäuren	$d_{15}^{99}$ : 0,8369	44—50°	36—48°	1,444—1,445 (60°)	208—212	Mittl. Mol.-Gewicht: 264—274	49—63 Inn. J.-Z.: 95—99	—	Charakteristisch der oft hohe Spaltungsgrad des Öles, der 100 % erreichen kann	—
Palmkernöl	0,925 bis 0,935	25—30°	19—24°	36—39 (40°) 1,4438—1,4495 (60°)	240—257	89—93	12—16	13—17	R. M.-Zahl: 4—7; Pol.-Zahl: 8—11; A.-Z.: 16—17	Glyceride der Capron-, Capryl-, Caprin- und Laurinsäure; 56,4 %; der Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure; 33 %; der Ölsäure; 10,6 %; ca. 1 % Linolsäure, 0,1—0,6 % Unverseifbares
Fettsäuren	$d_{15}^{99}$ : 0,8350	25—28°	20—25°	21,6 (40°); 29 (25°) 1,431 (60°) 1,4444 (25°)	258—264	Mittl. Mol.-Gewicht: 211—223	12—16	—	—	—

Fettart	Dichte $d_{15}^{15}$	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Lichtbrechung (B.-Refr. Sk. Teile oder Brechungsindex)	Verseifungszahl	Hehner-Zahl	Jodzahl	Rhodanzahl	Reichert-Meißl-Zahl, Polenske-Zahl, usw.	Hauptbestandteile der Fette
Cocosfett . .	0,925 bis 0,926	20—28°	14—25°	33—36,3 (40°) 1,4477—1,4487 (40°)	246—268	86—92	8—10	8,2—9,6	R.M.-Zahl: 4—7; Pol- Zahl: 8,5 bis 11; A.-Zahl: 16—17	Von gesättigten Säuren: 0,2—2% Capronsäure; 6 bis 9,5% Capryl-; 4,5—10,7% Caprin-; 45—51% Laurin-; 16,5—20% Myristin-; 4,3 7,5% Palmitin-; 0,8—5% Stearinsäure. 2—10,3% Öl- säure; 1% Linolsäure. 0,2 bis 0,3% Unverseifbares
Fettsäuren	$d_{15}^{99}$ : 0,8354	24—27°	16—25°	1,4295 (60°)	258—273	Mittl.Mol.- Gewicht: 196—211	8—10 Inn. J.-Z. 22—54	—	—	—
Myricafett .	0,995	40—48°	39—45°	55 (40°) 1,4363 (80°)	205—217	90	1,1—3,9	—	R.M.-Zahl: 0,5	Etwas 8% Trimyristin, vor- wiegend Tripalmitin. Wenig Olein, kein Stearin. 0,4 bis 2,5% Unverseifbares
Fettsäuren	$d_{15}^{99}$ : 0,8370	47—48°	46°	—	230,9	Mittl.Mol.- Gewicht: 241—243	—	Säurezahlen des Fet- tes: meist 3 bis 4,4	—	—
Mandelöl . .	0,914 bis 0,920	—	—10 bis —21°	55,5—57,5 (40°) 1,4702—1,4715 (20°) 1,4728 (15°)	189—195	96—96,6	92—96	81,7—85,2	Säurezahl frischer Öle meist unt. 1;	5—8% Glyceride gesättig- ter Säuren. 77—84% Öl- säureglyceride; 15—18% Linolsäureglyceride (rhoda- nometrisch bestimmt). 0,1 bis 0,3% Phytosterin
Fettsäuren	—	12—15°	9,5—12°	42,0—43,8 (40°) 1,4461 (60°)	Neutra- lis.-Z.: 196—204	Mittl.Mol.- Gewicht: 278—280	94—97 Inn. J.-Z. 102	85,4	bei älteren Proben meist 4—7	—
Erdnußöl . .	0,916 bis 0,921	—	0—3°	54,8—57,5 (40°) 63,2—69,5 (20°) 1,4624—1,4643 (40°) 1,468—1,472 (20°)	188—197	94—96	89—98	70,1—72,4	R.M.-Zahl: 0,4—1,6; Pol.-Zahl: 0,3	Über 13% gesättigte Säur- en: Palmitin-, Stearin-, Arachin-, n-Behensäure (D. HOLDE), Lignocerin, n-Hexakosansäure; 51 bis 78% Ölsäure; 7—26% Li- nolsäure. 0,3—1% Unver- seifbares
Fettsäuren	$d_{15}^{99}$ : 0,846	27—35°	22—30°	40,8—41,3 (40°) 1,4461 (60°) 1,4531 (40°)	200—201,6	Mittl.Mol.- Gewicht: 280—282	96—103 Inn. J.-Z. 111—128	75,2	—	—
Olivenöl . .	kalt gepr. 0,914—0,919 heiß gepr. 0,920—0,929	—	Bei 2—4° trüb, da- runter Ab- scheidung	53—56,4 (40°) 1,4654—1,4683 (25°) 1,4698—1,4716 (15°)	185—196	95—96	75—88	76,5	—	Bestandteile: 9—18% feste Anteile (Palmitin-, Stearin-, Arachinsäure). 73—87% flüssige Anteile (Glyceride der Ölsäure: 69—84%; der Linolsäure: 4—12%). In „Sulfurölen“ einige % Oxy- säuren. 0,5—1,4% Unver- seifbares
Fettsäuren	$d_{15}^{40}$ : 0,8782	22—28°	17—26°	1,4410 (60°) 1,4523 (40°)	193—199	Mittl. Mol.- Gewicht: 279—286	77—90 Inn. J.-Z. 92—112	—	—	—

Beispiel für die Eigenschaften, die Zusammensetzung und die Kennzahlen eines Pflanzenwachses: *Carnaubawachs* (Cearawachs, Palmwachs).

Stammpflanze und Pflanzenfamilie	Verbreitung	Vorkommen	Farbe	Besondere Merkmale
Corypha cerifera, VIREY; Copernicia cerifera, MART. (Carnaubawachspalme) Fam.: Palmae	Tropisches Südamerika, insbesondere Brasilien	Auf den Blättern	Rohwachs: hellgelb, grüngelb, graugrün, auch braunschwarz. Gebleichtes Wachs: nahezu weiß	Das Wachs ist sehr hart und spröde; schon geringe Zusätze davon erhöhen den Schmelzpunkt anderer Wachsmassen

*Bestandteile*: Von Wachsestern Myricylcerotat nachgewiesen. Von *Alkoholen*: Cerylalkohol  $C_{27}H_{56}O$  (Schmelzpunkt  $76^{\circ}$ ) in sehr geringer Menge; Myricylalkohol (= Melissylalkohol  $C_{30}H_{62}O$ ); unbenannter Alkohol (Glycol)  $C_{25}H_{52}O_2$ ; unbenannter Alkohol  $C_{15}H_{30}O$  (Formel und Vorkommen nicht sichergestellt), die beiden letzteren in geringen Mengen; ca. 0,5 % Phytosterin. — Ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt  $59^{\circ}$ . Gesamtgehalt an Alkoholen und Kohlenwasserstoffen: 54—55 %.

*Gesamtfettsäuren*: 41—48 %, vorwiegend Carnaubasäure; geringe Mengen Cerotinsäure; Myricinsäure (Melissinsäure  $C_{30}H_{60}O_2$ ); unbenannte Oxysäure  $C_{21}H_{42}O_3$ .

Tabelle 29. Physikalische Kennzahlen.

	Dichte	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Lichtbrechung		Zähigkeit (OSTWALD)
				B.-Ref. Sk. T.	Brechungsindex $n_D$	
Wachs . . .	$d_{15}^{15}$ : 0,990—0,999 $d^{20}$ : 0,966—0,989 $d^{90}$ : 0,8500 $d_{15,5}^{98}$ : 0,8422	80—86 $^{\circ}$	78—81 $^{\circ}$	66—69 (40 $^{\circ}$ )	1,472 (40 $^{\circ}$ )	42—43 (bei 100 $^{\circ}$ )
Säuren . . .	—	71,5—72,8 $^{\circ}$	70—71,5 $^{\circ}$	—	—	—

Tabelle 30. Chemische Kennzahlen.

	Verseifungszahl	Säurezahl	Mittl. Mol.-Gewicht	Acetylzahl	Jodzahl
Wachs . . . . .	79—88	0,3—10	—	51—60	8—13,6
Säuren . . . . .	Neutral.-Z.: 157,9—158,2	—	354,1—355,8	—	8,9—9,5

## Literatur.

(Mitbearbeitet von Dr. ROLAND KUNZE.)

ABDERHALDEN, E., u. E. EICHWALD: Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1856 (1914); **48**, 1847 (1915). — AMBERGER, C.: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **40**, 192 (1920). — AMBERGER, C., u. E. WHEELER-HILL: Z. Unters. Lebensmitt. **54**, 435 (1927). — ANTEVS, E.: Ark. Bot. (schwed.) **14**, Nr. 16 (1916).

BAUER, K. H.: Die trocknenden Öle, S. 9—55. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft 1928. — BENEDIKT, R.: Analyse der Fette und Wachsorten, I. Aufl. Berlin: Julius Springer 1886. — BENEDIKT, R., u. F. ULZER: Mh. Chem. **8**, 40 (1887). — BERGMANN, M., E. BRAND u. F. DREYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 936 (1921); s. a. E. FISCHER, M. BERGMANN u. H. BÄRWIND: Ebenda **53**, 1589 (1920); E. FISCHER u. E. PFÄHLER: Ebenda 1606, 1621, 1634 (1920). — BERGMANN, M., u. NEAL M. CARTER: Z. physiol. Chem. **191**, 211 (1930). — BERTHELOT, M.: Ann. Chim. et Phys. [3], **41**, 420 (1854); s. a. Chimie organique fondée sur la synthèse. Paris 1860. — BERTRAM, S. H.: Z. Unters. Lebensmitt. **55**, 179 (1928). — BERTRAM, S. H., H. G. BOS u. F. VERHAGEN: Chem. Weekbl. **20**, 610 (1923). — BÖMER, A.: (1) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **30**, 202 (1923); BÖMER

u. K. SCHNEIDER: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **47**, 61 (1924). — (2) Chem.-Ztg. **38**, 844 (1914); s. a. A. BÖMER u. J. BAUMANN: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **40**, 97 (1920). — (3) Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **4**, 1070 (1901), **5**, 1018 (1902). — BÖMER, A., A. SCHEMM u. G. HEIMSOTh: Ebenda **14**, 90 (1907), **17**, 353 (1909); A. BÖMER u. R. LIMPRICH: Ebenda **23**, 641 (1912); A. BÖMER: Ebenda **25**, 321 (1913); A. BÖMER u. R. LIMPRICH: Ebenda **354** (1913); A. BÖMER u. K. EBACH: Z. Unters. Lebensmitt. **55**, 501 (1928) u. a.; s. a. A. BÖMER (1) u. (2). — BOLLMANN, H.: DRP. 303846, 322446, 324142, 344633, 345350, 347153, 350698, 355569, 364435, 366923, 382912, 403252, 412160, 413155, 414335, 437795, 439794; EP. 295166; USP. 1385660, 1464557, 1606052.

CARRIÈRE, J. F.: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **34**, 113 (1927). — CHEVREUL, M. E.: Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris 1813—1823. — COFFEY, S.: J. chem. Soc. London **119**, 1152, 1306, 1408 (1921). — COLE, L. J., E. W. LINDSTROM u. C. M. WOODWORTH: J. Agricult. Res. **35**, 75 (1927). — CONNSTEIN, W., E. HOYER u. H. WARTENBERG: (1) Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3988 (1902). — (2) DRP. Nr 145413, Kl. 23d vom 22. April 1902 (2. November 1903); erteilt an Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg. — CONNSTEIN, W., u. K. LÜDECKE: Patente der Ver. Chem. Werke Charlottenburg: DRP. Nr 298593 vom 13. April 1915; DRP. Nr 298594 vom 23. April 1916; DRP. Nr 298595 vom 20. Mai 1916; DRP. Nr 298596 vom 20. Mai 1916; DRP. Nr 343321 vom 14. Februar 1917 und DRP. Nr 347604 vom 19. Juni 1917; s. a. W. CONNSTEIN u. K. LÜDECKE: Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1385 (1919); Seifenfabrikant **39**, 310 (1919); Umsch. **23**, 625 (1919). — COSTER, CH.: Ann. Jard. bot. Buitenzorg **35**, 103 (1925).

Deutsche Fettanalysen-Kommission: Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 12, 137, 203, 388 (1929); Deutsche Einheitsmethoden 1930, WIZÖFF.

EIBNER, A.: Über fette Öle, Leinölersatzmittel und Ölfarben. München: B. Heller 1922. — EIBNER, A., u. F. BROSEL: Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **35**, 164 (1928). — EIBNER, A., u. H. MUGENTHALER: Farben-Ztg. **18**, 131 (1912). — EIBNER, A., u. K. SCHMIDINGER: Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **30**, 293 (1923). — EIBNER, A., L. WIDENMAYER u. E. SCHILD: Ebenda **34**, 312 (1927); s. a. A. EIBNER u. F. BROSEL: Ebenda **35**, 157 (1928). — EIBNER, A., u. B. WIBELITZ: Ebenda **31**, 109, 121 (1924). — EULER, H. v.: Biochem. Z. **203**, 370 (1928). — EULER, H. v., P. KARRER u. M. RYDBOM: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2445 (1929). — EULER, H. v., A. WOLF u. H. HELLSTRÖM: Ebenda **62**, 2451 (1929).

FAHRION, W.: Z. angew. Chem. **16**, 1193 (1903); **23**, 722, 1106 (1910); s. a. Die Chemie der trocknenden Öle. Berlin: Julius Springer 1911. — FISCHER, ALFRED: Jahrb. Bot. **22**, 73 (1891). — FISCHER, EMIL: s. M. BERGMANN. — FISCHER, FRANZ: Gesammelte Abh. zur Kenntnis der Kohle **4**, 35 (1919); s. a. FRANZ FISCHER u. W. SCHNEIDER: Ebenda **4**, 48 u. 94, sowie Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 922 (1920). — FRANCK, H. H.: Chem.-Ztg. **44**, 309 (1920).

GILLOT, P.: Recherches Chimiques et Biologiques sur le Genre Mercurialis. Nancy 1925. — GRAFE, V.: Biochem. Z. **159**, 449 (1925); **162**, 366 (1925); **176**, 266 (1926); **177**, 16 (1926); **187**, 102 (1927); Naturwiss. **15**, 513 (1927). — GREEN, J. R.: Proc. Roy. Soc. Lond., Serie B **48**, 370 (1890). — GRIMME, CL.: Pharmaz. Zentralhalle **53**, 737 (1912). — GRÜN, AD.: (1) Analyse der Fette und Wachse **1**. Berlin: Julius Springer 1925 s. a. AD. GRÜN in BERLLUNGE: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. Berlin: Julius Springer. (2) DRP. Nr 385375, Kl. 12p, vom 23. April 1919 (23. November 1923); erteilt an Georg Schicht A.-G. und Ad. Grün, Aussig; s. a. AD. GRÜN, E. ULBRICH u. TH. WIRTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 987 (1920); AD. GRÜN u. E. ULBRICH: Z. angew. Chem. **36**, 125 (1923). — (3) Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2284 (1905); AD. GRÜN u. P. SCHACHT: Ebenda **40**, 1778 (1907); AD. GRÜN u. E. THEIMER: Ebenda 1792; AD. GRÜN: Habil.-Schrift, S. 40. Zürich 1908; AD. GRÜN u. A. V. SKOPNIK: Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 3750 (1909); AD. GRÜN: Ebenda **43**, 1288 (1910); AD. GRÜN, B. SCHREYER u. H. WEYRAUCH: Ebenda **45**, 3420 (1912); AD. GRÜN: Ebenda 3691; s. a. **46**, 2198 (1913); AD. GRÜN u. H. SCHÖNFELD: Z. angew. Chem. **29**, 37, 46 (1916); s. a. AD. GRÜN, F. WITTKA u. E. KUNZE: Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **24**, 15, 31 (1917); AD. GRÜN u. F. WITTKA: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 273 (1921); AD. GRÜN, F. WITTKA u. J. SCHOLZE: Ebenda 290; AD. GRÜN u. R. LIMPÄCHER: Ebenda 59, 690 (1926); AD. GRÜN: Collegium 1927, 1. — (4) Z. angew. Chem. **36**, 514 (1923); EP. 222436 (1924); s. a. AD. GRÜN und R. LIMPÄCHER. — GRÜN, AD., u. W. HALDEN: Z. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44**, 2 (1924). — GRÜN, AD., u. R. LIMPÄCHER: Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **31**, 228 (1924); Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1345, 1350 (1926); **60**, 147, 151, 255, 266 (1927). — GRÜN, AD., u. GEORG SCHICHT A.-G.: Seifenfabrikant **26**, 718 (1914).

HABERLANDT, F.: Die Sojabohne. Wien 1878. — HAEHN, H.: Chem.-Ztg. **44**, 9, 18 (1920); Z. techn. Biol. **9**, 217 (1921). — HAEHN, H., u. W. KINTTOF: (1) Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 439 (1923). — (2) Chem. d. Zelle **12**, 115 (1925); Wschr. Brauerei **42**, 213, 218 (1925). — HALDEN, W.: (1) Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**, 129 (1930); Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 109 (1929). — (2) Ebenda **35**, 55 (1928). — (3) Les Matières grasses **20**, 8168 (1928). — HALDEN, W.,

u. AD. GRÜN: Analyse der Fette u. Wachse, 2. Berlin: Julius Springer 1929. — HALDEN, W., u. ROLAND KUNZE: Unveröffentlichte Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Bildung von Hefe-Lipoiden. — Hansmühle G. m. b. H.: Die rationalisierte Ölsaatenverarbeitung als Wirtschaftsfaktor für Deutschland, S. 24. Hamburg 1927. — HANSTEEN CRANNER, B.: Ber. dtsh. bot. Ges. **37**, 380 (1919); Meld. Norges Landbrukshoiskole **1922**, 1—160; **1925**, 1—48; **1927**, 1—33; *Planta* **2**, 438 (1926). — HASHI, KORO: J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) **30**, 221, 222 (1927); Chem. Zbl. **1928 I**, 1470; J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) **31**, 34 (1928); Chem. Zbl. **1928 I**, 2319. — HAZURA, K.: Mh. Chem. **7**, 637 (1886); **8**, 147, 260 (1887); **9**, 180, 469, 944 (1888); **10**, 190 (1889); s. a. A. BAUER u. K. HAZURA: Mh. Chem. **7**, 216 (1886); **9**, 459 (1888); ferner A. GRÜSSNER u. K. HAZURA: Ebenda **10**, 196 (1889) und R. BENEDIKT u. K. HAZURA: Ebenda S. 353. — HAZURA, K., u. A. FRIEDREICH: Ebenda **8**, 156 (1887). — HAZURA, K., u. A. GRÜSSNER: Ebenda **9**, 198, 475, 944, 947 (1888); **10**, 242 (1889). — HEHNER, O.: Z. analyt. Chem. **16**, 145 (1877). — HEHNER, O., u. C. A. MITCHELL: Analyst **23**, 310 (1898). — HELLER, HANS: s. B. REWALD (2). — HESS, A. F.: J. Amer. Med. Assoc. **84**, 1910 (1925); **89**, 337 (1927); s. a. A. F. HESS u. A. WINDAUS: Proc. Soc. Expt. Biol. a. Med. **24**, 171, 369, 461 (1927). — HILDITCH, T. P.: Proc. Roy. Soc. London, Serie B **103**, 111 (1928); Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**, 93, 111, 184 (1930); s. a. zahlreiche andere von HILDITCH und Mitarbeitern im Laufe der letzten Jahre in englischen Fachzeitschriften veröffentlichte Arbeiten. — HILDITCH, T. P., T. RILEY u. N. L. VIDYARTHI: J. Soc. chem. Ind. **46**, 457, 462T (1927). — HÖBER, R.: Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 6. Aufl. Leipzig: W. Engelmann 1926. — HÖNIG, M., u. G. SPITZ: Z. angew. Chem. **4**, 565 (1891). — HOLDE, D.: (1) Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 4306 u. zw. 4309 (1902); s. a. D. HOLDE u. M. STANGE: Ebenda **34**, 2402 (1901); Mitt. techn. Vers.-Anst. Berlin **19**, 115 (1901); **20**, 62 (1902). — (2) Chem.-Ztg. **44**, 477 (1920); D. HOLDE u. H. SMELKUS: Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1889 (1920); D. HOLDE u. I. TACKE: Ebenda S. 1898; Chem.-Ztg. **45**, 949, 954 (1921); s. a. I. TACKE: Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 175 (1922); D. HOLDE u. C. WILKE: Z. angew. Chem. **35**, 105, 186, 289 (1922); D. HOLDE u. K. SCHMIDT: Ebenda S. 502; D. HOLDE u. S. WELL: Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **30**, 205 (1923); D. HOLDE u. F. ZADEK: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2052 (1923); D. HOLDE u. K. RIETZ: Ebenda **57**, 99 (1924); D. HOLDE, J. RIPPER u. F. ZADEK: Ebenda S. 103; s. a. D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, S. 517—522. Berlin: Julius Springer 1924. — HOLDE, D., W. BLEYBERG u. J. RABINOWICZ: Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 245 (1929); Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 177 (1929). — HONCAMP, F.: Tropenpfl. **14**, 613 u. zw. 625 (1910); s. a. Landw. Versuchsstat. **73**, 241 (1910). — HONCAMP, F., H. GÖTTSCHE, B. GSCHWENDNER, M. ZAGORODSKY u. H. ZIMMERMANN: Landw. Versuchsstat. **77**, 305—350 (1912). — HÜBL, A. v.: Dinglers polytechn. J. **253**, 281 (1884).

IVANOW, S.: (1) Bayer. Ind. bl. **115**, 60, u. zw. 64 (1929). — (2) Beih. z. Bot. Zbl. **28 I**, 159 (1912). — (3) Ebenda **32 I**, 66 (1915). — (4) Ber. dtsh. bot. Ges. **29**, 595 (1911). — (5) Ebenda **44**, 31 (1926). — (6) Die Klimaten des Erdballs und die chemische Tätigkeit der Pflanzen. In: ABDERHALDENS: Fortschritte der Naturwissenschaftlichen Forschung, N. F., Heft 5, S. 1. Berlin u. Wien 1929). — (7) Jb. Bot. **50**, 375 (1912). — (8) Mitt. Büros Pflanzenbau Moskau **1915**, Heft 1 u. 7 (russ.), **1916**, H. 2; The influence of climatic factors on the physiologic-chemical characters of the plants. The concealed characters of the plants. Bull. applied Bot. a. Plant breeding **13**, Nr 2 (Leningrad 1922—23); Die Lehre von den Pflanzenölen. Moskau 1924 (russ.).

JUMELLE, H.: Les Huiles Végétales, Paris: I.-B. Baillièrre et fils ed. 1921.

KARRER, P.: Z. angew. Chem. **42**, 918 (1929). — KAUFMANN, H. P.: (1) Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**, 325 (1930). — (2) Z. angew. Chem. **41**, 1046 (1928). — (3) Z. Unters. Lebensmitt. **51**, 15 (1926); Ber. dtsh. Chem. Ges. **59**, 1390 (1926) sowie zahlreiche andere Veröffentlichungen über die Rhodanometrie von H. P. KAUFMANN und Mitarbeitern. — KAUFMANN, H. P., u. S. JUSCHKEWITSCH: Z. angew. Chem. **43**, 90 (1930). — KAUFMANN, H. P., u. M. KELLER: Ebenda **42**, 20, 73 (1929). — KLEBERGER, W.: (1) Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **28**, 2 (1921). — (2) Ebenda **30**, 200 (1923). — KLEBERGER, W., L. RITTER u. F. SCHÖNHHEIT: (1) Biederm. Zbl. Agrik.-Chem. **48**, 373 (1919); Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **28**, 65 (1921). — (2) Ebenda **28**, 126, 149, 168, 197 (1921) — (3) Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **28**, 81 (1921); s. a. (4). — (4) Z. Pflanzenern., Düng. u. Bodenkn. **B, 1**, 169 (1922). — (5) Ebenda **2**, 1 (1923). — KLOSTERMANN, M.: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **26**, 433 (1913); s. a. M. KLOSTERMANN u. H. OPITZ: Ebenda **27**, 713 (1914); **28**, 138 (1914). — KNOLL, F.: Jb. Bot. **54**, 448 (1914); Österr. Bot. Z. **71**, 120 (1922); Abh. zool.-bot. Ges. Wien **12**, H. 3 (1926). — KÖTTSTORFER, J.: Z. analyt. Chem. **18**, 199, 431 (1879). — KREBITZ, P.: DRP. Nr 155108, Kl. 23e vom 18. Dezember 1902 (14. Oktober 1904). — KUHN, RICHARD, A. WINTERSTEIN u. W. KAUFMANN: Naturwiss. **18**, 418 (1930); Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1489 (1930); s. a. RICHARD KUHN u. W. WIEGAND: Helv. chim. Acta **12**, 499 (1929). — KUNZE, ROLAND: s. W. HALDEN u. R. KUNZE.

- LADD, C.: North Dakotah Agricult. Exp. Stat., Paint Bull. **1**, 130 (1919). — LECLERC DU SABLON: C. r. Acad. Sci. **119**, 610 (1894); Ebenda **123**, 1084 (1896); Rev. gén. Bot. **9**, 1, 313 (1897). — LEMARCHANDS, J.: C. r. Acad. Sci. **189**, 375 (1929). — LINDNER, P.: (1) Wschr. Brauerei **33**, 193 (1916). — (2) Z. angew. Chem. **35**, 110 (1922); s. a. Wschr. Brauerei **46**, 283 (1929). — (3) Z. techn. Biol. **7**, 68 (1919). — (4) Ebenda S. 79. — LINGELSHHEIM, A. v.: Beitr. Biol. Pflanz. **14**, 359 (1920/26). — LINSBAUER, K.: s. J. WIESNER u. K. LINSBAUER.
- MARCUSSON, J., u. H. SCHILLING: Chem.-Ztg. **37**, 1001 (1913); J. MARCUSSON u. G. MEYERHEIM: Z. angew. Chem. **27**, 201 (1914). — MEISSL, E.: Dinglers polytechn. J. **233**, 229 (1879). — MEYEN, J. F.: N. System Pflanzenphysiol. **2**, 293 (1838). — MEYER, H. H.: Münch. med. Wschr. **56**, 1577 (1909). — MOLISCH, H.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **38**, 305 (1920). — (2) Mikrochemie der Pflanze. Jena: G. Fischer 1913. — MÜNTZ, A.: Recherches sur la maturation des graines. Ann. Sci. natur. Bot. **1886**.
- NÄGEL, C. v., u. O. LOEW: Liebigs Ann. **193**, 322 (1878). — NEUBERG, C., u. B. ARINSTEIN: Biochem. Z. **117**, 269 (1921). — NEUBERG, C., u. J. HIRSCH: Ebenda **115**, 282 (1921); **128**, 608 (1922); s. a. C. NEUBERG u. L. LIEBERMANN: Ebenda **121**, 311 (1921). — NEUBERG, C., u. F. F. NORD: Biochem. Z. **96**, 158 (1919). — NIKLEWSKI, B.: Beih. Bot. Zbl. **191**, 68 (1906). — NORMANN, W.: (1) DRP. Nr 141029, Kl. 23d vom 14. August 1902 (4. Mai 1903); erteilt an die Herforder Maschinenfett- u. Ölfabrik, Leprince u. Siveke, Herford. — (2) Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **19**, 205 (1912).
- OPPENHEIMER, C.: Vossische Ztg. vom 6. März **1929**; s. a. die Broschüre „Soja“, herausgegeben v. d. Hansa-Mühle G. m. b. H. Hamburg, S. 34. Oktober 1929. — OVERTON, E.: Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich **40**, 1 (1895); **44**, 88 (1899).
- PEARSON, L. K., u. H. S. RAPER: Biochem. J. **21**, 875 (1927). — PIERAERTS, J.: Mat. grasses **18**, 7640, 7667 (1926); **19**, 7724, 7752, 7778, 7808, 7834, 7862, 7890, 8000 (1927); **20**, 8113, 8138, 8194, 8224, 8252, 8279, 8335, 8363 (1928). — POHL, F.: Jb. Bot. **66**, 559, 568 (1927); Planta **6**, 526 (1928); Jb. Bot. **70**, 565 (1929). — POHL, R.: Naturwiss. **15**, 433 (1927). — POLENSKE, E.: Arb. Reichsgesdh. Amt **20**, 545 (1904); Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **7**, 273 (1904).
- REICHERT, E.: Z. analyt. Chem. **18**, 68 (1879). — Reichsausschuß für Öle und Fette: Chem. Umsch. Fette, Öle, Wachse, Harze **26**, 113 (1919). — REWALD, B.: (1) Ein Beitrag zur Kenntnis des Wertes der Sojabohne und ihrer Produkte für die deutsche Volkswirtschaft. In: „Soja“, herausgegeben v. d. Hansa-Mühle G. m. b. H. Hamburg, Oktober 1929. — (2) In: UBBELOHDES Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, 2. Aufl., **1**, 243—263, herausgegeben von H. HELLER. Leipzig: S. Hirzel 1929. — RIEDE, W., u. B. REWALD: Landw. Versuchsstat. **110**, 291 (1930). — ROSENHEIM, O., u. T. A. WEBSTER: Biochem. J. **20**, 537 (1926); **21**, 127, 389 (1927).
- SCHEELE, K. W.: Crells Chem. J. **4**, 190 (1783); Crells Chem. Ann. **1**, 99 (1784). — SCHICHT, H., u. K. HALPERN: Chem.-Ztg. **31**, 279 (1907). — SCHLOSSBERGER, H.: Z. angew. Chem. **37**, 4 (1924); Umsch. **28**, 176 (1924). — SCHMID, L., u. A. WASCHKAU: Mh. Chem. **48**, 139 (1927). — SCHULZE, E.: Landw. Versuchsstat. **43**, 307 (1894); M. MERLIS u. E. SCHULZE: Ebenda **48**, 203 (1897); E. SCHULZE: Ebenda **67**, 57 (1907). — SEDLMAYER, J.: Z. ges. Brauwesen **1921**, 191. — SHIMIZU, T., u. T. HATAKEYAMA: Z. physiol. Chem. **182**, 57 (1929). — SIGMUND, W.: Mh. Chem. **11**, 272 (1890). — SMEDLEY-MACLEAN, I.: Biochem. J. **22**, 22 (1928). — SPRECHER v. BERNEG, A.: Tropische und subtropische Weltwirtschaftspflanzen. Stuttgart 1929. — Statistisches Reichsamt: Briefl. Mitt. vom 13. Februar 1930 (Abt. IV, Produktionsstatistik). — STEENBOCK, H.: Science **50**, 352 (1919); s. a. H. STEENBOCK u. P. W. BOUTWELL: J. biol. Chem. **41**, 81, 163 (1920); H. STEENBOCK, M. T. SELL u. P. W. BOUTWELL: Ebenda **47**, 303 (1921); H. STEENBOCK u. M. T. SELL: Ebenda **51**, 63 (1922). — STRECKER, A.: Liebigs Ann. **140**, 77 (1868). — SUZUKI, B., u. Y. YOKOYAMA: Proc. Imp. Acad., Tokyo **3**, 526, 529 (1927); Chem. Zbl. **1928 I**, 605.
- TÄUFEL, K., u. ÖL. BAUSCHINGER: Z. Unters. Lebensmitt. **56**, 253, 265 (1928). — TÄUFEL, K., u. M. RUSCH: Ebenda **57**, 422 (1929); Biochem. Z. **209**, 55 (1929). — TERROINE, E. F., R. BONNET, G. KOPP u. J. VÉCHOT: Bull. Soc. Chim. biol. **9**, 605 (1927). — TREVIRANUS, L. CHR.: Physiol. Gewächse **2**, 46 (1838). — TSCHIRCH, A., u. H. KRITZLER: Ber. dtsh. pharm. Ges. **10**, 214 u. zw. 222 (1900). — TWITCHELL, E.: DRP. Nr 114491, Kl. 23d vom 6. März 1898 (25. Oktober 1900).
- WALDSCHMIDT-LEITZ, E.: Inaug.-Dissert. München 1920; Z. physiol. Chem. **134**, 161 (1924). — WEBER, F.: Sitzgsber. Akad. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **118 II**, 967 (1909). — WEBSTER, T. A., u. R. B. BOURDILLON: Biochem. J. **22**, 1223 (1928). — WIELAND, H., u. M. ASANO: Liebigs Ann. **473**, 300 (1929). — WIELAND, H., u. A. BERTHO: Ebenda **467**, 95 (1928); s. a. A. BERTHO: Ebenda **474**, 1 (1929). — WIESNER, J., u. K. LINSBAUER: Anatomie und Physiologie der Pflanzen, 6. Aufl., S. 119. Wien u. Leipzig: A. Hölder 1920. — WILLSTÄTTER, R., u. W. MIEG: Liebigs Ann. **355**, 1 u. zw. 19 (1907). — WILLSTÄTTER, R., u. E. WALDSCHMIDT-LEITZ: Z. physiol. Chem. **134**, 161 (1924). — WINDAUS, A. (1): Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 238 (1909). — (2) Chem.-Ztg. **51**, 113 (1927); s. a. A. WINDAUS u. A. F. HESS: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1926**, 175; A. WINDAUS: Ebenda **1927**, 217. — (3) Z. angew.

Chem. **36**, 309 (1923). — WINDAUS, A., u. W. GROSSKOPF: Z. physiol. Chem. **124**, 8 (1923). — WINDAUS, A., u. O. RYGH: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1928**, 202. — WINDAUS, A., u. A. WELSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 612 (1909). — WINTERSTEIN, H.: Die Narkose, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1926. — „Wizöff“, Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung E.V.: Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett-Industrie, 1. Aufl. Stuttgart: Wissensch. Verlagsgesellsch. 1927; 2. Aufl. Deutsche Einheitsmethoden 1930. — ZECHMEISTER, L., u. L. v. CHOLNOKY: Z. physiol. Chem. **189**, 159 (1930).

## b) Stickstoffhaltige organische Stoffe.

Von

Dr. A. SCHÄFFNER

Biochemisches Institut der Deutschen Techn. Hochschule in Prag.

Die physiologisch bedeutendsten stickstoffhaltigen Stoffe gehören der Klasse der *Eiweißkörper* oder *Proteine* an, jener Körper, denen eine überwiegende Beteiligung an der Zusammensetzung des Protoplasmas zukommt. Sie bilden mit den Kohlenhydraten und Fetten den Hauptbestandteil der Pflanzenwelt. Eine der wichtigsten Aufgaben des Anbaus der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen ist somit die Erzeugung von Eiweißstoff. Von den Eiweißkörpern und ihren Bausteinen, den *Aminosäuren*, die auch im freien Zustand im pflanzlichen Organismus eine Rolle spielen, leiten sich zahlreiche andere stickstoffhaltige Pflanzenbestandteile ab. So stehen in genetischer Beziehung zu den Aminosäuren die sog. *biogenen Amine*, zu denen z. B. das Betain und das Cholin zu rechnen sind. Letzteres ist in Bindung mit dem Phosphorsäureester von Fetten — bekannt unter dem Namen *Phosphatide* oder *Lipoide* — ein wichtiger Protoplasmabestandteil. Vom Tryptophan, einer Aminosäure, die in fast allen Eiweißkörpern vorliegt, leiten sich die *Indolderivate* der Pflanze z. B. der Indigo ab, der früher, als man diesen Farbstoff noch nicht künstlich darstellen konnte, aus indigo-führenden Pflanzen in großem Maße gewonnen wurde. Wie in manchen Tierarten die Harnsäure als Hauptendprodukt des Stickstoffkreislaufes im Organismus anzusehen ist, so treffen wir im Pflanzenreich zahlreiche *Purinbasen*, von denen z. B. Coffein und Theobromin als eine der bekanntesten erwähnt sein sollen. Zu hoher physiologischer Bedeutung gelangen die Purine zusammen mit den ihnen strukturell verwandten *Pyrimidinen* als Bestandteil der *Nucleinsäuren*, die in Bindung mit Eiweißstoffen in der Substanz des Zellkernes vorkommen. Neben basischen Verbindungen in der Art der biogenen Amine stoßen wir im Pflanzenreich auf andere stickstoffhaltige basische Stoffe, die einen komplizierteren Bau besitzen und als *Alkaloide* bezeichnet werden. Diese meist heterocyclische Kerne enthaltenden Verbindungen zeichnen sich durch ausgeprägte pharmakologische Wirkungen aus. Die Alkaloide stellen zwar einen viel geringeren Bruchteil der pflanzlichen Materie dar als etwa die Eiweißkörper, ihre physiologische Bedeutung für die Pflanze ist auch keineswegs erkannt; indessen sind alkaloidführende Pflanzen z. B. Tabak für die landwirtschaftliche Kultur von Bedeutung.

Eine überragende physiologische Stellung nimmt ein anderer stickstoffhaltiger Bestandteil ein, vorkommend in jeder höheren Pflanze. Es ist das *Chlorophyll*. Der grüne Farbstoff der Pflanze vermittelt die Kohlensäureassimilation und spielt bei der Zuckersynthese im Pflanzenorganismus die größte Rolle; er ist somit der wichtige Mittler im Kohlenstoffkreislauf der Natur. Eine in mancher Hinsicht physiologisch wichtige stickstoffführende Substanz ist die *Blausäure*, die gebunden an Glykoside, z. B. im Amygdalin, in vielen Pflanzen und Pflanzensamen vorkommt. Eigentümliche N-haltige Glykoside, die durch



ihren Schwefelgehalt merkwürdig sind, stellen außerdem die sog. *Senföle* dar, die in den Samen und vegetativen Organen der Cruciferen und verwandter Gruppen enthalten sind.

Damit ist ein Überblick über die stickstoffhaltigen Stoffe der Pflanze gegeben. Im folgenden soll indes die Chemie der *Proteine* ihrer Bedeutung gemäß in den Vordergrund gestellt und die Chemie der anderen stickstoffhaltigen Substanzen nur kurz abgehandelt werden. Inbezug auf diese muß auf ausführliche Monographien der organischen Chemie verwiesen werden.

## I. Der anorganische Stickstoff als Stickstoffquelle der Pflanze.

Die Aufnahme von Stickstoffverbindungen durch die Wurzeln aus dem Boden ist als die ausschließliche Art der Versorgung mit Stickstoff für die höheren Pflanzen zu betrachten. Es war das Verdienst von J. BOUSSINGAULT, gezeigt zu haben, daß die phanerogamen Gewächse nicht dazu befähigt sind, den Luftstickstoff auszunützen. Der Umstand, daß Leguminosen im Gegensatz zu den übrigen höheren Pflanzen reichlich stickstoffhaltige organische Substanz ansetzen, auch dann, wenn keine Stickstoffquelle im Boden zur Verfügung steht, sprach dafür, daß die Gewächse imstande sind, freien Luftstickstoff zu verwerten. H. HELLRIEGEL konnte aber diese Erscheinung mit der Anwesenheit von Bakterien in den Wurzelknöllchen der Leguminosen erklären; diese Bakterien sind imstande, den freien Stickstoff der Luft zu assimilieren. Sie führen ihn in irgendeine unbekannt gebundene Form über, die durch die Wurzeln den Leguminosen zugeführt wird. Die Untersuchungen von J. BOUSSINGAULT haben ferner sichergestellt, daß die Pflanzen mit dem Stickstoff, der ihnen in der Form von Nitraten geboten wird, als alleinige Stickstoffquelle vollkommen ausreichen. Daneben kommen als Stickstoffquelle Ammoniumsalze in Betracht. In gut durchlüfteten Böden werden allerdings Ammonsalze durch die oxydative Tätigkeit von Bakterien in Nitrat übergeführt, so daß der Stickstoff der Pflanze zumeist als solches zur Verfügung gestellt wird. In Moorböden kommen dagegen hauptsächlich Ammonsalze vor. Es sei auch erwähnt, daß stickstoffhaltige organische Substanzen, wie Harnstoff, Glykoll, Asparagin und Glutamin, durch die Pflanzenwurzel ohne Zersetzung aufgenommen und zum Aufbau von Eiweiß im Pflanzenkörper verwendet werden können.

In der Pflanze selbst kommen mitunter reichliche Mengen von  $\text{NO}_3$ -Ionen vor. Quantitative, analytische Untersuchungen von H. MOLISCH, BERTHELOT u. a. haben Belege für das allgemeine Vorkommen von Nitrat geliefert, aus denen zu entnehmen ist, daß der Nitratgehalt der verschiedenen Pflanzen sehr wechselnd und abhängig von der Lokalität und der Zeit ist. Er kann von nur nachweisbaren Spuren bis zu ganzen Prozenten der Trockensubstanz steigen. Der in Form von Nitraten von der Pflanze aufgenommene Stickstoff dient zur Synthese von Eiweiß. Es muß aber notwendigerweise eine Reduktion der Nitratstufe zur Ammoniakstufe vorhergehen, denn im Eiweiß ist der Stickstoff als Amino-Gruppe vorhanden. Nach neueren Befunden von G. KLEIN scheint diese Reaktion über die Zwischenstufe der salpetrigen Säure zu erfolgen; sie erfordert eine Zufuhr von Energie, welche die Pflanze durch gleichzeitigen Kohlenhydratabbau gewinnt und bedingt eine Abhängigkeit der pflanzlichen Eiweißsynthese von der Belichtung, zumal auch das für die Bildung der Eiweißbausteine, der Aminosäuren, erforderliche Kohlenstoffskelet Kohlenhydraten entstammt. Die lange herrschende Meinung, es sei die Reduktion der Nitate selbst wie die Kohlensäure-assimilation ein photochemischer Prozeß, hat sich als irrig erwiesen, die beobachtete Abhängigkeit von der Lichtenergie ist vielmehr auf die Notwendigkeit der Bereitstellung von Kohlenhydraten zurückzuführen.

In der Pflanze selbst findet man Ammoniak als  $\text{NH}_4$ -Ionen nur in geringen Mengen, dagegen manchmal in großen Mengen in Form bestimmter *Säureamide*, vor allem von *Asparagin*, dem Monoamid der Asparaginsäure und *Glutamin*, dem entsprechenden Amid der Glutaminsäure; Asparaginsäure, sowie an deren Stelle andere Aminosäuren, stellen im Pflanzenorganismus einen wichtigen Stickstoffspeicher dar. Der Stickstoffhaushalt der Pflanze ist bekanntlich viel sparsamer als der des Tieres; so braucht der anorganische Stickstoff der Pflanze nicht immer direkt von den Wurzeln aus dem Boden zu stammen. Den aus dem Abbau von Eiweiß gelieferten Aminostickstoff wird die Pflanze in Amidform speichern, um ihn gegebenenfalls neuen synthetischen Zwecken zuzuführen.

## II. Die Proteine.

### Allgemeiner Teil.

Die *Eiweißkörper* bilden eine scharf abgegrenzte Klasse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen von charakteristischen Eigenschaften und von besonderer physiologischer Bedeutung. Ihre Zusammensetzung ist heute im wesentlichen aufgeklärt. Die Bausteine, aus denen sich die Eiweißkörper aufbauen, sind die  $\alpha$ -*Aminosäuren*. Schon frühzeitig hat man einzelne solcher Bausteine aus den Spaltprodukten der Eiweißkörper isolieren können; so sind die ältesten bekannten Spaltprodukte der Eiweißkörper Glykokoll und Leucin von BRACONNOT 1820 aus Leim dargestellt worden. Die entscheidenden Erkenntnisse über die allgemeine Struktur und über die primären Bausteine der Eiweißkörper verdankt man aber erst den Arbeiten EMIL FISCHERS (2), in denen die überragende Bedeutung der  $\alpha$ -Aminosäuren für den Aufbau der Proteine klargestellt wurde. Indes ist die chemische Kenntnis der Proteine heute noch nicht so weit vorgedrungen, um über die Struktur und die Strukturunterschiede der einzelnen Eiweißkörperklassen Näheres aussagen zu können. Die allgemeine Einteilung der Proteine muß sich deshalb mehr auf andere als auf strukturelle Merkmale beschränken. Die üblichen Unterscheidungsmerkmale der einzelnen Proteine beziehen sich auf deren Herkunft, auf die Zusammensetzung und besonders auf ihr physikalisches Verhalten.

Eine erste Gruppe von Eiweißstoffen umfaßt die sog. *Albumine*, von denen zahlreiche Vertreter, vor allem in tierischen Organismen, beschrieben werden, ausgezeichnet insbesondere durch ihre Löslichkeit in salzfreiem Wasser. Von ihnen unterscheidet man eine zweite Gruppe, die *Globuline*. Sie sind gekennzeichnet durch ihre Löslichkeit in verdünnten Neutralsalzlösungen und durch ihre Unlöslichkeit in reinem Wasser. Ihre wichtigsten Vertreter finden sich in tierischen Körperflüssigkeiten, andererseits als Reservestoffe in pflanzlichen Samen. Die Stoffe der dritten Gruppe von Proteinen sind alkohollösliche Eiweißkörper, die in den Samen von Getreidearten vorkommen. Da sie bei der Hydrolyse viel Prolin geben, faßt man sie unter dem Namen *Prolamine* zusammen. Mit ihnen vergesellschaftet sind die sog. *Glutamine* im Getreidekorn. Diese zeichnen sich durch Unlöslichkeit in Wasser und auch in Neutralsalzlösungen aus. Sie können nur als Salze, vor allem als Alkalisalz in Lösung gebracht werden. *Histone* und *Protamine*, deren überwiegend basische Eigenschaften auf ihren hohen Gehalt an Diaminosäuren beruhen, sind nur aus tierischen Organismen isoliert und genau beschrieben worden; ihr Vorkommen in der Pflanze ist nicht sichergestellt. Die *Skleroproteine* umfassen die nahezu unlöslichen tierischen Skeletsubstanzen, wie Seidenfaser, Hornsubstanz, Leim; ihr Vorkommen ist nur auf den tierischen Organismus beschränkt.

Außer diesen einfachen Proteinen unterscheidet man noch die zusammengesetzten Proteine. Hierzu gehören z. B. die *Phosphorproteine*, deren bekanntester Vertreter das Casein ist, und die sich durch einen beträchtlichen Gehalt an organisch gebundener Phosphorsäure auszeichnen. Ferner zählt man zu dieser Gruppe die *Nucleoproteine*, die *Glykoproteine* und die *Chromoproteine*. Das Hämoglobin ist beispielsweise ein solches Chromoprotein, das sich aus der Farbstoffkomponente Hämin und aus der Eiweißkomponente, einem Histon, zusammensetzt.

Wie bei allen chemischen Konstitutionsforschungen, so hat auch bei den Eiweißkörpern der nach verschiedenen Methoden ausgeführte Abbau zu den wichtigsten Aufschlüssen über die Natur der Eiweißstoffe geführt. Vor allem bediente man sich der Hydrolyse durch Säuren und Alkali oder durch Enzyme. Andere chemische Eingriffe, wie Oxydation, Reduktion und Substitution, spielen in der Eiweißchemie dem hydrolytischen Abbau gegenüber eine unbedeutende Rolle.

### 1. Eiweißhydrolyse und die End- und Zwischenprodukte derselben.

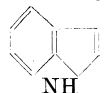
**Die Hydrolyse mit Säuren und Alkali.** Der hydrolytische Abbau der Proteine, der enzymatische sowohl wie der durch Säure oder Alkali, führt fast ausschließlich zur Bildung eines Gemisches von Aminosäuren. Es kann kein Zweifel bestehen, daß diese Spaltprodukte im Eiweißmolekül präformiert vorliegen und seine Bausteine darstellen. Neben den Aminosäuren entsteht bei der Hydrolyse der meisten Eiweißkörper etwas *Ammoniak*, stammend aus den im Eiweißmolekül vorkommenden Säureamiden Asparagin und Glutamin. Sekundäre Veränderungen werden im allgemeinen bei der Hydrolyse mit Säure leichter vermieden als unter der Wirkung von Alkali. Racemisierung der optisch aktiven Aminosäuren, Abspaltung von Ammoniak aus Aminosäuren, Spaltung von Arginin in Ornithin und Harnstoff treten bei Behandlung mit Alkali zumal bei hoher Temperatur ein. Man zieht deshalb im allgemeinen zu analytischen Zwecken die Säurehydrolyse vor; sie wird meistens durch längeres Kochen mit 25proz. Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure vorgenommen. Auch hierbei treten noch andere Produkte in wechselnder, wenn auch prozentual geringer Menge auf, so die dunkelgefärbten sog. „*Huminsubstanzen*“ oder Melanoidine, vermutlich herrührend von einer sekundären oxydativen Umwandlung einzelner Aminosäuren, insbesondere von Tryptophan, Tyrosin, Cystin und Lysin zu kohlenstoffreichen, cyclischen Komplexen von unbekannter Natur. Wiederholt wurden auch Aminosäureanhydride in Eiweißhydrolysaten gefunden. Da diese Körper äußerst leicht unter den Bedingungen der Säurehydrolyse aus Aminosäuren entstehen, dürfte ihr primäres Vorkommen im Eiweißmolekül ausgeschlossen sein. Nachweis und Bestimmung der Aminosäuren sind infolge dieser möglichen Nebenprodukte in den Säurehydrolysaten der Proteine gewissen Fehlern ausgesetzt, zumal die Trennungs- und Bestimmungsmethoden der Aminosäuren selbst große Schwierigkeiten machen. So kennen wir nur von den einfachsten tierischen Eiweißsubstanzen — den Protaminen und Histonen — und von einigen wenigen alkohollöslichen Getreideproteinen die genaue Zusammensetzung. Bei den komplizierteren Eiweißkörpern sind die Bausteinanalysen noch höchst unvollständig.

*Die Aminosäuren und ihre Derivate.* Alle aus Eiweiß isolierten Aminosäuren sind  $\alpha$ -Aminosäuren, enthalten also zumindestens eine Aminogruppe an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom. Dieses  $\alpha$ -ständige C-Atom ist bei allen Aminosäuren mit Ausnahme des Glykokolls asymmetrisch und bedingt dadurch die optische Aktivität der Aminosäuren. Diese sind in rechtsdrehender, linksdrehender und racemischer Form bekannt. In der Natur kommt indes immer nur eine Form, entweder die rechts- oder linksdrehende vor.

Wir geben nachstehend eine Übersicht über die primären Bausteine des Eiweißes, die mit Sicherheit in den Proteinen nachgewiesen werden konnten; man hat ihrer bis jetzt 19 isoliert.

Tabelle 1. Die Bausteine der Proteine.

## I. Monoamino-monocarbonsäuren:

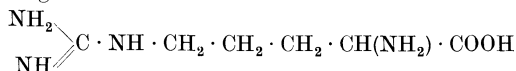
1. Glykokoll, Aminoessigsäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
2. *d*-Alanin, Aminopropionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
3. *l*-Serin, Aminoxypropionsäure  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
4. *l*-Cystin, Disulfid der  $\beta$ -Merkapto-Aminopropionsäure  
 $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
5. *d*-Valin, Aminoisovaleriansäure  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
6. *l*-Leucin, Aminoisobutylelessigsäure  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
7. *d*-Isoleucin, Amino-methyl-äthylpropionsäure  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
8. *d*-Norleucin, Amino-*n*-Capronsäure  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
9. *l*-Phenylalanin, Amino-phenyl-propionsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
10. *l*-Tyrosin, Amino-*p*-Oxyphenyl-propionsäure  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
11. *l*-Tryptophan, Amino-indolyl-propionsäure   $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$

## II. Monoamino-dicarbonsäuren:

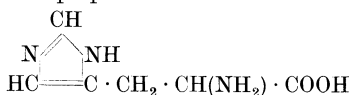
12. *l*-Asparaginsäure, Aminobernsteinsäure  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
13. *d*-Glutaminsäure, Aminoglutarsäure  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
14. *d*-Oxyglutaminsäure, Amino-oxy-glutarsäure  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$

## III. Hexonbasen:

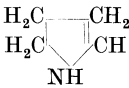
15. *d*-Arginin, Amino- $\delta$ -guanidino-valeriansäure

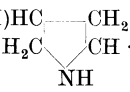


16. *d*-Lysin,  $\alpha$ - $\epsilon$ -Diamino-capronsäure  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$
17. *l*-Histidin, Imidazolyl-aminopropionsäure



## IV. Pyrrolidivate:

18. *l*-Prolin, Pyrrolidin- $\alpha$ -Carbonsäure   $\cdot \text{COOH}$

19. *l*-Oxyprolin,  $\beta'$ -Oxypyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäure   $\cdot \text{COOH}$

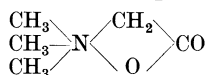
Die erste Gruppe der Aminosäuren sind die Monoamino-monocarbonsäuren, d. h. solche Aminosäuren, die in ihrem Molekül eine Amino- und eine Carboxylgruppe enthalten. Das *Glykokoll*, die Aminoessigsäure, ist der einfachste Vertreter; ihm schließt sich als nächstes Homologes die  $\alpha$ -Aminopropionsäure oder *Alanin* an. Es ist bemerkenswert, daß ein überwiegender Teil aller Aminosäuren Derivate des Alanins sind, so das Serin, Cystin, Histidin, Tryptophan, Phenylalanin und Tyrosin. Das Cystin ist die Disulfidverbindung des *Cysteins*, das durch Reduktion aus Cystin entsteht. Es kommt in den meisten Eiweißkörpern vor und stellt den einzigen schwefelhaltigen Bestandteil in Proteinen dar.

Die Aminosäuren haben amphoterer Charakter, bestimmt durch die Anwesenheit basischer und saurer Gruppen in ihrem Molekül. Sie können demnach mit Säuren wie mit Basen Salze bilden. Beim *Glykokoll* wie bei allen Monoamino-monocarbonsäuren überwiegt die Säurenatur. Eine sehr viel stärker saure Natur haben die *Dicarbonsäuren*, z. B. die Asparaginsäure. Es ist schon erwähnt

worden, daß die Dicarbonsäuren im Eiweiß als Säureamide vorliegen können; in Form ihrer Amide finden sie sich ferner in manchen Pflanzen und besonders in Pflanzensamen als Stickstoffspeicher oft in reichlicher Menge. Von ihnen unterscheiden sich die von A. KOSSEL unter dem Namen *Hexonbasen* zusammengefaßten stark basischen Aminosäuren, das Arginin, Lysin und Histidin. Je nachdem ein Eiweißstoff in größerer oder kleinerer Menge saure oder basische Aminosäuren als Bausteine enthält, ist sein Säure- bzw. Basencharakter stärker entwickelt.

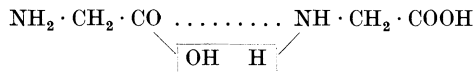
Eine eigene Stellung unter den Aminosäuren nehmen die Pyrrolderivate *Prolin* und *Oxyprolin* ein. Es sind dies keine echten Aminosäuren mit freier  $\text{NH}_2$ -Gruppe, ihre Eigenschaften schließen sich aber ganz den Aminosäuren an, so daß man sie gewöhnlich dazu rechnet. Prolin und Oxyprolin sind als einzige Proteinbausteine in absolutem Alkohol löslich; sie können daher durch Alkoholextraktion aus einem Eiweißhydrolysat verhältnismäßig einfach gewonnen werden.

Charakteristisch für die Aminosäuren sind die Derivate, die durch Besetzung der sauren oder basischen Gruppe im Molekül entstehen. Mit Alkohol bilden so die Aminosäuren *Ester*; auf Grund ihres unterschiedlichen Siedepunktes dienten diese EMIL FISCHER zur Trennung von Aminosäuregemischen. Durch Methylierung der Aminogruppe entstehen die sog. *Betaine*, die in der Pflanzenwelt, wie wir gehört haben, eine größere Rolle spielen.



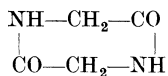
Zur Isolierung und Kennzeichnung von Aminosäuren sind sehr oft ihre *Acyl-derivate* herangezogen worden. Am bekanntesten sind die Benzoylverbindungen, an deren Spitze das Benzoylglykokoll, die Hippursäure, steht; vielfach angewandt werden zur Charakterisierung von Aminosäuren neben Formyl- und Acetylverbindungen die  $\beta$ -Naphthalinsulfonylverbindungen. Diese Acylderivate sind gewöhnlich durch gute Krystallisierbarkeit und scharfen Schmelzpunkt ausgezeichnet.

EMIL FISCHER (2) lehrte uns die Aminosäuren so zu verknüpfen, daß die Carboxylgruppe der einen Aminosäure mit der Aminogruppe der anderen unter Austritt eines Moleküls Wasser in Reaktion tritt. Diese Derivate der Aminosäuren, die sog. *Peptide*, waren für die Entwicklung der Anschauung über die Eiweißstruktur von ausschlaggebender Bedeutung.



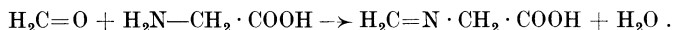
Es gelang EMIL FISCHER bis zu 18 solcher Aminosäurereste zusammenzuketten und damit Stoffe zu schaffen, die zwar in der Natur als solche nicht vorkommen, aber doch Ähnlichkeit mit den höheren Eiweißabbauprodukten, den sog. *Peptonen*, besitzen; sie werden nämlich durch Enzyme in ihre Komponenten zerlegt. Mit der enzymatischen Spaltbarkeit dieser künstlichen Produkte war der Beweis erbracht, daß die Art der Aminosäureverknüpfung, wie sie in den Peptiden vorliegt, auch in den nativen Eiweißkörpern wenigstens zum Teil eine Rolle spielen muß.

Eine ähnliche Art der Verknüpfung wie in den Peptiden liegt in den Aminosäureanhydriden, den sog. *Dioxopiperazinen* vor. Diese entstehen durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus zwei Aminosäuren. So gelangt man beispielsweise vom Glykokoll zum *Glycinanhydrid*, das folgende Konstitution besitzt:



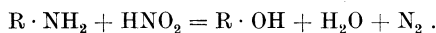
*Bestimmung der Carboxyl- und Aminogruppen.* Für die quantitative Messung von Aminosäuren, Peptiden wie auch Eiweißkörpern und Peptonen sind einige Methoden zu unentbehrlichen Hilfsmitteln in der Eiweißchemie geworden.

Die Aminosäuren sind amphotere Körper; so kann die Amino- bzw. die Carboxylgruppe in wäßriger Lösung weder mit Säure noch Lauge titrimetrisch erfaßt werden. Durch Reaktion der Aminogruppe mit Aldehyden, z. B. Form-aldehyd, aber entstehen Methylenverbindungen, die ausgesprochene Säuren sind:



P. L. SÖRENSEN (1) hat darauf die sog. *Formoltitration* gegründet, die es gestattet, die Carboxylgruppen in Aminosäuren, Peptiden und Eiweißkörpern quantitativ alkalimetrisch zu titrieren. Eine noch leichter anwendbare Methode ist die von R. WILLSTÄTTER und E. WALDSCHMIDT-LEITZ angegebene *alkoholische Titration*. Wenn man Aminosäuren in Alkohol löst, wird die gegenseitige Beeinflussung der Amino- und Carboxylgruppe aufgehoben; man kann sie dann wie einfache Säuren mit Lauge titrieren. Umgekehrt hat LINDERSTRÖM-LANG gezeigt, daß man auch die Aminogruppe auf diese Weise mit Säure titrieren kann bei Anwendung eines geeigneten Indicators und Aceton als Lösungsmittel. Beide Meßmethoden sind auch bei Peptiden und eiweißartigen Stoffen anzuwenden.

Eine außerordentlich exakte Bestimmung ist die Messung der freien Aminogruppe nach D. D. VAN SLYKE. Salpetrige Säure reagiert mit  $\alpha$ -Aminosäuren nach der Gleichung:



Der frei werdende Stickstoff wird volumetrisch gemessen.

Alle diese Methoden sind vornehmlich bei der Verfolgung proteolytischer Prozesse wichtig geworden. Nicht zuletzt verdanken wir ihnen den Einblick in die Wirkungsweise und Spezifität der proteolytischen Enzyme. Ferner dient der Gehalt an Amino- bzw. Carboxylgruppen zur Kennzeichnung von Eiweiß und seinen Abbauprodukten; das Verhältnis *Gesamtstickstoff* : *Aminostickstoff* gibt uns nämlich unter Umständen ein Bild von der Größe des Moleküls und von der Reinheit der Substanz. Wenn in einer Monoaminosäure dieses Verhältnis gleich 1 ist, so steigt es in einem Dipeptid auf 2, in einen Tripeptid auf 3 usw. Die Konstanz des Quotienten N : NH<sub>2</sub> bei Reinigungsvornahmen wie Umkrystallisieren oder Umfällen ist uns zugleich ein Zeichen für die Reinheit des zu untersuchenden Stoffes.

*Reaktionen und direkte quantitative Bestimmung der einzelnen Aminosäuren.*

Die Bestimmung der einzelnen Aminosäuren in den Eiweißhydrolysaten, deren quantitative Beteiligung am Aufbau eines der wichtigsten Kennzeichen zur Unterscheidung der einzelnen Proteine bildet, ist äußerst schwierig und manchmal nur unter Verwendung großer Substanzmengen zum Teil erreichbar. Es gibt keine allgemein anwendbare Methode zur quantitativen Bestimmung aller einzelnen Komponenten eines Hydrolysendgemisches. Viele der am Eiweißaufbau beteiligten Aminosäuren sind in ihrem chemischen Charakter zu wenig unterschieden. Einige Aminosäuren, die typische Reaktionen geben, sind für sich bestimmbar, andere müssen in die beiden großen Gruppen der Diaminosäuren und der Monoaminosäuren getrennt und dann analysiert werden.

Für den qualitativen Nachweis der Aminosäuren gibt es dagegen manche charakteristische Reaktion, die sehr empfindlich ist. Diese sind auch typisch für im Eiweißmolekül gebundene Aminosäuren; sie gelten daher auch als Eiweißreaktionen.

*Die Ninhydrinreaktion.* Versetzt man eine Lösung von Aminosäuren, Peptiden, Peptonen oder Eiweißkörpern mit einer Spur von Ninhydrin (Triketo-

hydrindenhydrat), so tritt beim Kochen eine blaue Färbung ein. Die Reaktion ist äußerst empfindlich.

*Die Xanthoproteinreaktion.* Tyrosin- und Tryptophanlösungen werden durch starke Salpetersäure besonders leicht beim Erwärmen tief dunkel gelbgefärbt. Die Reaktion beruht auf Bildung von Nitroderivaten und wird von allen Eiweißkörpern gegeben, in denen die genannten Bausteine vorkommen.

*Die MILLONsche Reaktion.* Eine spezifische Reaktion auf Tyrosin ist die MILLONsche Reaktion. Kocht man Tyrosin oder Eiweiß in wäßriger Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, die etwas salpetrige Säure enthält, so färbt sich die Flüssigkeit rot. Die MILLONsche Reaktion wurde von D. ZUWERKALOW zur direkten quantitativen Bestimmung des Tyrosins ausgearbeitet. Sie erlaubt den Tyrosingehalt der Proteine ohne deren vorherige Hydrolyse und unabhängig von der Gegenwart anderer Bausteine unmittelbar zu messen.

*Die PAULYsche Diazoreaktion.* Versetzt man eine Lösung von Tyrosin, Histidin oder eine Eiweißlösung mit Soda und gibt eine Spur von Diazobenzosulfosäure, die frisch durch Diazotierung von Sulfanilsäure bereitet werden muß, hinzu, so tritt intensive kirschrote Färbung ein.

*Reaktion von ADAMKIEWICZ-HOPKINS.* Man fügt zu einer wäßrigen Tryptophan- oder Eiweißlösung etwas Glyoxylsäure — die man sich leicht bereiten kann, indem man in starke Oxalsäure etwas Natriumamalgam wirft und nach beendeter Gasentwicklung filtriert — und dann konzentrierte Schwefelsäure. Es entsteht eine schöne blauviolette Färbung. Die Reaktion tritt meist auch ein, wenn man, statt Glyoxylsäure zu bereiten, Eisessig nimmt, indem fast immer Spuren von Glyoxylsäure vorhanden sind.

*Reaktion von VOISINET.* Diese Reaktion beruht auf der Einwirkung von Formaldehyd und starker Salzsäure auf Tryptophan oder tryptophanhaltiges Eiweiß bei Gegenwart von salpetriger Säure. Sie wird ausgeführt, indem man z. B. einige Kubikzentimeter Eiweißlösung und 1 Tropfen verdünnten Formaldehyd mit viel starker Salzsäure mischt, 10 Minuten wartet und 10 Tropfen einer 0,05proz. Lösung von Natriumnitrit zusetzt. Die entstehende Farbe ist blauviolett. O. v. FUERTH hat diese Methode zur direkten quantitativen Bestimmung von Tryptophan im Eiweiß ausgearbeitet.

*Die Schwefelbleireaktion.* Wenn man Lösungen von Cystin oder cystinhaltigem Eiweiß mit Lauge und einem Bleisalz kocht, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag oder eine Dunkelfärbung. Die Reaktion beruht auf Abspaltung von  $H_2S$  und Bildung von Schwefelblei.

*Colorimetrische Bestimmung des Cystins.* Zur quantitativen Bestimmung dieser Aminosäure, deren Gehalt auch aus der Schwefelbestimmung in den Proteinen selbst abgeleitet werden kann, empfehlen O. FOLIN und J. M. LOONEY ihre Reduktion zu Cystein mittels Sulfid nach vorangegangener Proteolyse mit Säure; die Menge der reduzierten Aminosäure wird dann auf Grund ihrer blauen Farbreaktion mit Phosphorwolframsäure ermittelt.

*Die Reaktion von S. SAKAGUCHI* ist eine äußerst empfindliche Farbreaktion auf Arginin. Sie beruht auf einer Rotfärbung bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthol und Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung auf Arginin bzw. argininhaltiges Eiweiß. Auch zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung des Arginins wurde diese Methode anzuwenden versucht.

*Gravimetrische Bestimmung des Arginins.* Eine schöne und zuverlässige Methode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Arginins in Eiweißhydrolysaten gründeten A. KOSSEL und H. STAUDT auf die spezifische Färbung dieser Aminosäuren mit Flaviansäure (1-Naphthol-2,4-dinitro-7-sulfonsäure)

in Form ihres schwerlöslichen Flavianats. Man ermittelt die Menge des Argininsalzes durch Wägung.

*Trennung von Aminosäuren in Eiweißhydrolysaten.* Abgesehen von den Aminosäuren, die durch eine solche charakteristische Reaktion ausgezeichnet sind, daß sie zur direkten quantitativen Bestimmung verwandt werden kann, ist der Nachweis und die Bestimmung der einzelnen Monoaminosäuren durch ihre große chemische Ähnlichkeit erschwert. EMIL FISCHER (1) hat als erster eine brauchbare Methode beschrieben. Das Verfahren beruht im wesentlichen auf der Fraktionierung der einzelnen Aminosäuren in Form ihrer Ester durch Destillation; man erzielt so, wenngleich keine völlige Trennung, so doch eine Anreicherung der einzelnen Aminosäuren in bestimmten Fraktionen des Destillates.

Nach der Hydrolyse des Proteins, die zweckmäßig mit Salzsäure durchgeführt wird, werden in dem eingedampften Hydrolysate die Aminosäuren durch Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der üblichen Weise in ihre Äthylester übergeführt, die nicht mehr den Doppelcharakter der Aminosäuren tragen, sondern starke Basen sind. Während nunmehr die Hauptmenge des Glykokolls in Form seines sich abscheidenden schwerlöslichen Esterchlorhydrates abgetrennt werden kann, setzt man die Ester der übrigen Aminosäuren in der Mutterlauge mit Alkali frei, salzt sie durch Zugabe von Kaliumcarbonat aus und nimmt sie in Äther auf. Der Äther wird abdestilliert und die Ester durch fraktionierte Destillation bei möglichst stark vermindertem Druck voneinander getrennt. Die Verteilung der einzelnen Aminosäureester erfolgt dabei nach folgenden Fraktionen:

1. Bei einer Temperatur bis 60° und 12 mm Druck destillieren die Ester von Glykokoll und Alanin, daneben geringere Anteile von Valin-, Leucin- und Prolinester.

2. Zwischen 60 und 100° und 12 mm Druck destillieren hauptsächlich die Ester von Leucin, Isoleucin, Valin und Prolin.

3. Zwischen 60 und 100° und 0,5 mm Druck destillieren hauptsächlich die Ester von Leucin, Isoleucin, daneben noch geringere Anteile der übrigen Aminosäureester.

4. Zwischen 100 und 175° und 0,5 mm Druck destillieren die Ester von Phenylalanin, Serin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, während der verbleibende Destillationsrückstand vorwiegend sekundär entstandene Dioxopiperazine enthält.

Da die Aufteilung der Aminosäureester durch Destillation, wie man sieht, eine sehr unvollständige ist, es ferner zur Isolierung und quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten noch weiterer langwieriger Operationen bedarf, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Trennung der Aminosäuren aus Eiweißhydrolysaten zu verbessern. Unter ihnen ist die Methode von H. D. DAKIN hervorzuheben. Sie erreicht eine gruppenweise Trennung des Aminosäuregemisches durch Extraktion der wäßrigen Hydrolysate mit n-Butyl- oder n-Propylalkohol, bei welcher die Dicarbonsäuren sowie Glykokoll in der wäßrigen Lösung bleiben. Die weitere Aufarbeitung der beiden Fraktionen erfolgt dann im wesentlichen nach dem Verfahren von E. FISCHER, bzw. was die Hexonbasen betrifft, nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren von A. KOSSEL und F. KUTSCHER.

*Bestimmung der Diaminosäuren.* Die Abscheidung der drei Diaminosäuren, der sog. Hexonbasen Arginin, Histidin und Lysin aus den Eiweißhydrolysaten wird gemeinsam auf Grund ihrer basischen Eigenschaften durch Fällung als Salze der Phosphorwolframsäure erzielt, aus welchen man die Aminosäuren durch Zerlegen mittels Baryt wieder in Lösung überführt. Ihre Trennung beruht auf



der verschiedenen Löslichkeit der Silbersalze. Während das Silbersalz des Lysins, das leichter löslich ist, auf Zusatz von Silberlösung nicht niedergeschlagen wird, läßt sich Histidin bei schwach alkalischer, Arginin bei stärker alkalischer Reaktion quantitativ in Form des Silbersalzes abscheiden. Weiterhin kann man Histidin als schwerlösliches Pikrolonat, Arginin als Flavianat isolieren und bestimmen. Die quantitative Bestimmung des in der Mutterlauge der Silberfällungen verbliebenen Lysins beruht auf seiner Abscheidung und Wägung als schwerlösliches Pikrat. Diese schöne Methode hat für die Bestimmung der Diaminosäuren im Eiweiß große Bedeutung erlangt; die quantitative Beteiligung an der Zusammensetzung der Proteine ist daher für die Hexonbasen am genauesten erforscht.

*Bestimmung der Stickstoffverteilung nach Gruppen.* Um die schwierige Einzelbestimmung aller Aminosäurebausteine, die in vielen Fällen zu große Substanzmengen erfordern würde, zu umgehen, kann es zur vorläufigen Kennzeichnung der Zusammensetzung eines Eiweißkörpers förderlich sein, lediglich den Gehalt an einigen besonders wichtigen Aminosäuren zu ermitteln und sich im übrigen mit einer gruppenweisen Bestimmung der Aminosäuren zu begnügen. Anschließend an eine Methode von W. HAUSMANN ist von D. D. VAN SLYKE (2) ein solches Verfahren ausgearbeitet worden. Danach bestimmt man in den Hydrolysaten das vorhandene Ammoniak durch Destillation mit Magnesia; in dem durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffanteil (Diaminosäuren und Cystin) wird durch Kochen mit Alkali die Spaltung des Arginins in Ornithin, Kohlensäure und Ammoniak bewirkt, welches letzteres sich seiner Menge nach titrimetrisch ermitteln läßt. Nun kann man vorhandenes Cystin nach Oxydation mit Kupferniträt und Ammonniträt auf Grund der gebildeten Schwefelsäure, Histidin und Lysin andererseits aus dem Gehalt der argininfreien Basenlösung an freiem Aminostickstoff rechnerisch ihrer Menge nach bestimmen. Für die mit Phosphorwolframsäure nicht fällbare Fraktion der Monoaminosäuren ergibt sich eine nähere Differenzierung auf Grund ihres Gehaltes an freiem Aminostickstoff: der nicht in Form freier, nach D. D. VAN SLYKE bestimmbare Anteil entfällt nämlich auf die heterocyclischen Komplexe enthaltenden Aminosäuren Prolin, Oxyprolin und Tryptophan. Es gelingt also nach D. D. VAN SLYKE, die Verteilung des Stickstoffes in einem Proteinhydrolysat nach folgenden Gruppen festzustellen: 1. Ammoniak, 2. Arginin, 3. Cystin, 4. Histidin, 5. Lysin, 6. heterocyclische Monoaminosäuren, 7. nichtheterocyclische Monoaminosäuren. Das beschriebene Verfahren ist in neuerer Zeit vor allem von R. H. PLIMMER weiter ausgearbeitet und verbessert worden.

*Die Zwischenprodukte der Säure- und Alkalihydrolyse.* Der hydrolytische Abbau der Proteine zu den Aminosäuren mit Säure oder Alkali führt über eine große Anzahl von Zwischenstufen. Der Zerfall des Eiweißmoleküls unter der Wirkung von  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen ist aber so unspezifisch, daß die Isolierung wohldefinierter Zwischenprodukte in den meisten Fällen unmöglich ist. Zwar gelang es E. FISCHER (1) und nach ihm vielen anderen, einzelne Peptide, z. B. Tetrapeptide, aus Proteinhydrolysaten in einheitlichem Zustand zu isolieren. Dagegen ist die Kennzeichnung höherer Spaltstücke, wie sie W. KÜHNE auf Grund verschiedener Aussalzbarkeit versucht hat, ziemlich willkürlich. In einigen besonderen Fällen vermag die Hydrolyse mit Säuren und mit Alkalien eine gewisse Auslese zu bewirken, die auf der verhältnismäßig schweren Spaltbarkeit gewisser Peptidkomplexe von bestimmter Zusammensetzung beruht. Die sog. *Kyrine* M. SIEGFRIEDS gehören dazu. Es sind dies stark basische Komplexe, die bei der Säurespaltung verschiedener Proteine eine größere Resistenz zeigen. Die *Protone*, die A. KOSSEL (2) und seine Schüler bei der Einwirkung starker Schwefelsäure aus Protaminen isolieren konnten, sind ebenfalls hier zu nennen. Die allgemeine

Zusammensetzung der Protone entspricht, wie bei den ursprünglichen Protaminen, einem Verhältnis der Diaminosäuren zu den Monoaminosäuren wie 2 : 1; eine Isolierung chemisch einheitlicher Individuen ist indes nur ausnahmsweise gelungen. Auf Grund des beobachteten niederen Molekulargewichtes hat man die Protone wohl als Gemische von Peptiden, vielleicht nur von Tripeptiden, aufzufassen.

**Die enzymatische Hydrolyse.** Die Eiweißhydrolyse mit Enzymen führt zu den nämlichen Endprodukten, den Aminosäuren, wie die Säure- oder Alkali-hydrolyse. Indessen ist im Gegensatz zu dieser zu erwarten, daß man mit Hilfe der zahlreichen proteolytischen Enzyme, die uns die Natur in die Hand gibt, den Ablauf des Eiweißabbaus in verschiedene, wohldefinierte Stufen zerlegen kann. Solange die proteolytischen Enzyme nur in ihrem natürlichen Gemisch und nicht in einheitlicher Form vorlagen, war das nicht zu erreichen. Erst mit der Möglichkeit, Enzyme in proteolytisch einheitlicher Form darzustellen, ist ihre Anwendung zum Abbau von Proteinen durch aufeinanderfolgende Einwirkung der einzelnen enzymatischen Individuen erfolgreich gewesen. Es ist auf diese Weise gelungen, eine Reihe wohldefinierter Zwischenstufen festzuhalten, und es ist zu hoffen, daß das Studium der Zwischenprodukte des enzymatischen Abbaus uns in der Folge einen tieferen Einblick in die Struktur des Eiweißmoleküls gewähren wird.

*Die proteolytischen Enzyme.* Im Stoffwechsel der Pflanzen spielen die proteolytischen Enzyme oder *Proteasen* keine untergeordnete Rolle und sind deshalb weit verbreitet, werden sie doch von allen Zellen, in denen ein Umsatz von Eiweiß stattfindet, benötigt. Im folgenden sei zunächst ein allgemeiner Überblick über die einzelnen proteolytischen Enzyme, ihr Vorkommen, ihre Darstellung und ihre spezifische Wirkungsweise gegeben, soweit es der heutige Stand unserer Kenntnisse möglich macht.

Die Einteilung der Proteasen gründet sich auf Unterschiede in der spezifischen Wirkungsweise der Enzyme, die später eingehend besprochen werden. Unter den Proteasen hat man so nach den Untersuchungen von E. WALDSCHMIDT-LEITZ und GRASSMANN die vier Hauptgruppen der *Pepsinasen*, der *Tryptasen*, der *Papainasen* und der *Ereptasen* zu unterscheiden, deren Nomenklatur von den historischen Bezeichnungen Pepsin, Trypsin, Papain und Erepsin sich ableitet. Das Vorkommen des Pepsins ist auf den tierischen Verdauungstrakt beschränkt. Nachfolgende Tabelle 2 gibt Aufschluß über die Natur der bisher beobachteten Vertreter aus drei der aufgezählten Hauptgruppen in den Enzymgemischen, wie sie im tierischen Verdauungstrakt, in tierischen Organen und Geweben und in pflanzlichen Zellen vorliegen.

Tabelle 2. Zusammensetzung proteolytischer Systeme verschiedener Herkunft.

Tierischer Verdauungstrakt Pankreas und Darm	Tierische Organe	Pflanzliche Zellen, z. B. Hefe
Proteinase (Tryptase)	Proteinase (Papainase)	Proteinase (Papainase)
Carboxypolypeptidase (Tryp- tase)	Katheptische Carboxypoly- peptidase	Katheptische Carboxypoly- peptidase
Aminopolypeptidase (Erep- tase)	Aminopolypeptidase (Erep- tase)	Aminopolypeptidase (Erep- tase)
Dipeptidase (Ereptase)	Dipeptidase (Ereptase)	Dipeptidase (Ereptase)

Man ersieht aus der Tabelle, daß im tierischen Verdauungstrakt vier besondere proteolytische Enzyme nachgewiesen worden sind, zwei *tryptische* und zwei *ereptische* Katalysatoren. Die Enzyme der tierischen Organe und der pflanzlichen Zelle sind in ihrer Wirkungsweise weitgehend identisch, unterscheiden sich dagegen scharf von den Enzymen des Verdauungstraktes. In beiden Fällen unter-

scheiden wir vier Enzyme, eine *Proteinase*, in tierischen Organen *Kathepsin*, in pflanzlichen Zellen je nach der Herkunft genannt, z. B. Papain im Milchsaft der Papayafrucht, ferner eine sog. Carboxypolypeptidase, während das ereptische Enzymgemisch — früher kurz Erepsin genannt — aus einer Aminopolypeptidase und einer Dipeptidase besteht. Man mißt und unterscheidet diese vier Enzyme durch ihre Wirkung auf spezifische Substrate, ein hochmolekulares Protein *Gelatine* für die Proteinase, *Benzoyldiglycin* für die Carboxypolypeptidase, *Leucyl-diglycin*, ein Tripeptid, für die Aminopolypeptidase und ein Dipeptid, *Leucyl-glycin*, für die Dipeptidase.

Untersuchungen über Eigenschaften und Wirkungsweise gewisser Hilfsstoffe der Proteolyse, *spezifischer Aktivatoren*, haben die Systematik der proteolytischen Enzyme ergänzt. So wirkt nach E. WALDSCHMIDT-LEITZ die *Enterokinase* aus Darm-schleimhaut als spezifischer Hilfsstoff für die tryptischen Enzyme. Sie bildet nämlich mit Pankreasproteinase wie auch mit pankreatischer Carboxypolypeptidase dissoziabile Additionsverbindungen; erst in Verein mit dem Aktivator ist dann das Enzym befähigt, sein Substrat zu spalten. Eine Aktivierung von ähnlicher Bedeutung erfahren die pflanzlichen Enzyme vom Typus des Papains durch einen natürlichen und den Enzymen vergesellschafteten Aktivator, von O. AMBROS und A. HARTENECK *Phytokinase* genannt, dessen Wirkung durch Blausäure und durch Schwefelwasserstoff ersetzt werden kann. In jüngster Zeit gelang es E. WALDSCHMIDT-LEITZ und Mitarbeitern (2), die Phytokinase in reiner, krystallinischer Form aus Papainpräparaten abzuscheiden; sie erwies sich identisch mit dem von HOPKINS in der Leber aufgefundenen *Glutathion*, dem Tripeptid aus Glutaminsäure, Cystein und Glykokoll. Bemerkenswert für die ähnliche Wirkungsweise der Enzyme aus tierischen Organen mit den pflanzlichen Enzymen ist die nämliche spezifische Aktivierungsleistung des Glutathions bei beiden Enzymen, dem Kathepsin aus tierischen Zellen und dem Papain aus dem Milchsaft der Papayafrucht.

Von pflanzenphysiologischem Interesse ist die Beobachtung von O. AMBROS, daß der Aktivierungszustand des Papainenzymen je nach dem Entwicklungsgrad der Früchte wechselt. Während in Samen und jungen Früchten das Enzym in vollaktiver Form, d. h. abgesättigt, mit Phytokinase vorliegt, geht in den reifen Früchten eine Trennung in inaktives Enzym und Aktivator in der Weise vor sich, daß das Fruchttinnere die Hauptmenge des Aktivators, die Schalenpartien dagegen das Enzym frei von Phytokinase enthält.

Die Auflösung eines Enzymgemisches in seine Komponenten haben uns R. WILLSTÄTTER und seine Schule gelehrt. Sie beruht meist auf den feinen Abstufungen in den Adsorptionsaffinitäten der einzelnen Enzyme zu verschiedenen Adsorbentien, beispielsweise Tonerdehydraten von verschiedener Zusammensetzung, Eisenhydroxyd, Kaolin usw. bei bestimmter Wasserstoffzahl. Es ist auf diese Weise möglich gemacht worden, quantitativ Fermente von Fermenten oder Fermente von ihren Aktivatoren zu trennen. Neben der Anwendung der Adsorptionsmethoden ist ein anderes Verfahren, die fraktionierte Freilegung der Enzyme aus dem Zellverband durch Autolyse in manchen Fällen, z. B. bei der Trennung von Hefeenzymen, nutzbar geworden. Durch besondere Autolysenführung, z. B. durch geeignete Wahl des Zellgiftes und der Wasserstoffzahl, bei der die Autolyse vor sich geht, hat man es in der Hand, die Freilegung des einen Enzyms zu fördern, die des andern hintanzuhalten oder zu unterdrücken.

Die weitgehende Anwendung dieser Enzymtrennungsmethoden hat uns die Untersuchung über Wirkungsweise und Spezifität der verschiedenen proteolytischen Enzyme ermöglicht. *Die allgemeine Wirkung aller am Eiweißabbau beteiligten Enzyme beschränkt sich, soweit wir wissen, auf die Auflösung von Säure-*

*amidbindungen*, von Bindungen —CO—NH—, wie sie in den Peptiden vorliegen. Wie eingehende Untersuchungen gezeigt haben, unterscheiden sich die einzelnen Enzyme dagegen wesentlich in ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Arten von Eiweißkörpern und ihren Abbauprodukten. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Spezifitätsprüfung an natürlichen Substraten.

Tabelle 3. Spezifische Spaltbarkeit von Proteinen.  
(Angaben bedeuten: — = negativ, + = positiv, ++ = verstärkte Hydrolyse.)

Protein	Ereptasen	Carboxypolypeptidasen		Papainasen		Proteinasen		Pepsinasen
		nicht akt.	akt.	nicht akt.	akt.	nicht akt.	akt.	
Casein, Histon, Gliadin, Zein, Albumine, Globuline . . . . .	—	—	—	+ <sup>1</sup>	++	—	+	+
Protamine . . . . .	—	+	++	—	+	—	+	—
Skleroproteine . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—

Es kann heute als gesichert gelten, daß keiner der bekannten Eiweißstoffe durch ereptische Enzyme tierischen oder pflanzlichen Ursprungs angegriffen wird. Von den Protaminen abgesehen, werden die enzymatisch zerlegbaren Proteine auch von Carboxypolypeptidasen nicht hydrolysiert. Man beobachtet ihre Spaltung nur mit Pepsin, sowie mit den aktivierten Proteinasen des Verdauungstraktes und der tierischen und pflanzlichen Zelle. Die Wirkungen dieser Enzyme sind in diesen Fällen indessen untereinander nicht identisch, sie unterscheiden sich vielmehr, wie an einigen Beispielen festgestellt werden konnte, nach der Natur der gebildeten Spaltprodukte. Bei einer Gruppe von Eiweißkörpern, den Skleroproteinen, wurde eine enzymatische Spaltbarkeit überhaupt nicht beobachtet.

Bedeutsamer und weitgehender sind die Fortschritte, welche die Spezifitätsprüfung der einzelnen Proteasen an synthetischen Substraten zu verzeichnen hat, denn sie haben für die Beurteilung des Mechanismus proteolytischer Reaktionen wie für die Auffassung der Eiweißstruktur selbst besondere Bedeutung erlangt.

Die enzymatische Spaltbarkeit synthetischer Peptide ist zuerst von E. FISCHER erwiesen worden. Sie bildete eine der wichtigsten Stützen für die Annahme einer wesentlichen Beteiligung von Peptidbindungen am Aufbau des Eiweißmoleküls. Alle Peptide, sofern sie nur natürliche optische Isomere der Aminosäuren enthalten, sind enzymatisch zerlegbar, unabhängig von der Anzahl und Anordnung der Aminosäuren selbst. Sie unterscheiden sich aber in sehr ausgeprägtem Maße hinsichtlich ihrer Spaltbarkeit durch die einzelnen proteolytischen Enzyme.

Unsere Erfahrungen über die spezifische Spaltbarkeit synthetischer Peptide beschränken sich auf die Wirkungen der Peptidasen. Synthetische Substrate für Pepsin<sup>2</sup> und Proteinasen sind noch nicht bekannt. Es hat sich dabei die Feststellung ergeben, daß die spezifische Angreifbarkeit eines Peptids durch Dipeptidase und durch Aminopolypeptidase von der Länge der Peptidkette bestimmt wird, während für die Spaltbarkeit synthetischer Peptide durch Carboxypoly-

<sup>1</sup> Nach E. WALDSCHMIDT-LEITZ u. A. PURE beruht die Wirksamkeit von Papainderivaten auf teilweiser Aktivierung durch Glutathion; es ist möglich, durch Extraktion des Glutathions ein vollkommen inaktives Papainderivat darzustellen.

<sup>2</sup> In jüngster Zeit hat E. ABDERHALDEN (2) mitgeteilt, daß Diglycyltyroxin ein synthetisches Substrat für Pepsin sei.

peptidase außerdem die Natur der Aminosäurebausteine entscheidend ist; diese bedingt, neben dem Einfluß der Kettenlänge, den Spezifitätsunterschied zwischen ereptischer und tryptischer Peptidase. Die Dipeptide stellen in den meisten Fällen spezifische Substrate der Dipeptidase dar. Von Aminopolypeptidase werden Dipeptide überhaupt nicht, von Carboxypolypeptidase nur in einigen Fällen besonderer Zusammensetzung zerlegt. Die Beispiele, die in nachfolgender Tabelle 4 angeführt sind, sollen die verschiedene Wirkungsweise der drei Peptidasen veranschaulichen. Hervorzuheben ist, daß die Spaltung eines Substrates durch Carboxypolypeptidase von der Carboxylgruppe her einsetzt, während die Hydrolyse durch Aminopolypeptidase von der Seite der freien Aminogruppe her erfolgt. Die Zerlegung des durch beide Enzyme angreifbaren Tripeptids Leucylglycyl-tyrosin führt also zu verschiedenen Reaktionsprodukten.

Tabelle 4. Spezifische Spaltbarkeit von Peptiden.  
(Angaben bedeuten: — = negative, + = positive, ++ = verstärkte Hydrolyse.)

Peptid	Ereptasen		Tryptische Carboxypolypeptidase
	Dipeptidase	Aminopolypeptidase	
Dipeptide:			
Glycyl-glycin . . . . .	+	—	—
Leucyl-glycin . . . . .	+	—	—
Glycyl-tyrosin . . . . .	+	—	—
Histidyl-glycin . . . . .	+	—	—
Phenylalanyl-arginin . . .	+	—	+
Glutaminy-tyrosin . . . .	+	—	+
Polypeptide:			
Leucyl-triglycin . . . . .	—	+	—
Octadecapeptid <sup>1</sup> . . . . .	—	+	—
Leucyl-glycyl-tyrosin . . .	—	+	+
Leucyl-diglycyl-tyrosin . .	—	+	+
Leucyl-triglycyl-tyrosin . .	—	—	+

Auch die Frage, die durch die in der Tabelle angeführten Befunde aufgeworfen wird, auf welche tieferen Ursachen nämlich die Spezifitätsunterschiede der einzelnen proteolytischen Enzyme zurückzuführen sind, ist heute der Beantwortung zugänglich. Man verdankt ihre Lösung den Untersuchungen über die spezifische Spaltbarkeit von Peptidderivaten. Denn es sind bestimmte strukturelle Voraussetzungen, welche die Spaltbarkeit eines Peptids durch eines der Enzyme bedingen und welche in Zusammenhang stehen mit der Wirkungsweise des Enzyms, der Art seiner Anlagerung an das Substrat.

So geht aus der Spaltbarkeit von Peptiden und Peptidderivaten durch die ereptischen Enzyme, *Dipeptidase* und *Amino-Polypeptidase*, hervor, daß diese Enzyme für ihre Reaktion die *Gegenwart einer freien Aminogruppe* in den Substraten benötigen, nach deren Substitution, z. B. durch Säurereste, der enzymatische Angriff unterbleibt. Weiterhin ergab sich die Feststellung, daß die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe in Nachbarschaft zu der zu spaltenden Peptidbindung für die Wirkung der Dipeptidase notwendig, für die der Amino-Polypeptidase aber hinderlich ist. Daher bemerkt man keine Zerlegung von Dipeptiden durch die Polypeptidase, und die Wirkung der ereptischen Enzyme, welche sich zur Anlagerung der freien Aminogruppe bedienen, betrifft demgemäß die Abspaltung des die freie Aminogruppe tragenden Aminosäurerestes. Diese Befunde entsprechen der zuerst von H. v. EULER und K. JOSEPHSON für die Dipeptidase entwickelten Vorstellung, nach welcher das Enzym durch Vermittlung

<sup>1</sup> Leucyl-triglycyl-leucyl-triglycyl-leucyl-nonoglycin.

einer aktiven Aldehyd- oder Ketogruppe im Enzymmolekül mit der Aminogruppe des Substrates unter Bildung einer SCHIFFSchen Base reagiert.

Von der Wirkungsweise der ereptischen Enzyme ist die der tryptischen unterschieden. Denn nach Befunden von E. WALDSCHMIDT-LEITZ und Mitarbeitern ist für die Anlagerung tryptischer *Carboxypolypeptidase die Gegenwart einer freien Aminogruppe in den Substraten belanglos, eine freie Carboxylgruppe dagegen erforderlich*. Die Anlagerung des tryptischen Enzyms erfolgt also an das Carboxyl, durch dessen Ionisation sie bestimmt zu sein scheint. Dem entspricht, daß die tryptische Hydrolyse von Peptiden mit der Abspaltung der die Carboxylgruppen tragenden Reste beginnt. Die für die tryptische Angreifbarkeit erforderliche Ionisation des Carboxyls wird in den Peptiden selbst bewirkt durch die Gegenwart bestimmter Aminosäuren, so des Tyrosins. Ihr Einfluß wird besonders anschaulich belegt durch die Tatsache, daß es gelingt, Di- und Polypeptide, welche spezifische ereptische Substrate darstellen und durch Carboxy-Polypeptidase nicht angegriffen werden, durch Substitution der freien Aminogruppe mit einem Acylrest in spezifische tryptische Substrate umzuwandeln: Glycyl-glycin beispielsweise wird nur durch Dipeptidase, Benzoyl-glycyl-glycin nur durch Carboxy-Polypeptidase hydrolysiert.

Die Anschauung, daß die tryptische Spaltbarkeit auf den elektronegativen Charakter des Substrates zurückzuführen sei, entspricht ferner neueren Beobachtungen von E. WALDSCHMIDT-LEITZ und W. KLEIN über eine tryptische Spaltbarkeit von Halogenacylverbindungen gewisser Aminosäuren, so der Chloracetylverbindung des Tyrosins und des Phenylalanins, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des Alanins. Der Einfluß des elektronegativen Phenyl- und Oxyphenylrestes tritt hier deutlich hervor.

Die Deutung der Carboxy-Polypeptidasewirkung als einer Ionenreaktion, einer Reaktion zwischen Substratanion und Enzymkation, scheint auch für die Wirkung eines anderen tryptischen Enzyms, der Pankreasproteinase, zuzutreffen. Denn nach einer vor einigen Jahren von J. H. NORTHOP entwickelten und experimentell begründeten Vorstellung ist die Wirkung des Pankreastrypsins bei der Proteolyse auf seine Reaktion mit den Proteinanionen zu beziehen. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Wirkungsweise peptischen Enzyms, des Pepsins, welche in der Reaktion mit dem Proteinkation besteht. Diese Vorstellung wurde ergänzt durch die Untersuchungen von R. WILLSTÄTTER und Mitarbeitern über die Wirkungsweise einer anderen Gruppe von Proteinase, den Papainasen, deren Angriff auf die Reaktion mit den elektrisch neutralen, den isoelektrischen Proteinteilchen zurückgeführt wird, denn die Abhängigkeit der Papainasewirkung von der Wasserstoffzahl wechselt mit der elektrochemischen Natur des Proteins, ihr Optimum entspricht der isoelektrischen Reaktion. Auch diese Vorstellung wird indes durch die Prüfung der Spaltbarkeit von Substraten bekannter Struktur, welche man noch nicht aufgefunden hat, zu erhärten sein.

*Die fraktionierte enzymatische Hydrolyse von Eiweiß.* Schon frühzeitig hat man versucht, die Produkte, die bei der Einwirkung von Pepsin bzw. von Trypsin auf Eiweiß entstehen, zu kennzeichnen und aus ihnen einheitliche Individuen als Zwischenstufen des Eiweißabbaus zu gewinnen. W. KÜHNE u. a. haben auf Grund verschiedener Aussalzbarkeit zwischen Albumosen, Proto-, Hetero-, Deuteroalbumosen, Peptonen usw. unterschieden. Man hat in der Folgezeit diese mehr oder weniger willkürliche Einteilung fallen gelassen und bezeichnet die Verdauungsprodukte allgemein als *Peptone*, und zwar z. B. als Pepsin- oder Trypsinpepton, je nachdem die Einwirkungsprodukte des einen oder anderen Enzyms vorliegen. Die Peptone stellen immer Gemische von höheren Spaltstücken mit Polypeptiden und im Falle der Trypsinpeptone auch mit Aminosäuren dar. Eine

eindeutige Isolierung von hochmolekularen, einheitlichen Körpern daraus ist nicht gelungen; Polypeptide dagegen sind, wenn auch nur in geringer Menge, öfters aus Trypsinpeptonen dargestellt worden.

Diese älteren Versuche waren mit natürlichen Enzymgemischen angestellt; solange keine einheitlichen Enzyme zugänglich waren, konnte man auch kaum einen spezifischeren Eiweißabbau erwarten als den, der durch Hydrolyse mit Säure zu erreichen ist. Erst mit der Anwendung einheitlicher Enzyme zum Abbau von Proteinen ist es gelungen, die Hydrolyse durch aufeinanderfolgende Einwirkung verschiedener Enzyme an einer Reihe wohldefinierter Zwischenprodukte festzuhalten.

Am Beispiel der Protamine, deren Zusammensetzung durch A. KOSSEL und seine Schule weitgehend geklärt und als besonders einfach erkannt worden ist, und des Thymushistons wurde von E. WALDSCHMIDT-LEITZ, A. SCHÄFFNER und W. GRASSMANN, sowie von E. WALDSCHMIDT-LEITZ und G. KÜNSTNER der Versuch begonnen, durch die fraktionierte Hydrolyse mit einheitlichen Enzymen Einblick in die Anordnung der Bausteine zu gewinnen.

In den nachfolgenden Tabellen 5 und 6 sind einige Beispiele zusammengestellt, aus denen der Gang einer fraktionierten Hydrolyse zweier Protamine aus Fischsperma, des Clupeins aus Hering und des Scombrins aus Makrele, sowie des Histons aus Thymusdrüse zu ersehen ist.

Tabelle 5. Fraktionierte enzymatische Hydrolyse von Protaminen.  
(Angaben beziehen sich auf die Hydrolyse von 0,142 g freies Protamin.)

Reihenfolge der Enzyme	Clupein Zuwachs an COOH- und NH <sub>2</sub> -Gruppen		Scombrin Zuwachs an COOH- und NH <sub>2</sub> -Gruppen	
	cem n/0,2	Leistung	cem n/0,2	Leistung
Carboxy-Polypeptidase . . . . .	0,9	1	0,6	1
Proteinase . . . . .	2,7	3	3,0	5
Ereptische Enzyme <sup>1</sup> . . . . .	0,9	1	1,8	3
Summe:	4,5	5	5,4	9
Carboxy-Polypeptidase . . . . .	0,9	1	0,6	1
Ereptische Enzyme <sup>1</sup> . . . . .	0,9	1	1,8	3
Proteinase . . . . .	0,9	1	1,2	2
Ereptische Enzyme . . . . .	1,7	2	1,8	3
Summe:	4,4	5	5,4	9

Tabelle 6. Fraktionierte enzymatische Hydrolyse von Thymushiston.  
(Angaben beziehen sich auf die Hydrolyse von 0,1727 g Histon.)

Reihenfolge der Enzyme	Zuwachs an COOH- und NH <sub>2</sub> - Gruppen cem n/0,2	Leistung	Reihenfolge der Enzyme	Zuwachs an COOH- und NH <sub>2</sub> - Gruppen cem n/0,2	Leistung
Pepsin . . . . .	0,75	1	Pepsin . . . . .	0,70	1
Carboxypolypeptidase	0,76	1	Ereptische Enzyme <sup>1</sup> .	1,42	2
Proteinase . . . . .	2,75	4	Proteinase . . . . .	2,12	3
Ereptische Enzyme <sup>1</sup> .	2,70	4	Ereptische Enzyme <sup>1</sup> .	2,75	4
Summe:	6,96	10	Summe:	6,99	10

Die mitgeteilten Ergebnisse der fraktionierten enzymatischen Hydrolyse einfacher Proteine erlauben einige Feststellungen allgemeiner Art, die, wie es scheint, charakteristisch für alle Eiweißkörper sind. So hat es sich in allen unter-

<sup>1</sup> Dipeptidase + Amino-Polypeptidase.

suchten Fällen ergeben, daß *die Wirkung* jedes einzelnen Enzyms, sei es des Pepsins, der Proteinase, der Carboxypolypeptidase oder der ereptischen Enzyme oder auch anderer Proteasen, z. B. pflanzlicher, *nach einer jeweils bestimmten Leistung zum Stillstand kommt, und daß die Wirkungen der einzelnen Enzyme bei fraktionierter Hydrolyse*, gemessen am Zuwachs saurer oder basischer Gruppen, jeweils *in einfachen ganzzahligen Verhältnissen zueinander stehen*. Der Wirkungsbereich der einzelnen Enzyme ist stets scharf abgegrenzt. Dagegen sind die enzymatischen Einzelleistungen bei veränderter Reihenfolge der angewandten Enzyme veränderlich. Die Enzyme sind, soweit für ihre Wirksamkeit die Auflösung bestimmter Peptidbindungen in Betracht kommt, teilweise gegenseitig vertretbar, ein Befund, den wir am Beispiel synthetischer Peptide verstehen gelernt haben.

Es ist besonders hervorzuheben, daß *der gesamte Vorgang der Proteolyse in der Auflösung von Säureamidbindungen besteht*. Die Menge der freigelegten Amino- gruppen, nach D. D. VAN SLYKE bestimmt, ist der der gebildeten Carboxylgruppen auf jeder einzelnen Stufe der Hydrolyse äquivalent. Diese Konstanz des Verhältnisses saurer und basischer Gruppen läßt erkennen, daß die Guanidingruppen des Arginins, die mit salpetriger Säure nicht reagieren, an den Peptidbindungen des Moleküls nicht beteiligt sind, ferner daß die NH-Gruppe des Prolins, die nach D. D. VAN SLYKE ebenfalls nicht bestimmbar ist, bei der enzymatischen Hydrolyse nicht freigelegt wird.

Der Vergleich der Hydrolysenwerte der beiden Protamine, Clupein und Scobrins, erlaubt über diese gemeinsamen Feststellungen hinaus noch eine Aussage über die Verschiedenheit der beiden Protamine in ihrem strukturellen Aufbau zu machen. Während beim Clupein eine Unterteilung in Fünftel und Drittel der gesamten durch enzymatische Hydrolyse spaltbaren Bindungen zu beobachten ist, tritt im Falle des Scobrins für die Leistungen der einzelnen Enzyme eine Aufteilung in Neuntel des hydrolytischen Gesamtvorganges in Erscheinung, ein Unterschied, der nach der Anschauung über die Spezifität der einzelnen Proteasen auf eine verschiedene Anordnung der Bausteine schließen läßt. Die fraktionierte enzymatische Hydrolyse des Histons hat im wesentlichen zu den nämlichen Ergebnissen geführt wie bei den Protaminen. Das Histon hat mit den Protaminen den überwiegend basischen Charakter gemeinsam, unterscheidet sich aber davon durch seine kompliziertere Zusammensetzung und durch das Verhalten gegenüber enzymatischen Angriffen, seine Spaltbarkeit durch Pepsin auf der einen, seine Unangreifbarkeit durch Carboxypolypeptidase auf der anderen Seite. Auch die Wirkung des Pepsins besteht, soweit bis heute zu erkennen ist, in der Sprengung von Peptidbindungen. Seine Leistung läßt sich ersetzen durch die Einschaltung pankreatischer oder pflanzlicher Enzyme in den Gang der Hydrolyse, ist also keine eigenartige.

## 2. Substitution von Proteinen.

*Halogenderivate*. In der Natur finden sich halogenhaltige Proteine. Im Gerüst der Badeschwämme ist zuerst das Vorkommen eines jodhaltigen Eiweißkörpers, des *Spongins*, beschrieben worden. Man hat aus diesem durch hydrolytische Spaltung ein jodreicheres Abbauprodukt, das *Jodospongins*, gewonnen, bei dessen weiterer Hydrolyse *Dijodtyrosin* gebildet wird. Im Gerüst einer Koralle, der *Gorgonia Cavolini*, wurde ein Jodeiweiß, das *Gorgonin*, gefunden; ferner in einer großen Anzahl von Anthozoenskeleten neben Jodeiweiß auch regelmäßig Chlor- und Bromeiweiß. Alle diese halogenierten Eiweißkörper enthalten das Halogen als Substituenten im aromatischen Kern des Tyrosins. Unter den natürlich vorkommenden jodhaltigen Eiweißkörpern hat das von E. BAUMANN in der



Schilddrüse der Wirbeltiere entdeckte *Thyreoglobulin* eine besondere physiologische Bedeutung, da es als Muttersubstanz des zur Regulierung des Oxydationsstoffwechsels dienenden, von der Schilddrüse abgesonderten Hormons, des Thyroxins, gelten kann.

Bei der künstlichen Einführung des Halogens in native Proteine, die unter schonenden Bedingungen bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion vorgenommen wird, beschränkt sich die Aufnahme des fester gebundenen Halogens im wesentlichen auch auf den aromatischen Kern des Tyrosins, während das Halogen in den Histidin- und Tryptophanresten des Eiweißmoleküls nur locker gebunden ist und eine Halogenierung des Phenylalanins überhaupt nicht beobachtet wurde. Charakteristisch für halogenierte Proteine ist das Ausbleiben der MILLONschen Eiweißreaktion. Native Eiweißkörper können bei vorsichtiger Jodierung 6—7% Jod aufnehmen; doch ist die Bestimmung der Halogenisierbarkeit eines Proteins mehr oder weniger willkürlich mit Rücksicht auf die Notwendigkeit zwischen fester und weniger fest gebundenem Jod zu unterscheiden, wie in Hinblick auf die Schwierigkeit, hierbei tiefgreifende oxydative oder hydrolytische Veränderungen auszuschließen.

*Alkylderivate.* S. EDELBACHER hat Eiweißkörper mit Dimethylsulfat in stark alkalischem Medium erschöpfend methyliert. Er nimmt an, daß nur die endständigen Aminogruppen methyliert, und zwar trimethyliert werden. Die Aufnahme der Methylgruppen in Eiweißkörper entspricht nämlich dem Lysingehalt. I. HERZIG hat Eiweißkörper einer gelinderen Behandlung mit Diazomethan bei schwach alkalischer Reaktion unterworfen und kommt zu anderen Ergebnissen. Nach ihm kommt es nur zu einer Monomethylierung, aber es wird auch ein Teil des Stickstoffs der Peptidbindungen methyliert. Die Ergebnisse sind deshalb noch sehr unübersichtlich, zumal mit einer hydrolytischen Spaltung des Proteins durch das angewandte Alkali zu rechnen ist. Für die Charakterisierung von Eiweißspaltprodukten und von Peptiden wird die Methode der Methylierung vielleicht von Wert sein. In der Natur sind bis jetzt keine methylierten Proteine aufgefunden worden; dagegen spielen Methylierungsprodukte der Aminosäuren, die *Betaine*, vor allem im pflanzlichen Organismus eine Rolle. Die Methylierung am Stickstoff scheint demnach auch unter physiologischen Bedingungen zu erfolgen. Auch in Alkaloidmolekülen liegen vielfach Methylderivate des Stickstoffs vor.

*Nitroderivate.* Die Nitrierung von Proteinen wird mit starker Salpetersäure ausgeführt, unter Zusatz von Harnstoff zur Ausschaltung von salpetriger Säure. Der Eintritt von Nitrogruppen in das Proteinmolekül erfolgt vor allem in die Kerne des Tyrosins und des Tryptophans und ist von dem Auftreten einer gelben Färbung begleitet, auf welcher die bereits erwähnte Xanthoproteinreaktion von Tyrosin und tyrosinhaltigen Eiweißkörpern beruht. Bei Einwirkung von rauchender Salpeter-Schwefelsäure erfaßt nach A. KOSSEL und E. L. KENNAWAY die Nitrierung auch die freien Guanidinogruppen des Arginins unter Bildung von Mononitroderivaten. A. KOSSEL hat auf diese Weise den Beweis geführt, daß in den Protaminen die Guanidinogruppe des Arginins frei, das Arginin also nur mit seiner  $\alpha$ -Aminogruppe gebunden ist. Dies ergab sich aus der quantitativen Bestimmung der Nitrierbarkeit, die dem Arginingehalt parallel lief, und aus der Isolierung von Nitroarginin aus dem Säurehydrolysat von Nitroprotaminen.

*Acylderivate.* Die Acylderivate von Eiweißabbauprodukten von Peptiden und Aminosäuren haben besonders für analytische Zwecke Verwendung gefunden. So hat zuerst die Einführung aromatischer Säurereste, z. B. der  $\beta$ -Naphthalinsulfogruppe in Produkte des partiellen Eiweißabbaus E. FISCHER und seinen Schülern zur Konstitutionsaufklärung gedient; sie erlaubt nämlich die Kenn-

zeichnung der endständigen, eine freie Aminogruppe tragende Aminosäure in einer Peptidkette. Bei der Hydrolyse eines solchen Acylderivates eines Polypeptids werden die Peptidbindungen leichter gelöst als die Acylbindung; im Hydrolysat findet sich dann die Naphthalinsulfoverbindung derjenigen Aminosäure, die im Peptid die freie Aminogruppe getragen hat.

ST. GOLDSCHMIDT und Mitarbeiter haben über Benzoylierung von Proteinen berichtet. Nach ihnen nimmt z. B. Eieralbumin 17% an Benzoylgruppen auf. Aus der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der die Benzoylgruppen durch hydrolytische Agenzien abgespalten werden, kann auf eine Bildung von mindestens zwei funktionell verschiedenen Benzoylabkömmlingen geschlossen werden; die Sauerstoffderivate sind leichter als die Aminoderivate zerlegbar. Die Ermittlung der leichter und der schwerer abspaltbaren Benzoyle erlaubt daher eine Schätzung der in einem Protein vorhandenen freien Hydroxyl- und Aminogruppen. Die Isolierung des  $\epsilon$ -Benzoyllysins aus dem Hydrolysat von Benzoylalbumin, die GOLDSCHMIDT gelang, sichert die schon früher gemachte Annahme, daß die  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins jedenfalls teilweise im Eieralbumin in ungebundenem Zustand vorliegt; ein anderer Teil des schwer abspaltbaren Benzoyls dürfte an der Guanidingruppe des Arginins haften, die nach vielen Beobachtungen, wie z. B. von KOSSEL, in manchen Eiweißkörpern frei vorliegt. Die Benzoylprodukte von Proteinen sind meist vollkommen unlöslich, auch in alkalischen Medien.

N. TROENSEGAARD benützte die Acetylierung von Proteinen mittels Acetylchlorid, um evtl. leicht veränderliche Hydroxylgruppen bei seinem reduktiven Abbaufahren zu schützen. Über interessante Ergebnisse berichtet P. BRIGL bei Einwirkung von geschmolzenem Phthalsäureanhydrid auf Eiweiß; es tritt dabei Aufspaltung des Proteinmoleküls ein unter Bildung eines Gemisches von Phthalylderivaten höherer Peptide. Die Frage freilich, welche wenig widerstandsfähigen Bindungen es sind, die bei der Phthalsäureschmelze so leicht gelöst werden, konnte nicht beantwortet werden. Phthalylderivate von Peptiden und Aminosäuren sind leicht herzustellen und sind schön krystallisierbare Verbindungen.

An dieser Stelle sei auch über Versuche zur Phosphorylierung von Proteinen mittels Phosphoroxychlorid von CL. RIMINGTON berichtet. Daraus scheint hervorzugehen, daß die Bindungsart der Phosphorsäure in den natürlichen und künstlichen Phosphorproteinen eine esterartige ist. Die Hydroxylgruppe der Oxyaminosäuren, z. B. des Serins, dürfte mit der Phosphorsäure in Reaktion getreten sein.

### 3. Oxydation und Reduktion von Proteinen.

Für die strukturelle Erforschung der Proteine haben gewaltsame Oxydationsmittel, wie beispielsweise Permanganat, keine Bedeutung erlangt. Auch gelindere Oxydationsmittel haben sekundäre unübersichtliche Reaktionen zur Folge, so daß der oxydative Abbau von Proteinen bis jetzt zu keiner allgemeinen Anwendung gekommen ist. Für die chemische Charakterisierung der tierischen Skeletsubstanzen, die milderen Eingriffen nicht zugänglich sind, da sie in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich befunden werden, war indes die Anwendung des oxydativen Abbaus nutzbringend. So hat Z. STARY in neuerer Zeit eine Aufspaltung von Keratinen in mehrere lösliche Bruchstücke mittels Wasserstoffperoxyd in saurer und alkalischer Lösung, sowie mit Brom in Eisessiglösung durchgeführt. Wenn auch die dabei entstehenden Oxydationsprodukte, die sauren Charakter haben, nicht näher gekennzeichnet werden konnten, so hat die Tatsache, daß sie im Gegensatz zum Ausgangsmaterial sich als enzymatisch spaltbar erwiesen, zu wichtigen theoretischen Schlußfolgerungen Veranlassung

gegeben. Die Abbauprodukte des Keratins werden nämlich nach E. WALDSCHMIDT-LEITZ und G. VON SCHUCKMANN durch ereptische Enzyme nicht angegriffen, dagegen stark durch tryptische Enzyme. Man wird daraus schließen dürfen, daß durch den oxydativen Eingriff nur höhere Polypeptide freigelegt werden, welche nicht wohl der Aufspaltung von Dioxopiperazinen entstammen können. Früher hat man nämlich durch die Annahme eines wesentlichen Vorkommens von Dioxopiperazinen in den Skleroproteinen ihre physiologische Eigenart erklären wollen. Neuerdings haben ST. GOLDSCHMIDT und seine Mitarbeiter die Einwirkung von Hypobromit zur strukturellen Aufklärung von Proteinen angewandt. Auf Grund der Erfahrung, daß Dipeptide und Dioxopiperazine mit Hypobromit verschiedenartige Reaktionsprodukte ergeben, Nitrile bzw. Fettsäuren neben den Aminosäuren, ist aus der Bildung reichlicher Mengen von Fettsäuren neben Nitrilen bei der Einwirkung von Hypobromit auf Eialbumin u. a. von Essigsäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure auf eine Beteiligung von Dioxopiperazinen am Aufbau dieses Proteins geschlossen worden. Die Einwirkung des Reagens scheint eine tiefgehende Spaltung des Proteinmoleküls zu bewirken, ohne daß es gelungen wäre, noch höhermolekulare Oxydationsprodukte zu erhalten.

Die Anwendung von Reduktionsmethoden, vor allem katalytischer, ist bis jetzt noch nicht systematisch in der Eiweißchemie durchgeführt worden; besonders die vergiftende Wirkung der Sulfhydrylgruppe in den Proteinen auf Reduktionskatalysatoren steht dem im Wege. In neuerer Zeit hat N. TROENSEGAARD acetylierte Proteine der Einwirkung von Natrium in Amylalkohol unterworfen und vorwiegend Produkte von basischem, heterocyclischem Charakter erhalten. Eine sichere chemische Kennzeichnung der einzelnen Fraktionen, die hauptsächlich aus Pyrrolderivaten bestehen, ist indes nicht erreicht worden; eine sekundäre Bildung der pyrrolartigen Komplexe schon bei dem angewandten Verfahren der Acetylierung ist nicht ausgeschlossen.

#### 4. Physikalisches Verhalten der Eiweißkörper.

**Elektrochemische Natur der Proteine.** Die Eiweißkörper sind, wie die Aminosäuren, ihrem elektrochemischen Charakter nach typische amphotere Elektrolyte; sie bilden dementsprechend Salze mit Säuren wie mit Basen. Diese sind infolge der schwachen Säuren- bzw. Basennatur der Proteine in wäßriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten. Die Reaktion, bei der das Eiweiß am geringsten in Ionen zerfällt, nennt man den *isoelektrischen Punkt der Proteine*. Die isoelektrische Reaktion, bei der viele Eigenschaften, wie Löslichkeit oder Viscosität, charakteristische Veränderungen zeigen, ist für die einzelnen Proteine verschieden. Eiweißkörper enthalten nämlich neben den einfachen Aminosäuren, deren isoelektrischer Punkt nahe dem Neutralpunkt liegt, wechselnde Mengen von Diaminosäuren, Dicarbonsäuren und deren Amide, deren basische bzw. saure Gruppen den isoelektrischen Punkt der Proteine bedingen. Tabelle 7 gibt eine Zusammenstellung der Messungen für den isoelektrischen Punkt einiger wichtigen Proteine.

Tabelle 7. Isoelektrischer Punkt von Proteinen.

Proteine	$p_{\text{H}}^1$	Proteine	$p_{\text{H}}^1$
Eialbumin . . . . .	4,8	Gelatine . . . . .	4,7
Gliadin . . . . .	9,2	Clupein . . . . .	12,1
Edestin . . . . .	5,5—6,0	Thymushiston . . . . .	8,5
Casein . . . . .	4,8		

<sup>1</sup>  $p_{\text{H}}$  bezeichnet den negativen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration.

Zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Eiweißkörpern bedient man sich vor allem eines Verfahrens von S. P. L. SÖRENSEN (2); es besteht in der Ermittlung derjenigen Wasserstoffzahl einer Pufferlösung, die durch den Zusatz beliebiger Mengen des elektrolytfreien Proteins keine Veränderung mehr erleidet. Zahlreiche andere Methoden gründen sich auf Veränderungen der Eigenschaften von Eiweißkörpern im entionisierten Zustand. So bedient man sich des Umschlags in der elektrischen Überführbarkeit, ferner nach W. PAULI der Messung der Viscosität, der Koagulierbarkeit, die im isoelektrischen Punkt maximal ist, oder der Löslichkeit, die hier die geringsten Werte aufweist.

Das Säure- und Basenverbindungsvermögen eines Eiweißkörpers, das durch die Anzahl der freiliegenden basischen und sauren Gruppen bestimmt wird, wechselt mit der Reaktion, da die Salze durch Hydrolyse zerlegt werden und kann daher nur bei einem gewissen Überschuß der mit dem Eiweiß verbundenen Säure oder Base konstant sein. Es ist häufig gemessen worden, und man hat aus der Kombination der dafür erhaltenen Werte mit dem Gehalt eines Proteins an bestimmten Elementen oder auch an bestimmten Aminosäuren Schlüsse auf die Anzahl der freien sauren oder basischen Gruppen gezogen. So ergaben die exakten Messungen von P. L. SÖRENSEN bei einem Äquivalentgewicht von etwa 1100 30 säure- und ebenso viele basenbindende Gruppen im Molekül.

Man hat früher vielfach bei der Bindung von Basen und Säuren an Eiweiß von Adsorptionsverbindungen gesprochen; daß aber im Gegensatz zu dieser Anschauung die Salzbindung der Proteine auf stöchiometrischer Grundlage erfolgt, hat besonders J. LOEB betont. Salze von Eiweißkörpern sowohl mit Säuren als mit Basen darzustellen gelingt leicht; häufig kommen die Proteine in der Natur auch in dieser Form vor. So stellen die Nucleoproteine Salze von Eiweißkörpern mit den Nucleinsäuren dar, das Casein der Milch ist nach HAMMERSTEN ein Calciumcaseinat. Auch die Reservveißstoffe der Pflanzensamen sind nach B. T. OSBORNE anscheinend in Form ihrer Salze vorhanden.

**Eiweißkörper und Neutralsalze.** Die Eiweißkörper können nicht nur als amphotere Elektrolyte mit Säuren und Basen Salze bilden, sondern auch mit Neutralsalzen Verbindungen eingehen. Untersuchungen von P. PFEIFFER über die Verbindungen von Aminosäuren und Peptiden mit Neutralsalzen haben die Erscheinung verständlich gemacht. Aminosäuren und Peptide vermögen mit Neutralsalzen Molekülverbindungen, und zwar im ganzzahligen, aber wechselnden Verhältnis der Komponenten zu bilden. Der genaue Aufbau der Additionsverbindung ist zwar noch nicht sicher erkennbar, doch spricht vieles dafür, daß sich die Aminosäuren mit ihrer Dipolnatur und die Ionen der Salze elektrostatisch anziehen; man hätte also eine doppelte Salzbindung vor sich. Die Löslichkeit der Aminosäuren bzw. der Peptide wird durch Neutralsalze gesteigert. In diesem Sinne der Bildung von Molekülverbindungen hat man auch die Tatsache zu verstehen, daß alle Proteine in verdünnten Salzlösungen eine größere Löslichkeit zeigen, manche von ihnen sogar, wie die Globuline, nur in Salzlösungen bestimmter Konzentration in Lösung zu bringen sind. Verbindungen der Eiweißkörper mit Neutralsalzen hat man zwar nicht rein dargestellt, doch ist seit langem bekannt, daß verschiedene Salze, wie  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{SrCl}_2$ , an Eiweiß gebunden werden können. Der hohe Aschegehalt der Proteine, der ihnen auch bei vielfachem Umfällen anhaftet, ist darauf zurückzuführen.

Eine andere, für Eiweiß und einige seiner höheren Abbauprodukte charakteristische Erscheinung ist die *Aussalzbarekeit* durch konzentrierte Salzlösungen. Die Aussalzbarekeit ist nicht etwa eine Fällungsreaktion mit den Ionen des Salzes, sondern ein Verteilungsvorgang, bei dem sich das Eiweiß als feste Phase von der Salzlösung als flüssiger Phase sondert. Das Protein scheidet sich mit einer ge-

wissen für bestimmte Eiweißkörper und Salze konstanter Menge von Wasser und Salz aus, daher kann das Verfahren der Aussalzung zur Kennzeichnung von Proteinen und zur Fraktionierung von Eiweißgemischen gute Dienste leisten, besonders deshalb, weil dabei die so häufige Erscheinung der Denaturierung wenig oder gar nicht zu bemerken ist.

**Eiweißkörper als Kolloide.** Eiweißkörper haben ausgesprochenen kolloiden Charakter; sie diffundieren nicht durch tierische Membran. Ihre Teilchengröße in wäßriger Lösung beträgt mehr als  $1\ \mu\mu$ . Die Proteine sind ausgesprochene Vertreter der sog. lyophilen Kolloide; sie treten mit ihrem Lösungsmittel, dem Wasser, unter Solvatisierung in eine innige Beziehung. Die gelösten Kolloidteilchen sind demnach von einer hüllenden Schicht von Wassermolekülen umgeben. Man bezeichnet den Vorgang ihrer Lösung als Hydratation. Bei genügender Reinheit scheidet sich das Eiweiß aus übersättigter Lösung in kristalliner Form ab.

Der Bestimmung der Molekulargröße der Proteine stehen große Schwierigkeiten im Wege. Das erwähnte Verhalten der Proteine gegenüber dem Lösungsmittel Wasser und die Neigung der Proteine zur Verbindung mit Neutralsalzen beeinträchtigen die Zuverlässigkeit der Molekulargewichtsbestimmung; dazu kommt, daß Eiweiß sich vielfach nicht in molekulardisperser Form löst, sondern in seiner Lösung Molekülaggregate vorliegen können. Indessen sind in neuester Zeit Molekulargewichtsbestimmungen an Proteinen mit den verschiedensten Methoden ausgeführt worden, die zu übereinstimmenden Werten geführt haben. So haben die Messung des osmotischen Druckes von Eieralbumin in wäßriger Lösung durch SÖRENSEN, sowie in Phenol durch E. J. COHN und J. B. CONNANT, die Ermittlung seiner Sedimentationsgeschwindigkeit durch T. SVEDBERG und endlich die Schätzung auf Grund des Gehalts an bestimmten Bausteinen, Cystin und Tryptophan, übereinstimmend zu einem Molekulargewicht von 34000 geführt. T. SVEDBERG hat mit seinem Verfahren der Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit in letzter Zeit mehrere Molekulargewichte von Eiweißkörpern bestimmt; so hat er beispielsweise für eine nach LINDERSTRÖM-LANG gereinigte Caseinfraction einen Molwert von  $375000 +$  oder  $- 11000$  gefunden.

**Eiweißkrystalle.** Ein großer Teil der Eiweißkörper ist in kristallisierter Form bekannt, sei es, daß sie so in der Natur vorkommen, sei es, daß sie künstlich zum Auskrystallisieren gebracht werden können. Das erstere gilt vor allem von manchen Pflanzenglobulinen, die entweder als solche oder in Form ihrer Salze in Pflanzensamen aufgehäuft sind. Dargestellt wurden in dieser Form u. a. das Eieralbumin, das Hämoglobin und viele Pflanzenglobuline; meist liegen diese krystallisierten Eiweißkörper als Salze vor. Nach SÖRENSEN sind nämlich bestimmte Salze vor dem elektrolytfreien Protein durch ein besonders ausgeprägtes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Eine Kennzeichnung für die chemische Reinheit und Einheitlichkeit dieser Eiweißkörper ergibt sich aber daraus nicht; die Eiweißkrystalle reißen gewöhnlich sehr viele Verunreinigungen kolloider Art mit, die sich in der Mutterlauge befinden.

**Optische Aktivität der Eiweißkörper.** Alle Eiweißkörper zeigen gemeinsam mit ihren Bausteinen, den Aminosäuren, eine optische Aktivität, eine Eigenschaft, die sich zur Kennzeichnung und zur Unterscheidung reiner Eiweißkörper als besonders günstig erwiesen hat. Es ist bemerkenswert, daß alle natürlichen Eiweißkörper stark linksdrehend sind, obgleich sich in vielen Fällen für das Gemisch ihrer Bausteine ein entgegengesetzter Drehungssinn ergibt.

**Denaturierung, Viscosität und Quellung.** Die meisten natürlichen Proteine haben die Eigenschaft zu denaturieren, d. h. durch Erhitzen ihrer Lösungen oder durch andere Prozesse koagulieren sie und verlieren dann ihre ursprünglichen

Eigenschaften entweder dauernd oder aber reversibel, indem sie beim Behandeln mit verdünnter Lauge ihre alten Eigenschaften wieder zurückgewinnen. Man hat den Vorgang der Denaturierung rein kolloidchemisch als Ausflockung der kolloiden Proteinteilchen erklären wollen. In neuester Zeit wird der primäre Vorgang der reversiblen Hitze- und Alkoholkoagulation der Proteine von M. SPIEGEL-ADOLF als eine Dehydratation derselben, evtl. unter Anhydrierung und Ringschlußbildung aufgefaßt, zugleich aber auch die Feststellung gemacht, daß die Erscheinungen der Denaturierung so vielfältig sind, daß sie unmöglich auf ein und der nämlichen strukturellen Veränderung beruhen können. So wird die irreversible Denaturierung, die das Protein bei der Einwirkung kurzwelligen Lichtes erfährt, auf andere chemische Umwandlungen zurückzuführen sein, z. B. auf Desamidierungs- oder Oxydationsprozesse, wie es Versuchsergebnisse von C. NEUBERG, L. PINCUSSEN, D. TH. HARRIS u. a. wahrscheinlich machen. Man wird demnach zweckmäßig schon heute die reversible Koagulation von der irreversiblen Denaturierung als Vorgänge verschiedener Art unterscheiden müssen. Die Koagulation der Proteine beim Erhitzen ihrer Lösungen, die bei einer jeweils charakteristischen Temperatur erfolgt, ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration und der Gegenwart von Elektrolyten. Das Optimum der Koagulierbarkeit entspricht dem isoelektrischen Punkt des Proteins. Denaturierungserscheinungen, Veränderungen der Löslichkeit treten auch in vielen anderen Fällen, so bei der Aufbewahrung in trockener Form, besonders leicht bei Pflanzenglobulinen, oder in Lösung, bei Einwirkung von Fällungsmitteln, wie Alkohol und Äther, ferner beim Trocknen und beim Belichten auf. Die Unterscheidung von Eiweißkörpern allein nach ihrem Löslichkeitsverhalten kann daher leicht zu Täuschungen führen.

Eiweißlösungen haben einen hohen Grad von Viscosität. Die Viscosität hängt von der Wasserstoffionenkonzentration ab; sie ist beim isoelektrischen Punkt am stärksten. Nach Untersuchungen von J. LOEB geht der Veränderung der Löslichkeit von Proteinen durch Zufügung von Salzen, Säuren oder Basen eine Veränderung der Viscosität parallel. Durch alles, was die Löslichkeit der Eiweißkörper vermehrt, wird die Viscosität vermindert und umgekehrt. Das Gegenstück zur Viscosität von Eiweißlösungen ist die Quellung fester Eiweißkörper in Wasser. Sie ist beim isoelektrischen Punkt am geringsten und steigt beim Zusatz von Säuren oder Alkalien, während Neutralsalze entquellend wirken. Viscosität und Quellbarkeit hat man vielfach rein von kolloidchemischen Gesichtspunkten erklären wollen. Die Erscheinung, daß beide Eigenschaften von der Reaktion des Milieus abhängen, führt J. LOEB auf entsprechende Veränderungen der Löslichkeit zurück, die ja für das entionisierte Protein am geringsten ist, während sie nach W. PAULI auf Veränderungen in der Hydratation der kolloiden Proteinteilchen beruht.

**Die Schutzkolloidwirkung von Eiweißstoffen.** Eiweiß ist in besonders hohem Maße befähigt, lyophile Kolloide vor der Ausflockung beispielsweise durch Elektrolyte zu schützen. Diese Wirkung gelösten Proteins beruht, wie J. LOEB gezeigt hat, auf der Bildung fester Eiweißhäutchen an der Oberfläche der zu schützenden Kolloidteilchen. Die Schutzkolloidwirkung ist für die Darstellung kolloider Metall- oder Metalloxydsole von Bedeutung und kann auch zur Kennzeichnung und Unterscheidung der einzelnen Eiweißkörper dienen. F. N. SCHULTZ und R. ZSIGMONDY bezeichnen diejenige Anzahl von Milligramm Kolloid, die eben nicht mehr ausreicht, um 10 cm<sup>3</sup> einer Goldlösung vor der nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> 10proz. Chlornatriumlösung eintretenden Ausflockung zu bewahren, als die „Goldzahl“ des betreffenden Kolloids. Die Eiweißkörper zeigen in ihrer Goldzahl oft große Unterschiede; so können z. B. sehr geringe Verunreinigungen des

Eieralbumins damit schärfer als durch irgendeine andere Methode erkannt werden. Die Schutzkolloidwirkung wird wohl von der Molekulargröße und der Löslichkeit des Proteins abhängen.

### 5. Reaktionen der Eiweißkörper.

Die meisten Reaktionen sind nicht dem Eiweiß als solchem eigentümlich, sie kommen vielmehr den verschiedenen Aminosäuren zu und wurden schon früher beschrieben. Eine Farbreaktion, die sog. *Biuretreaktion*, wird nur von Eiweiß und seinen höheren Spaltstücken gegeben und dient deshalb zur Abgrenzung des Eiweißes gegen seine einfachsten Bausteine, die Aminosäuren. Die Biuretreaktion besteht in dem Auftreten einer blau- bis rotvioletten Färbung beim Vermischen einer stark alkalischen Eiweißlösung mit wenig Kupfersalz, sie beruht auf einer Bindung von Biuret-Kupferoxyd-Alkali. Nach H. SCHIFF müßte die Reaktion allen Körpern, in denen eine Peptidbindung vorliegt, zukommen, nach E. FISCHER und E. ABDERHALDEN (2) existieren indessen Eiweißabbauprodukte von Peptoncharakter, die keine Biuretreaktion geben, so daß der Ausfall der Biuretreaktion nicht in allen Fällen einen sicheren Rückschluß auf die Vollständigkeit der Eiweißhydrolyse erlaubt.

Unter den allgemeinen Reaktionen der Eiweißkörper, die zu ihrem Nachweis dienen, sind eine Reihe von Fällungsreaktionen hervorzuheben, welche, wenn gleich keine von ihnen für Eiweiß allein spezifisch ist, doch insgesamt bei positivem Ausfall das Vorliegen eines Eiweißstoffes erkennen lassen. Im allgemeinen sind die Eiweißkörper nur in Wasser löslich und werden daher durch die meisten anderen Flüssigkeiten gefällt. Am wichtigsten ist die Fällung mit Alkohol. In absolutem Alkohol sind alle Eiweißkörper unlöslich, der Grad der fällenden Verdünnung ist dagegen bei den einzelnen Eiweißkörpern verschieden und dient zu ihrer Charakterisierung. Die eiweißfällende Wirkung einer großen Zahl organischer Verbindungen, Alkohole, Ketone, Urethane, Nitrile hat WARBURG bestimmt.

Mit den Salzen von Schwermetallen bilden die Proteine unlösliche Metallsalzverbindungen. Häufige Anwendung zur Eiweißfällung finden Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Blei-, Zink- und Uransalze. Die entstehenden Fällungen sind in der Regel im Überschuß der Metallsalze, aber auch im Überschuß des Proteins löslich; dabei ist die Anwesenheit von Elektrolyten, wenn auch nur in geringer Menge, notwendig, um die Ausflockung der sonst leicht kolloid in Lösung bleibenden Metallsalzverbindungen des Eiweißes herbeizuführen. Bei diesen Schwermetallfällungen wird es sich in den meisten Fällen nicht um echte Salze des Eiweißes mit den Metallionen handeln, sondern um komplexe Verbindungen, vielleicht entsprechend den PFEIFFERSchen Aminosäuresalzverbindungen.

Als organische Base wird das Eiweiß durch eine Reihe organischer und komplexer anorganischer Säuren, den sog. *Alkaloidreagenzien*, gefällt. Die wichtigsten Reagenzien dieser Art sind Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Jodquecksilber-jodwasserstoffsäure, ferner Gerbsäure, Pikrinsäure, Trichloressigsäure. Die Fällbarkeit durch diese Stoffe ist je nach der Basizität der vorliegenden Proteine abhängig von der Acidität der Lösung, nur bei den stark basischen Protaminen und Histonen tritt die Fällung auch bei neutraler Reaktion ein, während die übrigen Proteine zur Salzbildung einen Überschuß an Säure erfordern. Bei manchen dieser Fällungen ist es wiederum besonders wichtig, die optimalen Bedingungen, die zwischen dem Eiweiß und dem Fällungsmittel bestehen, einzuhalten. Nur dann kommt es bei einem ganz bestimmten Mengenverhältnis zur quantitativen Ausfällung des Eiweißes. Eine Fällung anderer Art ist die mit starker Salpetersäure, die oft als klinische Eiweißprobe angewandt wird.

Eine Ausflockung mit Eiweiß ist in manchen Fällen mit entgegengesetzt geladenen anderen Kolloiden zu beobachten. So ist eine solche typische Reaktion zwischen zwei Kolloiden die Fällung von Eiweiß aus seinen Lösungen mit Mastix. Mastix bildet in 30proz. Alkohol eine kolloidale Lösung, die durch geringe Spuren von Elektrolyten ausgeflockt wird; vorhandenes Eiweiß wird dabei mitgefällt. Ähnlich verhält sich nach L. MICHAELIS und P. RONA Kaolin.

### 6. Neuere Anschauungen über Eiweißstruktur.

Der strukturelle Aufbau des Eiweißmoleküls kann heute noch nicht als geklärt gelten. Zwar haben es die Arbeiten EMIL FISCHERS wahrscheinlich gemacht, daß die säureamidhaltige Verknüpfung der Aminosäuren, die sog. Peptidbindung, als die charakteristische Eiweißbindung anzusehen ist, sie ist die einzige Bindungsart, deren Nachweis bis jetzt mit Sicherheit gelungen ist. In vielen Fällen hat man Dipeptide, Tri- und Tetrapeptide als Produkte der unvollständigen Hydrolyse von Eiweißkörpern isoliert, und zwar auch unter Bedingungen, unter denen ihre sekundäre Bildung mit Sicherheit auszuschließen ist, denn auch bei der enzymatischen Eiweißspaltung gelangt man zu solchen Produkten. Die bedeutsamste Stütze für die Annahme einer wesentlichen Beteiligung von Peptidverbindungen am Aufbau des Eiweißmoleküls war die Spaltbarkeit der synthetisch bereiteten Peptide durch proteolytische Enzyme. Die Vorstellung EMIL FISCHERS von der besonderen Bedeutung der Peptidbindung für die Eiweißstruktur gewinnt auch nach den neueren Erfahrungen der enzymatischen Hydrolyse von Proteinen an Sicherheit, zumal sich dadurch die ungeheure Mannigfaltigkeit der physiologischen und chemischen Eigenschaften dieser komplizierten Naturstoffe bis zu einem gewissen Grad erklären läßt.

Man hat indes in neuerer Zeit immer wieder andere Strukturmöglichkeiten für das Proteinmolekül diskutiert, so eine ebenfalls durch E. FISCHER in Betracht gezogene esterartige Verbindung der OH-Gruppen von Oxyaminosäuren, z. B. von Serin, mit den Carboxylen anderer Aminosäuren. Die fraktionierte enzymatische Hydrolyse hat im Falle der Protamine und Histone, die in einem vorausgehenden Kapitel beschrieben wurden, für das Vorkommen solcher Esterbindungen aber keinen Anhaltspunkt gegeben. Ein Überwiegen freigelegter saurer Gruppen über die basischen bei der Proteolyse, welches der Aufspaltung von Esterbindungen entsprechen würde, ist nicht beobachtet worden. Für die Auflösung solcher esterartiger Verknüpfungen wäre die Einwirkung spezifischer, noch nicht bekannter proteolytischer Enzyme zu fordern. Die Bindung der Phosphorsäure in den Phosphorproteinen ist dagegen nach CL. RIMINGTON eine esterartige. Die Abspaltung von freier, nicht an organische Bestandteile gebundener Phosphorsäure erfolgt durch keines der untersuchten proteolytischen Enzyme, wie Pepsin oder Trypsin. Ihre Einwirkung läßt vielmehr die Phosphorsäure in organischer Bindung zurück, die erst unter der Wirkung von esterspaltenden Enzymen gelöst wird.

Die Ansicht, daß in den Eiweißkörpern cyclischen Strukturen eine weitgehende Bedeutung zukommt, wurde in neuerer Zeit vielfach vertreten. So wurde von P. KARRER und Mitarbeitern das Vorkommen von *Pyrazinringen*, von M. BERGMANN auf Grund interessanter Modellversuche das Vorkommen von *Oxazolinringen* diskutiert. Positive Anhaltspunkte für die Gegenwart solcher Komplexe im Eiweiß liegen indes nicht vor.

Eigenartige Ergebnisse, welche N. TROENSEGAARD bei der Acetylierung und Hydrierung von Eiweißkörpern erhalten hat, führten diesen Forscher zu der Ansicht, daß im Eiweißmolekül *vorwiegend pyrrolartige Bausteine* vorliegen. Nach N. TROENSEGAARD verdanken die nach dem üblichen Verfahren des hydrolytischen



Eiweißabbaues erhaltenen Bausteine — die Aminosäuren — ihre Entstehung einer sekundären Umlagerung. Um eine hydrolytische Aufspaltung der Pyrrolkerne zu vermeiden, wurde der Abbau der untersuchten Eiweißkörper unter Ausschluß von Wasser vorgenommen, und zwar durch Acetylierung mittels Acetylchlorid in Essigsäureanhydrid und Hydrierung der erhaltenen Acetylproteine mit Natrium und Amylalkohol. Dabei gelangt man zu einem Gemisch von Spaltprodukten mit überwiegend basischem, heterocyclischem Charakter, deren chemische Identifizierung indessen bis jetzt nur sehr unvollständig erreicht worden ist. Gegen die Pyrroltheorie läßt sich einwenden, daß zunächst nicht bewiesen ist, ob die nach TROENSEGAARD erhaltene Menge von Pyrrolverbindungen die aus dem Gehalt an pyrrolhaltigen Aminosäuren errechnete übersteigt. Der leichte Übergang von Oxaminsäurederivaten bei der Einwirkung von Säurechloriden in stickstoffhaltige Ringsysteme, den M. BERGMANN beschreibt, macht außerdem sekundäre Umlagerungen bei der Abbaumethode TROENSEGAARDS sehr wahrscheinlich. Vor allem aber wird man gegen diese Theorie den Einspruch erheben müssen, daß sie die spezifische Einstellung der am Eiweißabbau beteiligten Fermente zur Hydrolyse von Peptiden vollkommen unberücksichtigt läßt. Ferner ist nichts über das Verhalten von Strukturen gegenüber Fermenten bekannt, wie sie TROENSEGAARD postuliert.

Die neuartige Vorstellung steht im Gegensatz zu den Befunden EMIL FISCHERS über die intermediäre Bildung von Peptiden bei der Eiweißhydrolyse, die nach der Theorie von N. TROENSEGAARD nicht möglich ist. Die Peptidtheorie ist experimentell viel weitgehender gesichert als die neuen Anschauungen TROENSEGAARDS.

Das Vorkommen eines anderen heterocyclischen Ringsystems im Eiweißmolekül ist in letzter Zeit vielfach diskutiert worden. Es ist möglich, die Hydrolyse von Eiweißkörpern so zu leiten, daß man vorwiegend zu cyclischen Derivaten der Aminosäuren, zu den sog. *Dioxopiperazinen* gelangt. Durch Hydrolyse mit stark verdünnten Säuren, sei es mit Mineralsäuren, sei es mit Ameisensäure oder auch Kohlensäure, und bei Temperaturen von etwa 200° und unter Druck, ist es W. S. SSADIKOW und N. D. ZELINSKY gelungen, aus verschiedenen Proteinen zu Hydrolysaten von vorwiegend dioxopiperazinartiger Zusammensetzung zu gelangen. Die Schlußfolgerung schien diesen Forschern berechtigt, daß Ringstrukturen vom Dioxopiperazintypus im Eiweißmolekül vorliegen. Untersuchungen von P. BRIGL und E. ABDERHALDEN und E. KOMM zeigten aber, daß eine überaus leichte sekundäre Bildung von Dioxopiperazinen möglich ist, indem unter den angewandten Bedingungen der Hydrolyse Dipeptide zu einem großen Teil unter Ringschluß in Dioxopiperazine überzugehen vermögen. Die Auffindung größerer Anhydridmengen in den Versuchen von SSADIKOW und ZELINSKY ist demnach auf eine sekundäre Anhydrierung intermediär gebildeter Dipeptide zurückzuführen; sie erlaubt keine Aussage über ihre Beteiligung am Aufbau der untersuchten Proteine.

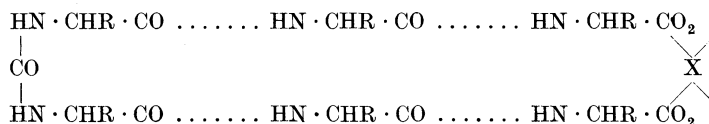
Den Nachweis von Aminosäureanhydriden im Eiweißmolekül versuchten ferner E. ABDERHALDEN und Mitarbeiter mittels spezifischer Farbreaktionen, unter welchen vor allem die Reaktion mit Pikrinsäure in alkalischer Lösung zu erwähnen ist. Die Dioxopiperazine geben dabei eine dunkelbraune Färbung, während Aminosäuren und Peptide keinen derartigen Farbumschlag hervorrufen. Bei Eiweißkörpern ist nun der Ausfall dieser Reaktion ebenfalls positiv. Da die Reaktion aber nicht streng spezifisch ist, denn nach M. BERGMANN zeigen auch andere Aminosäurederivate, so die Oxazoline aus den Oxyaminosäuren, einen positiven Ausfall der Reaktion, ist auch hier keine sichere Aussage über das Vorkommen von Dioxopiperazinen möglich.

Auch die schon erwähnten Versuche von ST. GOLDSCHMIDT, die Einwirkung von Hypobromit auf Proteine zur Entscheidung über die Beteiligung von Anhydridkomplexen im Eiweiß heranzuziehen, sind nicht eindeutig. Zwar ergeben sich hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit mit Hypobromit und hinsichtlich des Reaktionsverlaufes charakteristische Unterschiede zwischen den Peptiden und den Dioxopiperazinen; während in den ersteren nur die freien Aminogruppen reagieren, die Peptidverbindungen selbst nicht angegriffen werden, erleiden die Dioxopiperazine einen weitergehenden Zerfall, der in einem viel erheblicheren Verbrauch an Brom zum Ausdruck kommt. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen bei der Einwirkung des Hypobromits auf natürliches Eiweiß haben ST. GOLDSCHMIDT und K. MARTIN demnach gefolgert, daß im Eiweiß noch andere als polypeptidartige Verknüpfungen, wie es scheint, Dioxopiperazine, vorkommen. Indessen hat P. BRIGL weiterhin gezeigt, daß der Bromverbrauch der Proteine bei der Reaktion mit Hypobromit nicht im Sinne des Vorkommens von Dioxopiperazinen oder anderen Ringsystemen im Eiweiß gedeutet zu werden braucht. Für den Umfang der Reaktion mit Hypobromit sind nämlich in den Proteinen neben den freien Aminogruppen die freien Guanidinogruppen des Arginins, deren Reaktionsfähigkeit man nicht beachtet hat, maßgebend.

Auf Grund aller dieser Ergebnisse wird man bei der Beurteilung der Frage, ob im Eiweißmolekül Aminosäureanhydride einen wesentlichen Bestandteil bedeuten, große Vorsicht walten lassen müssen und dabei besonders dem Umstand Rechnung tragen, daß es bisher nach den Untersuchungen von WALDSCHMIDT-LEITZ und Mitarbeitern nicht gelungen ist, eine Aufspaltung solcher Dioxopiperazine durch proteolytische Enzyme unter physiologischen Bedingungen zu beobachten. „*Den Nachweis der enzymatischen Zerlegbarkeit, der schon für die Sicherung der strukturellen Anschauungen EMIL FISCHERS über die säureamidartige Verknüpfung der Aminosäuren von entscheidender Bedeutung gewesen ist, wird man auch in diesem Falle zu fordern haben.*“ Dies gilt auch für die von mehreren Forschern angeregte Auffassung, es sei das Eiweiß eine Zusammenfassung mittels Nebenvalenzen assoziierter niedermolekularer Anhydridbausteine oder anderer relativ kleiner Individualgruppen. Aus dieser Anschauung würde nach E. ABDERHALDEN (1) folgen, daß dann die Wirkungsweise eines Teils der proteolytischen Enzyme in einer Desaggregation der assoziierten Komplexe bestehen müßte. Aber das tiefere Eindringen in die Kenntnis der Wirkungsweise der proteolytischen Enzyme in der Folgezeit gab keinen Anhalt für die Annahme desaggregierender Enzyme. Im Gegenteil hat sich, wie bereits ausführlich gezeigt wurde, der Nachweis führen lassen, daß alle proteolytischen Enzyme auf die Spaltung von CO—NH-Bindungen und nur auf diese eingestellt sind. Dies gilt auch für das Pepsin, das man in erster Linie für eine desaggregierende Wirkung verantwortlich machen wollte.

Auf die Möglichkeit des Vorkommens sauerstoffhaltiger, nicht peptidartiger Bindungen im Eiweiß haben in neuerer Zeit P. BRIGL und R. HELD aufmerksam gemacht. Die Grundlage ihrer Untersuchungen bildet die Beobachtung, daß man bei fast allen Eiweißstoffen, von den basenreichen Protaminen und Histonen abgesehen, einen, die Berechnung überschreitenden Gehalt an Sauerstoff findet; so ist das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff im Albumin der Milch 1,28 : 1 gegenüber dem aus der Analyse der Bausteine bei rein peptidartiger Verknüpfung errechneten von 1,15. Zur Deutung dieser Abweichung, für welche weder die zweiten Carboxyle der Dicarbonsäuren, noch ein der analytischen Bestimmung bisher entgangener Mehrgehalt an Oxyaminosäuren verantwortlich sein dürfte, diskutiert P. BRIGL die Vorstellung, daß in den Proteinen eine Reihe von Peptidketten durch sauerstoffhaltige Reste miteinander verknüpft vorliegen, z. B. durch

eine harnstoffhaltige Verkettung der freien Aminogruppen mittels Kohlensäure und durch eine esterartige Bindung der freien Carboxyle mittels mehrwertiger Alkohole nach dem nachfolgend wiedergegebenen Schema:



Es ist zwar nicht gelungen, diese Vorstellung durch enzymatische Spaltbarkeit von Harnstoffderivaten der Peptide zu stützen, immerhin findet sie in der spezifischen Spaltbarkeit von N-acylierten Peptiden durch Carboxypolypeptidase eine gewisse Stütze. Z. STARY hat indessen darauf hingewiesen, daß der hohe Gehalt an Sauerstoff in den Proteinen sehr leicht von innig anhaftendem bzw. chemisch gebundenem Wasser herrühren könnte. Er fand, daß einesteils im nativen Protein der Sauerstoff gegenüber dem aus der Summe der bekannten Aminosäurereste berechneten bedeutend vermehrt ist, daß andererseits im Hydrolysat dieser Sauerstoffüberschuß vollkommen verschwindet. Da bei der Hydrolyse keine Kohlensäure aufgefunden wird, so spricht genannter Forscher die Vermutung aus, daß der Sauerstoffüberschuß von chemisch gebundenem Wasser herrühren könnte.

Alle Feststellungen, die sich besonders aus dem enzymatischen Abbau von Proteinen ergaben, lassen insgesamt die überragende Bedeutung gewöhnlicher Peptidbindungen für die Struktur der Proteine erkennen. Daß darüber hinaus weitere Strukturelemente am Aufbau der Proteine beteiligt sind, kann nach den bisherigen Erfahrungen nicht ausgeschlossen werden. Bei der strukturellen Betrachtung der Eiweißkörper darf auch nicht der Hinweis auf neuere Anschauungen über den Aufbau hochmolekularer Körper unterbleiben, die sich teils aus röntgenographischen Untersuchungen, teils aus Modellversuchen ergeben haben. Aus den von gewöhnlichen organischen Verbindungen bekannter Struktur abweichenden Eigenschaften der hochmolekularen Naturstoffe ergab sich das Bedürfnis, das Wesen dieser für die Technik wie für die Physiologie so wichtigen Körper kennenzulernen. Es ist vor allem die Frage diskutiert worden, ob der Aufbau der hochmolekularen Stoffe von den nämlichen strukturellen Gesetzmäßigkeiten beherrscht wird, wie der der krystallisierten, niedermolekularen Verbindungen oder ob z. B. ein solches großes Eiweißmolekül nur ein loses, mehr zufälliges Zusammenhängen von kleineren Hauptvalenzgruppen darstellt. Der Kampf der Meinungen darüber ist auch heute noch nicht abgeschlossen. Die Anschauung über den Aufbau von hochmolekularen Naturstoffen, die sich besonders nach Arbeiten von K. H. MEYER, ferner nach R. O. HERZOG, J. R. KATZ u. a. herausgebildet hat, entspricht etwa folgendem: Lange Ketten aus miteinander chemisch verknüpften Bausteinen, z. B. Aminosäuren sind durch Aneinanderlagerung zu einem Bündel, zu einem sog. Micell vereinigt. Solche Ketten können nach K. H. MEYER aus 80—150 Aminosäureresten bestehen, also schon ein verhältnismäßig großes Molekül darstellen. Man braucht sich diese aber durchaus nicht steif gestreckt vorzustellen, sondern darf annehmen, daß sie infolge der freien Drehbarkeit der Valenzen ihre Form wechseln können, etwa wie ein feines biegsames Fädchen. Diese Polypeptidketten mit den Aminosäureresten als Glieder sind ihrer Länge nach miteinander durch seitlich wirkende Nebervalenzkräfte — von der Natur der VAN DER WAALSchen Kräfte in Gasen — zu einem Gebilde verbunden, das, wie aus röntgenographischen Untersuchungen hervorgeht, bis zu einem gewissen Grad krystalline Struktur zeigen kann. Nach dieser Vorstellung sind die Micelle keine einheitlichen Körper im Sinne der Strukturchemie,

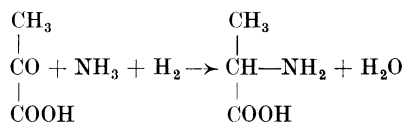
wenn auch die bindenden Kräfte rein chemischer Natur sind, sondern je nach dem physikalischen Zustande willkürliche Zusammenfassungen von Hauptvalenzketten.

Aus der Micellstruktur der Eiweißkörper wie auch anderer hochmolekularer Stoffe, beispielsweise Cellulose oder Kautschuk, erklären sich einige auffallende Eigenschaften, wie die manchmal äußerst große Reißfestigkeit und die auffallende Kontraktilität. Die Quellung von solchen Stoffen ist ferner auf die molekularen Anziehungskräfte des Kolloids zu dem Quellungsmittel zurückzuführen. Eine feste Gallerte ist z. B. nach dieser Anschauung als Micellgebilde aufzufassen, bei dem das Lösungsmittel entweder schwammartig aufgesogen in dem Micell oder orientiert und verfestigt um dasselbe herumgelagert zu denken ist. Quellung geht durch fortschreitende Solvation in Lösung über. Die Hauptvalenzketten bleiben bei Quellung und Lösung erhalten, während das Gefüge des Micells weitgehende Änderungen erfährt.

Wie man sieht, wird gerade das physikalische Verhalten der hochmolekularen Körper durch diese neue Vorstellung über ihre Struktur im allgemeinen recht gut erklärt. Auch die bis jetzt bekannten chemischen Tatsachen widersprechen ihnen nicht. So wenig die Micelltheorie den bisherigen chemischen Anschauungen entsprechen mag, so gibt es doch Verbindungen in der organischen Chemie, die als Übergänge zu den Micellen gedeutet werden können; sehr viele organische Verbindungen vermögen mit anderen organischen Körpern zu Molekülverbindungen zusammenzutreten, die durch Kräfte von der Natur VAN DER WAALScher Kräfte zusammengehalten werden. Hierher gehören beispielsweise Kohlenwasserstoffpikrate, Chinhydrone, Verbindungen mit Krystallalkohol usw., wie sie P. PFEIFFER beschreibt.

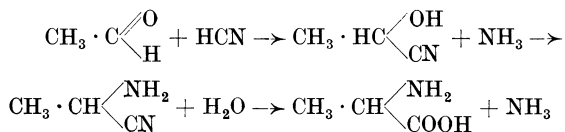
### 7. Grundzüge des pflanzlichen Eiweißstoffwechsels.

Es ist anzunehmen, daß die Bildung der Eiweißkörper in der Pflanze über die Stufe der Aminosäuren, ähnlich wie der Abbau, mit Hilfe proteolytischer Enzyme erfolgt. Eindeutige Befunde über die Synthese von Proteinen durch Enzyme besitzen wir indessen nicht. Auch die Wege, die die Pflanze einschlägt, um die Aminosäuren aus ihren Elementen aufzubauen, liegen für uns im Dunkeln. Daß die Aufnahme des Stickstoffs in Form gebundenen anorganischen Stickstoffs vor sich geht, wurde schon in einem früheren Kapitel ausgeführt. Ähnlich ist es mit dem Element Schwefel und dem für die Phosphorproteine nötigen Phosphor. Das zur Aminosäuresynthese erforderliche Kohlenstoffgerüst kann die Pflanzenzelle entweder durch einen Abbau von Kohlenhydraten oder durch einen unmittelbaren Assimilationsprozeß aus den Grundstoffen gewinnen. Theorien über die Aminosäuresynthese im Pflanzenorganismus wurden von verschiedenen Seiten aufgestellt. So ist es nach G. KLEIN nicht unwahrscheinlich, daß der Aufbau der Aminosäuren über Ketosäuren vor sich geht, entsprechend dem Aminosäureabbau im tierischen Organismus. Die Brenztraubensäure, als wichtiges Zwischenglied des Kohlenhydratstoffwechsels bekannt, wird demnach mit Ammoniak als Stickstoffquelle in Alanin übergehen, wie es folgendes Schema zeigt:

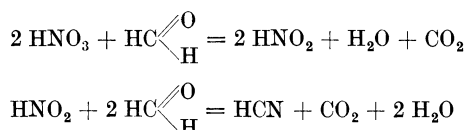


Es ist bereits darauf hingewiesen worden, wie viele Aminosäuren in naher Beziehung zu dem Alanin stehen; das weist möglicherweise auf einen genetischen Zusammenhang hin.

Ferner ist von M. TREUB daran gedacht worden, daß die Überführung von Aldehyden in Aminosäuren im Pflanzenorganismus nach der Art der STRECKERschen Cyanhydrinsynthese erfolgen könnte. Das folgende Formelschema gibt die Bildung von Alanin aus Acetaldehyd, Blausäure und Ammoniak wieder.



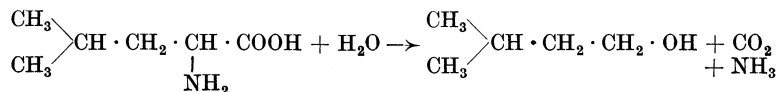
Nach dieser Hypothese der Bildung von Aminosäuren in der Pflanze ist Blausäure an der Reaktion beteiligt. In der Tat hat man in vielen Pflanzen diese Verbindung in Form von Glykosiden, z. B. von Amygdalin, aufgefunden. Die Bildung von Blausäure sollte nach der Theorie von BACH durch eine Reaktion von Formaldehyd mit dem Nitratstickstoff nach folgendem Schema vor sich gehen:



Alle diese Bildungen von Aminosäuren sind indessen rein hypothetischer Natur.

Die Pflanzenzelle vermag ähnlich wie die tierische die Eiweißkörper über zahlreiche Zwischenstufen mit Hilfe enzymatischer Katalysatoren zu den Aminosäuren abzubauen. Aus den Aminosäuren kann dann die einzelne Zelle von neuem Eiweiß synthetisieren. Besonders lebhaft ist der Abbau von den Reserveeiweißstoffen bei der Keimung von Samen. Es lassen sich dabei alle möglichen Abbaustufen nachweisen. Man findet Peptone und Aminosäuren. Eine Anhäufung dieser Produkte findet aber nicht statt. Die gebildeten Abbauprodukte werden fortgeführt und dienen den neugebildeten Zellen zur Synthese von Eiweiß. Andererseits knüpfen sich an diese Abbaustufen Umbildungen und Synthesen anderer Art, die wir bei der Besprechung der zahlreichen stickstoffhaltigen Stoffe der Pflanze kennenlernen werden.

Mit der Bildung von Aminosäuren ist indessen der intracelluläre Abbau der Proteine noch nicht beendet, da alle Pflanzen, auch die höheren, über desaminierende Enzyme verfügen, die zur Zerlegung der Aminosäuren in Oxysäuren und Ammoniak befähigt sind. Als Beispiel einer solchen Desaminierung soll die Bildung der Amylalkohole, der sog. Fuselöle, aus Leucin bzw. Isoleucin in der Hefe erwähnt werden. Folgendes Schema veranschaulicht diesen Vorgang:



Ähnlich kann sich der Übergang in Fettsäuren vollziehen; auf den Zusammenhang mit dem Fettstoffwechsel wie auch mit dem Kohlenhydratstoffwechsel kann jedoch hier nicht näher eingegangen werden. Sodann verfügen viele Pflanzen, auch höhere wie die Leguminosen, in ihren an Reserveeiweißstoffen reichen Samen über ein spezifisch auf Desaminierung von Harnstoff eingestelltes Enzym, die *Urease*, die dessen Zerlegung in Ammoniak und Kohlensäure bewirkt. Die große Verbreitung dieses Enzyms läßt darauf schließen, daß der Harnstoff ein häufiges Stoffwechselprodukt darstellt, wenn er auch dem Nachweis entgeht, weil er sofort weitergespalten wird.

Die Analogie mit den Stoffwechselfvorgängen im tierischen Organismus wird durch eine wichtige Tatsache unterbrochen. Während das bei der Desaminierung der Aminosäuren gebildete Ammoniak den tierischen Organismus als Harnstoff verläßt, ist der Stickstoffhaushalt der Pflanze viel sparsamer: das abgespaltene Ammoniak wird in Form von Säureamid, vor allem von Asparagin, aufgespeichert, sofern es nicht unmittelbar wiederum zur Eiweißsynthese Verwendung findet. Nach den Beobachtungen von E. SCHULZE kommt es vor allem beim Wachstum der Pflanzen unter Lichtausschluß, bei welchem die Eiweißsynthese infolge Kohlenhydratmangels unterbleibt, zur Speicherung sehr großer Mengen von Asparagin.

### Spezieller Teil.

Bei der Besprechung der allgemeinen Eigenschaften der Proteine war es nicht immer möglich, sich auf die Eiweißkörper der Pflanze zu beschränken. Es liegt in der Natur der Sache, daß die tierischen Vertreter dieser Körperklasse von der Forschung zuerst aufgegriffen und am eingehendsten untersucht worden sind. In der folgenden speziellen Besprechung der einzelnen Eiweißarten sollen indessen nur die der pflanzlichen Organismen behandelt werden. So darf die Beschreibung der Histone und Protamine, die nur aus dem Tierreich bekannt sind, ebenso wegfallen, wie die der großen Gruppe der Skleroproteine, der tierischen Gerüststoffe. Die Besprechung wird sich einerseits auf die großen Klassen der *Albumine*, *Globuline* und der *alkohollöslichen Proteine* aus Getreide, welche die wichtigsten nativen, koagulierbaren Eiweißstoffe darstellen, ferner auf die zusammengesetzten *Proteine* beschränken.

#### 1. Albumine.

Die Albumine sind koagulierbare Eiweißkörper, die in salzfreiem Wasser löslich sind. Sie kommen überwiegend in tierischen Geweben und Sekreten vor, ihr Vorkommen im Pflanzenreich, vor allem vergesellschaftet mit Globulinen, ist aber sichergestellt, wenngleich pflanzliche Albumine wenig studiert worden sind. Der isoelektrische Punkt der Albumine liegt bei  $p_H = 4,7$ , die sauren Eigenschaften überwiegen also. Von den Globulinen unterscheiden sie sich vor allem durch ihre Löslichkeit in salzfreiem, neutralem Wasser, wie auch durch ihre schwerere Aussalzbarekeit, obschon diese Eigenschaft für die pflanzlichen Albumine nicht so charakteristisch ist wie für die tierischen Vertreter dieser Klasse. Für Ammonsulfat liegen ihre Fällungsgrenzen meist über der Halbsättigung ihrer Lösungen. Aus ihrer schweren Aussalzbarekeit, wie aus ihrer Fähigkeit, durch dünne Ultrafilter hindurchzugehen, dürfte zu schließen sein, daß ihnen unter den nativen Proteinen die geringste Molekulargröße zukommt. Ihre Neigung zur Denaturierung ist bei ihnen dementsprechend weniger ausgeprägt; sie können z. B. in ungelöstem Zustand verharren, ohne schnell unlöslich zu werden. Die tierischen Albumine, wie Eier- und Serumalbumin, sind in kristallisiertem Zustand erhalten worden.

Von den pflanzlichen Albuminen ist nur das *Leukosin* der Getreidesamen eingehend von T. B. OSBORNE studiert worden. Der von OSBORNE als Leukosin bezeichnete albuminartige Eiweißstoff bildet etwa 0,4% des Weizenkornes, aber 10% des Embryos. Er kommt in allen untersuchten Getreidearten vor, so neben dem Weizen auch im Roggen und in der Gerste. Er koaguliert schon bei etwa 52°, im Gegensatz zu den begleitenden Globulinen, und ist durch Sättigung mit Magnesiumsulfat oder Kochsalz aus der wäßrigen Lösung fällbar. Die Analyse des Weizenleukosins ergab 53,0% C, 6,83% H, 16,93% N, 1,30% S. Die Spaltungsprodukte sind nur für das Leukosin des Weizens bestimmt. Charakteristisch ist das Vorkommen großer Mengen Leucins.

Tabelle 8. Bausteinanalyse vom Leukosin des Weizens.

Aminosäuren	%	Aminosäuren	%
Glykokoll . . . . .	0,94	Phenylalanin . . . . .	3,83
Alanin . . . . .	4,45	Tyrosin . . . . .	3,34
Valin . . . . .	0,18	Tryptophan . . . . .	+
Leucin . . . . .	11,34	Histidin . . . . .	2,38
Asparaginsäure . . . . .	3,35	Arginin . . . . .	5,9
Glutaminsäure . . . . .	6,7	Lysin . . . . .	2,7
Prolin . . . . .	3,2	Ammoniak . . . . .	1,4

Auch aus Leguminosensamen, wie Erbse, Linse, Wicke und anderen, wurde von OSBORNE ein albuminartiger Körper, das *Legumelin*, isoliert. Seine Menge beträgt bis 1,5%. Die Hydrolyse liefert hier mehr Glutaminsäure als Leucin. Im Ricinussamen findet sich ferner nach OSBORNE das albuminartige *Ricin*, gleichfalls in einer Menge von 1,5% des entfetteten Materials; es wird durch Ammonsulfat gefällt und koaguliert bei 60—70°. Ricin ist stark toxisch; seine Proteinnatur wurde von JAKOBY in Zweifel gezogen, doch ist es in sorgfältigen präparativen Arbeiten von OSBORNE und seinen Mitarbeitern nicht gelungen, die giftige Eigenschaft des Ricins von seiner Albuminnatur zu trennen.

## 2. Globuline.

Die Pflanzenglobuline sind die Eiweißkörper, die als Reservestoffe für den wachsenden Embryo in vielen Samen enthalten sind. Schon J. LIEBIG gibt eine Beschreibung dieser wichtigen, leicht zugänglichen Proteine. Später wurden sie von H. RITTHAUSEN eingehend studiert, der auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse eine große Zahl von Eiweißstoffen aus Getreide- und Ölsamen darstellte und analysierte. Die entscheidenden Aufklärungen über die Verfahren zu ihrer Reindarstellung, über ihre Einheitlichkeit und ihre Zusammensetzung verdanken wir T. B. OSBORNE und seinen Mitarbeitern, die die Pflanzenglobuline zu den bestbekanntesten Proteinen gemacht haben.

Die Globuline teilen mit den Albuminen ihre Koagulierbarkeit, indessen tritt bei den pflanzlichen Globulinen im Gegensatz zu den tierischen die Koagulierbarkeit nur schwer ein und wird nur bei Gegenwart größerer Säuremengen vollständig. Die Globuline unterscheiden sich von den Albuminen vor allem durch ihre Unlöslichkeit in reinem Wasser. Charakteristisch für sie ist ihre Löslichkeit in Neutralsalzlösungen, z. B. Natriumchlorid bestimmter Konzentration, die, wie bereits erwähnt, auf die Bildung von leichter löslichen Molekülverbindungen der Globuline mit dem Salz im Sinne der von P. PFEIFFER beschriebenen Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren zurückzuführen sein wird. Diese Verbindungen sind hydrolysierbar, daher werden Globuline aus salzhaltigen Lösungen durch bloßes Verdünnen oder durch Dialyse wieder gefällt, ein Verfahren, das zu ihrer Abscheidung und Reinigung dienen kann. Als amphotere Elektrolyte werden Globuline ferner abseits ihres isoelektrischen Punktes von Säuren oder Laugen als Salze gelöst. Die vollständige Abscheidung eines Globulins wird daher erreicht durch Verdünnung mit Wasser und gleichzeitiger Einstellung der isoelektrischen Reaktion, die für die meisten Globuline im schwach sauren Gebiet liegt.

Auch durch ihre Aussalzbareit, z. B. durch Ammonsulfat, sind die Globuline von den Albuminen unterschieden. Sie werden gewöhnlich schon bei Halbsättigung mit diesem Salze ausgesalzen. Die Pflanzenglobuline zeigen aber sowohl in ihrer Aussalzbareit als auch in ihrem Löslichkeitsverhalten gegenüber verdünnten Salzlösungen nicht immer Übereinstimmung. Während ein Teil von

ihnen in ganz verdünnten Salzlösungen noch recht gut löslich ist, fallen andere schon aus, wenn der Gehalt an Kochsalz auf 2—3% herabgeht.

Die Pflanzenglobuline werden in neutralen Flüssigkeiten wie auch in getrocknetem Zustand sehr leicht unlöslich, d. h. sie denaturieren. Bemerkenswert ist ihre ausgesprochene Neigung zur Krystallisation, nicht nur in Form von Salzen, sondern auch als freie Proteine; für ihre Reinigung hat sich diese Eigenschaft als besonders wertvoll erwiesen. Da ihre Lösungen erwärmt werden dürfen und warme Lösungen oft mehr Globulin lösen als kalte, lassen sich die Pflanzenglobuline manchmal richtig umkrystallisieren und bieten somit unter allen Eiweißkörpern die größte Gewähr der Reinheit. Von großem biologischen Interesse ist das Ergebnis der systematischen Arbeiten T. B. OSBORNE'S, daß die morphologischen Beziehungen der einzelnen Pflanzen auch in der Zusammensetzung und den Eigenschaften ihrer Reserveeiweißstoffe wiederkehren; verwandte Pflanzenarten zeigen danach keine oder nur geringfügige, systematisch sich ferner stehende Pflanzen dagegen erhebliche Unterschiede in der Natur der Samenproteine, eine Feststellung, der auch nach H. G. WELLS und T. B. OSBORNE die Ergebnisse der serologischen Prüfung der einzelnen Proteine entsprechen.

*Globuline aus Ölsamen.* In den ölhaltigen Samen bilden die Globuline neben den Fetten die hauptsächlichsten Reservestoffe. Kohlenhydrate sind in diesen Samen nur wenige enthalten. Die Verhältnisse zur Reindarstellung der Globuline liegen hier besonders günstig, weil diese Samen meist nur ein einziges Globulin enthalten, selten daneben kleinere Mengen von anderen Globulinen oder von Albuminen, so in den Samen von Ricinus das Ricin.

Der bekannteste Vertreter dieser Klasse von Eiweißkörpern ist das *Edestin* aus Hanfsamen; dargestellt und analysiert sind ferner die Globuline aus Ricinus-, Kürbis-, Baumwoll-, Sonnenblumensamen, Kiefer, Cocos- und Erdnuß; ferner das sog. *Excelsin* aus Paranaß, *Amandin* aus Mandel und *Corylin* aus Haselnuß. Die meisten der aufgezählten Globuline sind in krystallisierter Form bekannt; in manchen Fällen, so in der Paranaß, kommt das Globulin *Excelsin* schon in seiner natürlichen Form krystallisiert vor.

Am Beispiel des Edestins soll die allgemeingültige Darstellungsweise dieser Gruppe von Pflanzenglobulinen, wie sie T. B. OSBORNE gibt, geschildert werden: Man extrahiert den fein gemahlenden und mit Petroläther oder durch Auspressen entölteten Samen mit etwa der dreifachen Menge 10proz. Kochsalzlösung, die man zur Vermeidung des Auftretens saurer Reaktion mit etwas Barytlösung versetzt, und klärt den durch Filtration und Auspressen des Filtrerrückstandes gewonnenen Auszug mittels Absaugens durch eine dicke Schicht von Papierbrei. Dann wird das Globulin aus der Kochsalzlösung durch Dialyse gegen fließendes destilliertes Wasser oder durch Verdünnen, zweckmäßig mit warmem Wasser, zu einer Salzkonzentration von etwa 3% in krystallisiertem Zustand abgeschieden. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das Protein aus einer etwa auf 50° erwärmten Kochsalzlösung bei einem Salzgehalt von 2—3% um und befreit es durch Waschen mit verdünntem Alkohol, sodann mit absolutem Alkohol und mit Äther von Kochsalz und Wasser.

Alle Globuline dieser Gruppe zeichnen sich durch den verhältnismäßig hohen Stickstoffgehalt von 16—19% aus. Die Elementaranalyse von Edestin ergibt beispielsweise 51,3% C, 6,85% H, 18,8% N und 0,88% S. Der hohe Stickstoffgehalt wird durch ihren bedeutenden Gehalt an Hexonbasen, vor allem an Arginin, bedingt. Auch ihr beträchtlicher Gehalt an Glutaminsäure, der sie von tierischen Globulinen unterscheidet, ist hervorzuheben. Aus dem geringen Gehalt an Ammoniak unter den Hydrolysenprodukten und aus dem meist schwach sauren Charakter der Globuline ist zu schließen, daß die Glutamin-



säure in diesen Proteinen im wesentlichen nicht als Amid, sondern als solche vorliegt.

Die Analysen der hydrolytischen Spaltprodukte der besonders gut untersuchten Globuline sind in nachstehender Tabelle 9 zusammengefaßt; sie entstammen den Untersuchungen von T. B. OSBORNE.

Tabelle 9. Bausteinanalyse von Ölsamenglobulinen.  
(Angaben bedeuten g Aminosäuren in 100 g Protein.)

Aminosäure	Edestin aus Hanf	Excelsin aus Paranuß	Globulin aus Kürbis	Globulin aus Baum- wolle	Amandin aus Mandel	Globulin aus Kiefer
Glykokoll . . . . .	3,8	0,6	0,6	1,2	0,5	0,6
Alanin . . . . .	3,6	2,3	1,9	4,5	1,4	1,8
Valin . . . . .	6,2	1,5	0,7	+	0,1	+
Leucin . . . . .	14,5	8,7	7,3	15,5	4,4	6,2
Asparaginsäure . . . . .	4,5	3,8	4,5	2,9	5,4	1,8
Glutaminsäure . . . . .	14,5	12,9	13,4	17,6	23,1	7,8
Prolin . . . . .	1,7	3,6	2,8	2,3	2,4	2,8
Phenylalanin . . . . .	2,4	3,5	3,3	3,9	2,5	1,2
Tyrosin . . . . .	2,1	3,0	3,0	2,3	1,1	1,7
Histidin . . . . .	4,0	1,5	2,6	3,4	1,9	0,6
Arginin . . . . .	15,8	14,3	14,4	13,5	12,1	10,9
Lysin . . . . .	3,9	1,6	2,0	2,0	0,7	0,2
Ammoniak . . . . .	2,3	1,8	1,6	2,3	3,7	—

Bezüglich ihrer optischen Aktivität zeigen die verschiedenen Ölsamenglobuline untereinander mit Ausnahme des Amandins große Ähnlichkeit. So ist die spezifische Drehung  $\alpha_D$  von Edestin —41,3, von Excelsin —42,9, von Kürbisglobulin —38,7 und von Amandin —56,4. Der isoelektrische Punkt dieser Globuline liegt im schwach sauren Gebiet. Er ist nur von Edestin zu  $p_H = 5,6$  von L. MICHAELIS genau bestimmt worden. Auch die Koagulationstemperatur ist nur in wenigen Fällen mit Sicherheit bekannt, so wird sie für Edestin in 10% Kochsalzlösung zu 90—98° angegeben.

*Globuline aus Leguminosen.* In den Samen der Leguminosen, in denen der Eiweißgehalt an sich geringer ist als in den Ölsamen, kommen gewöhnlich zwei Arten von Globulinen vor, des öfteren von einem Albumin begleitet. Das in überwiegender Menge vorhandene Globulin entspricht in seinem Löslichkeitsverhalten den Globulinen der Ölsamen. Es ist in Kochsalzlösungen von mehr als 2% leicht löslich, in verdünnteren aber nicht und scheidet sich bei der Dialyse daher leicht aus. Auch hinsichtlich der schweren Koagulierbarkeit gleichen diese Globuline dem Edestin. Die daneben in den Leguminosensamen in geringer Menge sich findenden andersartigen Globuline sind dagegen durch eine ausgesprochene Löslichkeit auch in verdünnterer als 2proz. Kochsalzlösung und durch ihre leichtere Koagulierbarkeit ausgezeichnet.

So unterscheidet man nach den Untersuchungen von T. B. OSBORNE in der Bohne (*Phaseolus vulgaris*) zwei Globuline, das *Phaseolin* und ein in kleinerer Menge isolierbares, leichter lösliches Globulin, das *Phaseolin*. Aus Erbse (*Pisum sativum*) sind zwei entsprechende Globuline, das *Legumin*, dem Edestin ähnlich, und daneben in beträchtlicher Menge das *Vicilin* isoliert und analysiert worden, außerdem der schon früher erwähnte albuminartige Eiweißkörper *Legumelin*. Ähnlich wie die der Erbsenproteine ist auch die Zusammensetzung der Proteine aus Linse, Saubohne und Wicke. In der Sojabohne (*Soja hispida*) kommt das nur in konzentrierter Salzlösung lösliche *Glycinin* neben einem zweiten Globulin und einem legumelinähnlichen Albumin vor. In den Samen der blauen Lupine liegt anscheinend ein einheitliches Globulin vor, das *Conglutin*, dessen Umwand-

lung bei der Keimung in den Untersuchungen von E. SCHULZE und E. WINTERSTEIN über den pflanzlichen Eiweißstoffwechsel eingehend verfolgt worden ist.

Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind die Globuline der Leguminosen von denen der Ölsamen insofern verschieden, als ihr Stickstoffgehalt und dementsprechend ihr Gehalt an Diaminosäuren, besonders an Arginin geringer gefunden wird. Die spezifischen Drehungen sind ähnlich wie bei den Ölsamenglobulinen, z. B. Phaseolin  $\alpha_D = -41,4$ , Legumin  $\alpha_D = -44,1$ . Die Lage des isoelektrischen Punktes, der dem geringeren Gehalt an Diaminosäuren entsprechend mehr in saurem Gebiet liegen muß, ist noch nicht bestimmt.

Die Ergebnisse der Bausteinanalysen, die vor allem von T. B. OSBORNE ausgeführt worden sind, sind für die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe nachstehend zusammengestellt.

Tabelle 10. Bausteinanalysen von Leguminosenglobulinen.  
(Angaben bedeuten g Aminosäuren in 100 g Protein.)

Aminosäuren	Phaseolin (Bohne)	Legumin (Erbse)	Vicilin (Erbse)	Glycinin (Sojabohne)	Conglutin (blaue Lupine)
Glykokoll . . . . .	0,6	0,4	0	1,0	—
Alanin . . . . .	1,8	2,1	0,5	—	—
Valin . . . . .	1,0	—	0,2	0,7	—
Leucin . . . . .	9,7	8,0	9,4	8,5	—
Phenylalanin . . . . .	3,3	3,8	3,8	3,9	—
Tyrosin . . . . .	2,8	3,8	2,4	1,9	3,7
Asparaginsäure . . . . .	5,2	5,3	5,3	3,9	—
Glutaminsäure . . . . .	14,5	17,0	21,3	19,5	23,0
Arginin . . . . .	4,9	11,7	8,9	7,7	—
Lysin . . . . .	4,6	5,0	5,4	3,4	—
Histidin . . . . .	2,6	1,7	2,2	2,1	—
Prolin . . . . .	2,8	3,2	4,1	3,8	—
Ammoniak . . . . .	2,1	2,1	2,0	2,6	2,6

Globulinhaltige Proteine sind außer in den Leguminosen und Ölsamen noch in vielen anderen Pflanzen, aber meist in geringer Menge vorkommend, beschrieben worden. So haben die Untersuchungen von T. B. OSBORNE gezeigt, daß in den Samen der Getreidearten, und zwar in den Keimen, neben Albuminen, den schon besprochenen *Leucosinen*, auch Globuline sich befinden, während in dem viel eiweißreicheren Endosperm Eiweißkörper von ganz anderen Eigenschaften, die *Prolamine* und *Glutenine*, dagegen keine Globuline enthalten sind. Der Menge nach treten also die Globuline in diesen Samen zurück. Die Globuline dieser Gruppe sind schwer, meist nur unter Säurezusatz koagulierbar, im Gegensatz zu den begleitenden Leucosinen. Inbezug auf ihre Löslichkeit und Fällbarkeit verhalten sie sich etwa wie das Legumin der Erbse. Eingehendere Analysen ihrer Hydrolysenprodukte fehlen bis jetzt.

### 3. Prolamine und Glutenine.

Als *Prolamine* bezeichnet man die alkohollöslichen Proteine der Getreidearten, die mit den *Gluteninen* zusammen die Eiweißstoffe des Mehlkernes oder Endosperms bilden. Die Prolamine sind in verdünntem Alkohol, z. B. 30—90proz. Äthylalkohol sowie in anderen Alkoholen, wie Methyl-, Propyl-, Benzylalkohol, ferner in Glycerin und Phenolen löslich und unterscheiden sich dadurch von allen anderen Proteinen. Sie sind unlöslich in Neutralsalzlösungen, leicht löslich jedoch in Säuren oder Alkalien. Die Glutenine sind in Wasser, neutralen Salzlösungen und Alkohol unlöslich und lösen sich nur als Salze in Säuren und Alkalien. Die beiden Eiweißstoffe bilden zusammen das Klebereiweiß oder *Gluten*, das beim Behandeln mit Wasser eine besondere klebrige Konsistenz annimmt. Auf

den physikalischen Eigenschaften dieses Gemenges beruht die Möglichkeit, Mehl zu Brot zu backen.

Die Zusammensetzung der Getreidemehle in bezug auf die beiden Eiweißkomponenten ist eine verschiedene, ihr Gehalt an Gluteninen ein wechselnder. So besteht das Eiweiß des Weizenmehls aus einem alkohollöslichen Protein, dem *Gliadin*, und einem ungefähr in gleicher Menge vorkommenden Glutenin. Die Zusammensetzung des Roggen- und Gerstenmehles ist eine ähnliche. Das Prolamin des Roggens scheint mit dem Weizengliadin identisch zu sein, das Prolamin der Gerste wird als *Hordein* bezeichnet. Neben diesen alkohollöslichen Proteinen enthalten beide Getreidearten Glutenine, die allerdings noch nicht in reinem Zustand isoliert worden sind. In Mais und Hafer sind dagegen überwiegend Prolamine enthalten, von denen das *Zein* aus Mais am bekanntesten ist, dagegen wenig oder gar kein Glutenin. Reismehl enthält umgekehrt nur ein Glutenin, das *Oryzenin* und keinen alkohollöslichen Eiweißstoff, so daß diese Mehle zum Backen von Brot nicht tauglich sind.

Als Beispiel der Darstellung von Prolaminen soll im folgenden die Gewinnung des Gliadins aus Weizenmehl nach der Vorschrift von T. B. OSBORNE beschrieben werden: Man extrahiert das Weizenmehl mehrmals mit 70proz. Alkohol und fällt aus den klar filtrierten und unter vermindertem Druck zum Sirup eingeeengten alkoholischen Auszügen das Protein durch Eingießen in eiskaltes Wasser. Nach öfterem Umfällen aus alkoholischen Lösungen in der angegebenen Weise wird dann das als zähe Masse abgeschiedene Gliadin durch Digerieren mit absolutem Alkohol in eine pulverisierbare Form übergeführt und mit Äther gewaschen und getrocknet.

Charakteristisch für die chemische Zusammensetzung der Proteine ist ihr hoher Gehalt an Dicarbonsäuren, vor allem an Glutaminsäure, der für Gliadin und Hordein etwa 43% beträgt. Nach dem ebenfalls hohen Gehalt an leicht abspaltbarem Ammoniak ist zu schließen, daß die Glutaminsäure in Form ihres Amids vorliegt. Ihrem elektrochemischen Charakter nach sind die Prolamine daher annähernd neutral; so ist von E. L. TAGUE der isoelektrische Punkt des Gliadins zu  $p_H = 6,5$  bestimmt worden. Bemerkenswert ist auch der hohe Gehalt an

Tabelle II. Bausteinanalyse von Prolaminen und Gluteninen.  
(Angaben bedeuten g Aminosäuren in 100 g Protein).

Aminosäure	Gliadin	Zein	Hordein	Glutenin (Weizen)
Glykokoll . . . . .	0	0	0	0,9
Alanin . . . . .	2,0	9,8	1,8	4,6
Valin . . . . .	3,3	1,9	1,4	0,2
Leucin . . . . .	6,6	25,0	7,0	6,0
Serin . . . . .	—	1,0	—	—
Cystin . . . . .	1,8	0	2,5	—
Phenylalanin . . . . .	2,4	7,6	5,0	2,0
Tyrosin . . . . .	1,2	5,2	1,7	4,2
Tryptophan . . . . .	1,1	0	1,6	2,7
Asparaginsäure . . . . .	0,6	1,8	1,3	0,9
Glutaminsäure . . . . .	<b>43,7</b>	<b>31,3</b>	<b>43,2</b>	<b>23,4</b>
Oxyglutaminsäure . . . . .	—	2,5	—	—
Arginin . . . . .	3,2	1,8	0,9	4,7
Lysin . . . . .	0,9	0	0	1,9
Histidin . . . . .	0,6	0,8	0,7	1,8
Prolin . . . . .	<b>13,2</b>	<b>9,0</b>	<b>13,7</b>	4,2
Oxyprolin . . . . .	—	0	—	—
Ammoniak . . . . .	<b>5,2</b>	<b>3,6</b>	<b>4,9</b>	<b>4,0</b>
Summe:	85,8	101,3	85,7	61,5

Prolin, der in manchen Prolaminen einen Wert von über 13% erreicht und der vielleicht die Löslichkeit dieser Körper in verdünntem Alkohol bedingt. Kennzeichnend für die ganze Gruppe der Prolamine ist dann das Fehlen des Glykokolls unter den Spaltprodukten, wodurch sie sich von den glykokollhaltigen Gluteninen unterscheiden. Das geringe Vorkommen von Tryptophan und Lysin in den Prolaminen — im Zein fehlen diese beiden Aminosäuren ganz — bedingt eine biologische Minderwertigkeit; ihre Gegenwart ist nämlich für das Wachstum junger Organismen unentbehrlich.

In vorstehender Tabelle 11 sind die Analysen der Spaltprodukte aus den drei Prolaminen *Gliadin*, *Zein* und *Hordein* zusammengestellt nach den Untersuchungen von T. B. OSBORNE und H. D. DAKIN. Die Prolamine gehören inbezug auf ihre Spaltprodukte zu den bestaufgeklärten Proteinen. Zum Vergleich mit den Prolaminen ist die Analyse des Weizenglutenins beigelegt. Das Glutenin zeigt keine besondere Eigentümlichkeit; es enthält reichliche Mengen an Glutaminsäure und Ammoniak, dagegen besitzt es keinen hohen Gehalt an Prolin.

Die spezifische Drehung des Gliadins (in 70proz. Alkohol) ist  $-89,8$ , die für Zein  $-28,0$  und die des Glutenins aus Weizen  $-92,3$ .

#### 4. Zusammengesetzte Proteine.

Unter *zusammengesetzten Proteinen* versteht man Verbindungen eines Eiweißstoffes mit einem nicht eiweißartigen Körper, einer sog. „*prothetischen Gruppe*“, durch welche ihre besonderen Eigenschaften bedingt werden. Die Eiweißkörper können als reaktionsfähige Körper verschiedene chemische Bindungen mit andersartigen Stoffen eingehen. Nicht bei allen zusammengesetzten Proteinen ist diese Bindung erkannt. Bei den *Phosphorproteinen*, von denen das Casein und Vitellin die bekanntesten sind, ist nach den Untersuchungen von C. L. RIMINGTON die Phosphorsäure die prothetische Gruppe, esterartig an die Hydroxylgruppe von Oxyaminosäuren, beispielsweise des Serins, gebunden. Im Pflanzenreich ist bis jetzt kein Eiweißstoff bekannt geworden, der in diese Gruppe gerechnet werden könnte. Im Blutfarbstoff, dem Hämoglobin, dem bestuntersuchten Vertreter der sog. *Chromoproteine*, scheint auch keine einfache salzartige Verbindung der Eiweiß- mit der Farbstoffkomponente vorzuliegen, indessen wissen wir über die Bindung des Globins mit dem Hämatin im Blutfarbstoff nichts Bestimmtes. Die Bindungsweise in den sog. *Lipoproteinen*, die Verbindungen von Eiweißstoffen mit Phosphatiden (Lipoiden) darstellen, ist völlig unbekannt. Eine andere verbreitete Gruppe von Stoffen, die man zu den zusammengesetzten Proteinen gezählt hat, die phosphorhaltigen *Nucleoproteine* der Zellkerne, wird man nach neueren Erfahrungen von H. STEUDEL als salzartige Verbindungen basischer Proteine mit organischen Säuren von besonderer Zusammensetzung, den *Nucleinsäuren*, anzusehen haben. Andere zusammengesetzte Proteine werden unter den Namen *Mucoprotein* oder *Glykoproteine* zusammengefaßt; sie enthalten als prothetische Gruppe schwefelsäurehaltige Kohlenhydratkomplexe und sind, soweit bekannt, auf das Tierreich beschränkt.

*Lipoproteine.* Die Verbindungen von Eiweiß mit Phosphatiden, die Lipoproteine, sind in der Natur weit verbreitet und vermutlich physiologisch von großer Bedeutung. In ihnen sind die an sich wasserunlöslichen Phosphatide in wasserlöslicher Form gebunden. Nach Beobachtungen von W. BIEDERMANN soll solchen Proteinen in den Grenzschichten der Zellen eine besondere physiologische Rolle zukommen. Durch Behandlung mit organischen Fettlösungsmitteln wie Äther werden nach T. B. OSBORNE und WAKEMAN die Lipoproteine grüner Pflanzen wie tierischer Gewebe in ätherlösliches Phosphatid und wasserlösliches Protein

zerlegt. Aus der Irreversibilität dieses Vorganges hat man auf eine besondere chemische, nicht salzartige Verknüpfung der prosthetischen Gruppe in den Lipoproteinen geschlossen. Als Vertreter dieser Gruppe zusammengesetzter Proteine, die als solche wenig untersucht sind, kann nur das schon von F. HOPPE-SEYLER beschriebene Lecithalbumin im Eidotter erwähnt werden, das sich aus einem albuminartigen Eiweißkörper und *Lecithin* zusammensetzt. Über die Eiweißkörper der pflanzlichen Lipoproteine ist im allgemeinen nicht viel bekannt. Die Besprechung der Phosphatide soll einem eigenen Kapitel vorbehalten bleiben.

*Nucleoproteine.* Wenngleich die Nucleoproteine keine eigentlichen zusammengesetzten Proteine sind, sondern Salze von basischen Proteinen der Art von Histonen und Protaminen mit *Nucleinsäuren*, ist hauptsächlich aus historischen Gründen die Erwähnung dieser Körperklasse an dieser Stelle angebracht. Diese wichtigen eiweißartigen Substanzen werden als Hauptbestandteile der Zellkerne betrachtet. Nach A. KOSSEL (1) nimmt man an, daß das Chromatin der Zellkerne aus Nucleoproteinen besteht. Als Eiweißkomponente der Nucleoproteine werden basische Eiweißstoffe, wie Histone oder Protamine, beschrieben; aus pflanzlichem Material sind diese Körper zwar nicht bekannt, ihr Vorkommen im Pflanzenorganismus ist jedoch durchaus möglich. Die saure Komponente der Nucleoproteine, die Nucleinsäure, soll in einem späteren Abschnitt behandelt werden.

*Chromoproteine.* Im Pflanzenreich ist das Vorkommen von Chromoproteinen ziemlich beschränkt im Gegensatz zum tierischen Organismus, wo dem Blutfarbstoff eine überragende Bedeutung zukommt. In den *Florideen*, Meeresalgen, ist ein roter Farbstoff, das *Phycoerythrin*, enthalten, das beim Absterben der Zellen sich oft in Krystallen abscheidet. H. MOLISCH stellte die Eiweißnatur dieses Farbstoffes fest. Er konnte ihn auch durch Auskrystallisieren aus seiner Lösung rein darstellen. Das Phycoerythrin ist schön karminrot, fluoresciert und hat drei Absorptionsbänder, zwei zwischen *D* und *E*, ein starkes zwischen 569 und 565, ein schwächeres zwischen 514 und 537; ein drittes liegt zwischen *E* und *F* bei 498. Phycoerythrin, in Wasser unlöslich, in verdünnter Salzlösung löslich, hat die Eigenschaften eines Globulins. Durch Ammoniak wird es bei einer Konzentration von 25% ausgefärbt. Über die farberzeugende prosthetische Gruppe ist nichts bekannt. Die elementare Zusammensetzung beschränkt sich auf die Elemente des Eiweißes C, H, N, S und O.

Ein ähnlicher Körper ist das *Phycocyan*, ein blauer Farbstoff aus *Cyanophyceen*, der nach H. KYLIN auch in *Florideenarten* aufzufinden ist. H. MOLISCH konnte ihn nach der Methode für die Krystallisation der Albumine krystallisiert erhalten. Auch das Phycocyan hat Globulincharakter, ist aber vom Phycoerythrin durch leichtere Aussalzbarkeit unterschieden. Durch Amylalkohol läßt sich die Farbe aufnehmen und von dem Eiweiß trennen; ebenso konnte KYLIN durch Pepsinverdauung die Protein- von der Farbstoffkomponente abscheiden. KYLIN unterscheidet drei Arten von Phycocyanen, ein blaugrünes mit dunkelkarminroter Fluorescenz und einem Adsorptionsband bei 624 zwischen *C* und *D*, ein blaues mit zwei Bändern bei 615 zwischen *C* und *D* und bei 577 zwischen *D* und *E*; ferner ein blauviolette mit zwei Bändern bei 618 und 533.

##### 5. Vorkommen von Eiweiß in verschiedenen Pflanzen und Pflanzenteilen.

Die größte Menge der pflanzlichen Eiweißstoffe kommt naturgemäß in den grünen Pflanzenteilen vor. Ihre Darstellung und Kennzeichnung ist hier viel schwieriger. Die Uneinheitlichkeit des Materials sowie das Vorliegen von komplizierten Eiweißgemischen, das durch die vielfältigere physiologische Aufgabe

des Plasmaeiweißes bedingt sein mag, haben die Untersuchung nicht so weit wie jene der Reserveeiweißstoffe der Samen gedeihen lassen.

T. B. OSBORNE und WAKEMAN haben die Eiweißkörper der grünen Blätter des Spinats und des Klees untersucht. Die Eiweißkörper lösen sich zum Teil in dem natürlichen elektrolythaltigen Saft, den man beim Auspressen erhält, zum Teil in schwach alkalischem Alkohol. Etwa ein Viertel der Trockenmasse des Spinats besteht aus Eiweiß; davon ist etwa die Hälfte koagulierbar und hat die Eigenschaft eines Globulins, der Rest besteht wahrscheinlich aus zusammengesetzten Proteinen, z. B. Lipoproteinen und Nucleoproteinen. Ein kleiner Teil des Eiweißes wurde als unlöslich gefunden. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Futterklee.

Auch aus Tomaten, Steinpilzen, Hefe sowie aus Bakterien sind Eiweißstoffe, meist globulinähnlicher Natur, isoliert worden; ihre Kennzeichnung ist aber nicht so weit geführt worden, als daß darauf näher eingegangen werden muß. Erwähnt sei noch die Untersuchung des Kartoffeleiweißes. In der Kartoffel, und zwar hauptsächlich im Saft, ist nach T. B. OSBORNE der Hauptmenge nach ein Globulin vorhanden, das *Tubrein*, neben anderen Globulinen und einem Albumin. B. SJÖLLMAN und J. J. RINKES haben durch Ausziehen der Kartoffeln mit 10proz. Kochsalzlösung, Absetzenlassen der Stärke und Aussalzen mit Kochsalz den größten Teil des Eiweißes gewonnen und seine Spaltungsprodukte untersucht. Das Kartoffeleiweiß enthält alle Aminosäuren, besonders auch Lysin und Tryptophan, und ist deshalb von hohem biologischen Wert.

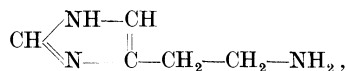
### III. Stickstoffhaltige, nichteiweißartige Bestandteile der Pflanze.

Von den zahlreichen stickstoffhaltigen, nicht eiweißartigen Bestandteilen der Pflanze leiten sich viele strukturell von den Aminosäuren ab. Diese strukturellen Beziehungen lassen wohl auf einen genetischen Zusammenhang mit den Aminosäuren schließen; die Wege, die die Pflanze zur Synthese dieser Stoffe einschlägt, sind indessen meist völlig unbekannt.

#### 1. Die biogenen Amine.

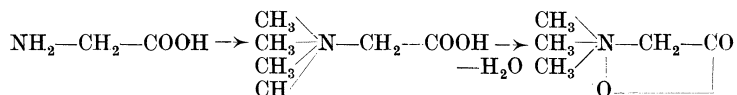
Unter diesen Namen faßt man Abkömmlinge der Aminosäuren zusammen, die einerseits durch Eliminierung der Carboxylgruppe, andererseits durch Methylierung des Aminostickstoffs aus Aminosäuren entstehen. Einzelne dieser Amine werden wir als Bausteine anderer physiologisch wichtiger Stoffe, z. B. der Phosphatide oder Alkaloide, kennenlernen, von anderen ist ihre physiologische Bedeutung weniger gesichert; teilweise sind sie Träger toxischer Eigenschaften. Für ein eingehendes Studium verweisen wir auf eine Monographie dieser ausgedehnten Körperklasse von M. GUGGENHEIM.

Im Mutterkorn sind eine ganze Reihe solcher Verbindungen aufgefunden worden. Es sind dies die Amine *Paraoxyphenyläthylamin*  $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , strukturell verwandt mit dem Tyrosin, *Imidazolyläthylamin*



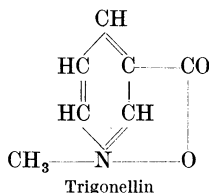
aus Histidin durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung abzuleiten, ferner das *Cadaverin* und *Agmatin*, die ebenfalls aus Lysin bzw. aus Arginin durch Kohlensäureabgabe hervorgehen können. Das einfachste Amin dieser Art, das *Methylamin*, dem Glykokoll verwandt, kommt in Merculisarten und in Beta vor, im Tabak ist *Isoamylamin*, das Beziehungen zu Leucin hat, vorhanden. Allen diesen Stoffen ist gemeinsam, daß sie durch Kohlensäureabgabe aus Aminosäuren entstehen, eine Umwandlung, die besonders auch manche Bakterien leicht vollziehen.

Im Pflanzenreich sind ferner zahlreiche Verbindungen aufgefunden worden, die durch Methylierung von Aminosäuren entstehen, die sog. *Betaine*. Die einfachste Verbindung dieser Art leitet sich vom Glykokoll ab und heißt *Betain*,



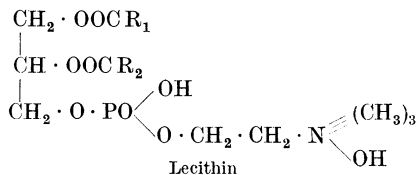
nach seinem ersten Fundort, der Zuckerrübe, so benannt, aber auch in anderen Pflanzen häufig aufgefunden. Die Betaine bilden durch Wasseraustritt ein inneres Salz, die Anhydridform.

Es sind eine Reihe weiterer methylierter Verbindungen aus Pflanzen isoliert worden, die sich von bekannten Aminosäuren ableiten lassen, so kommt das *Stachydrin*, das Dimethylbetain des Prolins, in Stachisknollen, in *Galeopsis grandiflora* und anderen vor, das *Hypaphorin*, das Trimethylbetain des Tryptophans in *Erythrina Hypaphorus*. Das Betain des Histidins ist im *Boletus edulis* angetroffen worden. Besonders interessant ist das von C. TANRET aus dem Mutterkorn isolierte *Ergothionein*, das Betain des Thiohistidins. Ein anderes Betain, das zwar zu keiner bekannten Aminosäure direkte Beziehungen besitzt, jedoch Aufmerksamkeit verdient, da es als Baustoff für Alkaloidsynthesen in Betracht kommt, sei hier kurz erwähnt. Es ist das *Trigonellin*, das sich von der Nicotinsäure ableitet.



Das Betain des Glykokolls zeigt nahe genetische Beziehungen zu einem wichtigen Baustein der Phosphatide, dem *Cholin*. Cholin kommt außer gebunden in den Phosphatiden nach vielen Erfahrungen in verschiedenen Pflanzenorganen auch frei vor. Cholin ist ein Oxyäthyl-trimethyl-ammonium-hydroxyd:  $(\text{CH}_3)_3\text{OH---N---CH}_2\text{---CH}_2\text{OH}$ .

Die *Phosphatide* sind zusammengesetzte Verbindungen, die den Fetten nahestehen. Der Hauptvertreter dieser Körperklasse, das *Lecithin*, ist in neuester Zeit von A. GRÜN und LIMPÄCHER synthetisiert worden; seine Struktur ist also vollkommen aufgeklärt. Unterwirft man Lecithin der Hydrolyse, so entsteht neben Glycerin und zwei Molekülen Fettsäure Phosphorsäure und das basische Cholin. Es besitzt, wie man schon früher aus den Ergebnissen der fraktionierten Hydrolyse schloß, folgende Struktur:



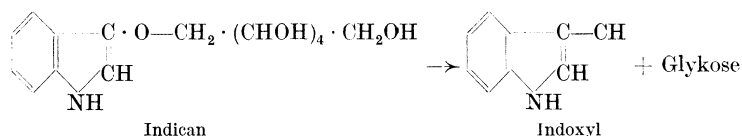
Die übrigen Phosphatide, die wenig definiert sind, werden ähnlich aufgebaut sein. Als basische Komponente kann nach G. TRIER auch *Oxäthylamin* fungieren.

Schließlich sind noch Verbindungen bekannt, die offenbar durch zwei Umwandlungen, eine Decarboxylierung und eine Methylierung, aus Aminosäuren entstanden sind. Ein solcher Körper ist das in Gerstenkeimen entdeckte *Hordeinin*.

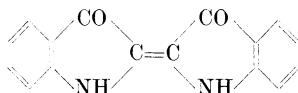
Es hat die Konstitution eines p-Oxyphenyl-dimethyl-äthylamins und leitet sich vom Tyrosin ab. Von Ornithin bzw. dem aus ihm durch Kohlensäure-  
abspaltung hervorgehenden Tetramethyldiamin, dem Putrescin, leitet sich  
eine aus *Hyoscyamus muticus* isolierte Base ab, das *Tetramethylputrescin*:  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ .

## 2. Indolderivate als Pflanzenbestandteile.

In vielen Pflanzen treten Indol und Indolderivate auf, die ohne Zweifel aus dem Tryptophan hervorgehen, ähnlich wie bei der Eiweißfäulnis Indol und  $\beta$ -Methylindol, das Skatol, gebildet werden. Bei Phanerogamen ist Indol vor allem in den flüchtigen Riechstoffen von Blüten konstatiert worden; so soll im Jasminblütenöl nach A. HESSE 2,5% Indol enthalten sein. Auch in anderen Pflanzenorganen wurde Indol aufgefunden. Skatol kennt man ebenfalls als nativen Pflanzenbestandteil. Der aus Pflanzen am häufigsten erhältliche Abkömmling des Indols ist der bekannte *Indigo*-Farbstoff, welcher seit den ältesten Kulturepochen aus *Isatis tinctoria*, mehreren Indigoferaarten und anderen Pflanzen hergestellt wurde und erst in neuerer Zeit in großem Maßstab auf synthetischem Weg gewonnen wird. In den genannten Pflanzen kommt eine *Indican* genannte Verbindung vor, welche durch Fermente oder Säuren in Indoxyl und Glykose zerfällt, ein Glykosid dieses hydroxylierten Indols darstellt und nach dem Zerfall sich außerordentlich leicht zu Indigo oxydiert. Nachfolgende Strukturbilder geben ein Schema dieses Vorganges.



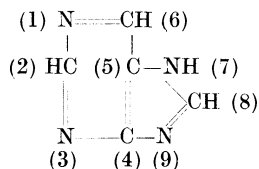
Durch Kondensation zweier Indoxylmoleküle kommt dann das Indigo-  
molekül zustande.



## 3. Nucleinsäuren und ihre Bausteine: die Purine und Pyrimidine.

Die Nucleinsäuren kommen in pflanzlichen und tierischen Zellkernen salzartig gebunden an Eiweißkörper vor. Ihre Bausteine sind die *Nucleotide*, die aus einer Kohlenhydratphosphorsäure bestehen, an deren Zuckerrest sich ein basischer Bestandteil, ein Purin oder ein Pyrimidinderivat in glykosidischer Bindung anlagert.

a) Die Purinderivate. Wie E. FISCHER (3) in seinen fundamentalen Arbeiten über die Puringruppe dargelegt hat, lassen sich alle Basen, die mit der Harnsäure, dem Coffein usw. in Beziehung stehen, als Derivate des *Purins* auffassen.



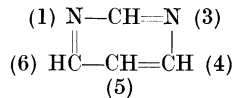
Als Bausteine der Nucleinsäuren kommen zwei Derivate des Purins, das *Guanin*, 2-Amino-6-Oxypurin, und das *Adenin*, 6-Aminopurin in Betracht. Wir treffen im Pflanzenreich indessen Purinbasen nicht nur als Zellkernbestandteile,



sondern auch als Zwischen- oder Endprodukte des Stickstoffwechsels in den verschiedensten Organen in freiem Zustand. Die Zahl der in dieser Rolle in der Pflanze vorkommenden Basen ist keine geringe. Die wichtigsten sind die methylierten Dioxypurine: *Theobromin und Coffein*. Dazu kommen noch das als Nucleinbaustein erwähnte Adenin und Hypoxanthin oder 6-Oxypurin. Purinbasen finden sich vor allem in Pflanzenorganen, welche reichlich Eiweiß bilden und verbrauchen: im Samennährgewebe, in jungen Blättern und in Sproßspitzen; es werden durch diese Lokalisation Beziehungen zum Eiweißstoffwechsel, besonders aber zum Nucleinstoffwechsel nahegelegt.

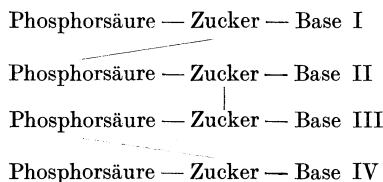
Das *Coffein*, (1, 3, 7)-Trimethyl (2,6)-Dioxypurin, der wirksame Stoff zahlreicher Genußmittel aus dem Pflanzenreich, hat eine größere Verbreitung bei Pflanzen aus verschiedenen Phanerogamengruppen. Es ist das wirksame Prinzip des Coffeasamens wie des Teeblattes; ferner kommt Coffein in den Samen von Cola und Kakao vor. Das *Theobromin* (3,7) Dimethyl (2,6)-Dioxypurin, wurde zuerst in der Kakaobohne nachgewiesen, in denen 1—2% enthalten sind.

b) Die Pyrimidinderivate. Die Abkömmlinge des Pyrimidins stellen die Verbindung eines Harnstoffrestes mit einer dreigliedrigen Kohlenstoffkette dar,



während die Purinbasen an die letztere zwei Harnstoffreste geknüpft haben. Somit stehen Pyrimidin und Purinbasen in engem chemischen Zusammenhang, dem jedenfalls auch eine genetische Beziehung entspricht. In den Nucleinsäuren kommen zwei Pyrimidinbasen vor, das *Uracil*, 2,6-Dioxypyrimidin und das *Cytosin*, 2-Oxy-6-Aminopyrimidin, in den tierischen Nucleinsäuren (Thymusnucleinsäure) tritt an Stelle des Uracils das *Thymin*, ein 2,6-Dioxy-5-Methylpyrimidin.

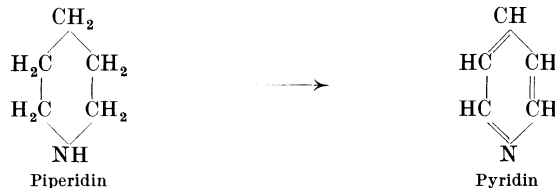
c) Der Aufbau der Nucleinsäure. Durch vorsichtige Hydrolyse mit Säure oder mit spezifischen Fermenten zerfallen die Nucleinsäuren in Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung: Purin- bzw. Pyrimidinderivat . . . Kohlenhydrat . . . Phosphorsäure, nach P. A. LEVENE *Nucleotide* genannt. Durch weitere Hydrolyse gelingt es, die esterartig gebundene Phosphorsäure abzuspalten und zu einem Glykosid aus einem Kohlenhydrat und einer Purin- bzw. Pyrimidinbase zu gelangen. Diese Verbindung wird gewöhnlich als *Nucleosid* bezeichnet. Die Kohlenhydratkomponente der pflanzlichen Nucleinsäure konnte durch P. A. LEVENE als eine Pentose, die *d-Ribose*, identifiziert werden, während in der Thymusnucleinsäure die Kohlenhydratkomponente eine Desoxy-pentose ist. Die Abspaltung von Verbindungen vom Charakter der Nucleotide aus den Nucleinsäuren hat zur Auffassung geführt, daß die Nucleinsäuren Polynucleotide sind, die durch Zusammentritt mehrerer solcher Nucleotide zu höheren Aggregaten entstehen. Während die Struktur der Nucleotide im wesentlichen aufgeklärt ist, sind unsere Kenntnisse über die Verknüpfung der einzelnen Nucleotide in den Nucleinsäuren selbst noch sehr unsicher. Das im folgenden Schema gegebene Bild der Bindung der Nucleotide in den Nucleinsäuren, für das manches spricht, ist keineswegs als gesichert anzusehen.



#### 4. Alkaloide.

Die Alkaloide sind kompliziert gebaute, heterocyclische Kerne enthaltende Verbindungen von basischem Charakter. Sie sind durchweg dem Pflanzenreich eigentümlich und auch darin auf bestimmte Gruppen beschränkt. Obwohl die Alkaloide nur einen geringen Bruchteil der pflanzlichen Materie ausmachen, ihre physiologische Bedeutung nicht geklärt ist, bietet ihre Erforschung großes Interesse. Fast alle Alkaloide zeichnen sich nämlich durch ausgeprägte pharmakologische Wirkung aus. Die Ermittlung ihrer Struktur, die Versuche ihrer Synthese, die Frage nach der Ursache ihrer pharmakologischen Wirkung sowie nach der Verteilung der einzelnen Alkaloide auf die verschiedenen Pflanzenfamilien haben die Chemie der Alkaloide zu einem ausgedehnten Spezialgebiet gemacht. Die Konstitution vieler von der Natur gelieferter Alkaloide ist bereits ermittelt, auch der künstliche Aufbau einer ganzen Reihe von ihnen durchgeführt.

Soweit bis jetzt bekannt, lassen sich die Alkaloide auf die heterocyclischen Ringe: Pyrrol, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Indol und Imidazol zurückführen. Diese heterocyclischen Kerne sind oft miteinander vergesellschaftet, so daß ein Alkaloidmolekül häufig außerordentliche Komplikationen im Bau aufweist. Für das Vorkommen der Alkaloide ist es charakteristisch, daß Alkaloide von einem bestimmten Typus meist nur von einer einzigen oder von einigen nahe verwandten Pflanzenfamilien hervorgebracht werden, die botanische Klassifizierung sich also weitgehend mit der chemischen deckt. Über die Entstehung der Alkaloide im Pflanzenorganismus wissen wir nichts Sicheres. Daß ein genetischer Zusammenhang mit einzelnen Aminosäuren bzw. mit dem Eiweißstoffwechsel existiert, ist anzunehmen. So lassen sich Lysin und Ornithin, das Spaltstück des Arginins, durch ihren verhältnismäßig leichten Übergang in die cyclischen Körper Pyrrol und Pyrimidin mit den Alkaloiden in engere Beziehung bringen. Lysin geht beispielsweise durch Decarboxylierung leicht in das schon erwähnte Pentamethyldiamin, das *Cadaverin* über, das durch Ammoniakabspaltung und Ringschluß Piperidin, das hydrierte Pyridin, liefert. Durch Oxydation entsteht dann das Pyridin.



Vom Ornithin führt ein analoger Weg zum heterocyclischen Ringsystem des Pyrrols, das außerdem in den Eiweißbausteinen Prolin und Oxyprolin vorgebildet ist. Es liegt ferner nahe, die Entstehung des Chinolinkernes mit seiner Verwandtschaft mit dem Pyridin in Beziehung zu bringen, die Entstehung des Isochinolins durch einen auch im Reagensglas leicht zu bewerkstellenden Ringschluß von Phenyläthylamin mit Formaldehyd. Indol und Imidazolringe sind vorgebildet im Pflanzenorganismus in den Aminosäuren Tryptophan bzw. Histidin.



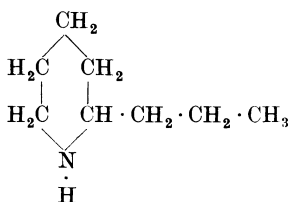
Isochinolin

Wir sind uns aber im einzelnen über diese Bildungswege nicht im klaren, und die angeführten Beispiele sollen nur die Möglichkeit einer genetischen Beziehung mit dem Eiweißstoffwechsel deutlich machen.

Zur Isolierung der Alkaloide, die sich meistens in den Früchten und Samen, seltener in der Rinde und in Wurzeln oder Blättern befinden und an Pflanzensäuren gebunden zu sein pflegen, extrahiert man in der Regel das zerkleinerte Pflanzenmaterial mit säurehaltigem Wasser, setzt die Pflanzenbasen mit Alkali in Freiheit, nimmt mit organischen Lösungsmitteln auf und reinigt durch Krystallisation oder durch Destillation.

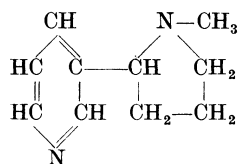
Im folgenden werden einige der bekanntesten und der Struktur nach aufgeklärten Alkaloide angeführt, die ein Bild der einzelnen Alkaloidtypen geben mögen. Auf eine eingehende Schilderung dieser chemisch so vielfältigen und interessanten Gruppe muß verzichtet werden; diesbezüglich sei auf die Spezialliteratur hingewiesen.

Im Schierling treffen wir eine Reihe von verhältnismäßig einfach gebauten Alkaloiden an mit Pyrimidinkernen, die eng miteinander verwandt sind und von denen das *Coniin* der einfachste Repräsentant ist.



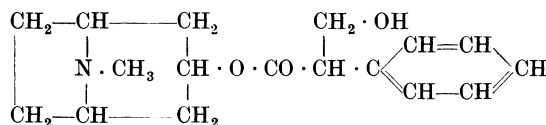
Coniin

In der Betelnuß kommen wasserstoffärmere Piperidinderivate vor, die wiederum eng miteinander zusammenhängen und von denen das *Arecolin* das wichtigste ist. Von den Alkaloiden, die sowohl Pyridin als auch Pyrrolkerne enthalten, ist das bekannteste und für die landwirtschaftliche Kultur bedeutendste das *Nicotin*.



Nicotin

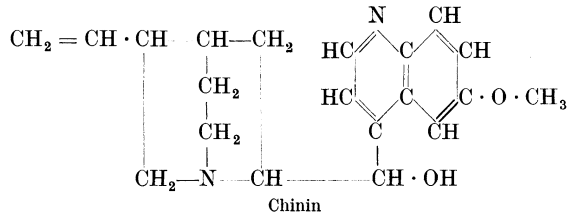
Zahlreiche Alkaloide bilden die Angehörigen der *Solanaceen*. Auch diese Verbindungen zeigen durch Verschmelzung beider Körper Beziehungen zum Pyrrol und Pyridin. So kommt z. B. dem *Atropin* die folgende Struktur zu:



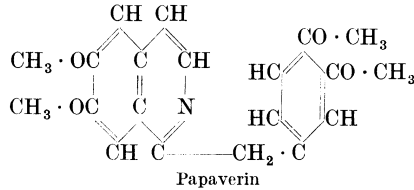
Atropin

Das Atropin stellt einen Ester dar, dessen Alkohol das *Tropin* und dessen Säurekomponente die *Tropasäure* ist. Das *Cocain*, ein Alkaloid der Blätter von *Erythroxylon coca*, steht dem Atropin sehr nahe.

Zahlreich sind die Alkaloide, die sich vom Chinolin ableiten. Hierher gehören die Chinaalkaloide; sie finden sich in verschiedenen Bäumen der Rubiaceenfamilie. Der wichtigste Vertreter ist das *Chinin*, das p-Methoxyderivat des *Chinchonins*.

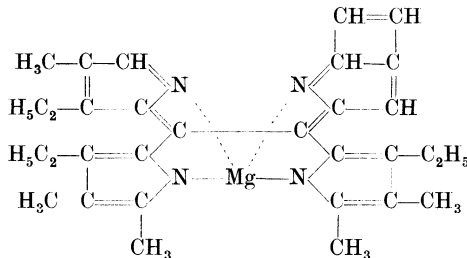


Schließlich sei noch eines der zahlreichen isochinolinhaltigen Alkaloide erwähnt, zu denen die sog. Opiumalkaloide, das *Papaverin*, das *Narcotin* und das *Morphin* gehören.



### 5. Der Chlorophyllfarbstoff.

Der Chlorophyllfarbstoff, dessen hohe Bedeutung für die Kohlensäure-assimilation der Pflanze schon lange bekannt war, wurde durch die Untersuchungen von R. WILLSTÄTTER in seinen chemischen Eigenschaften weitgehend aufgeklärt. Das Chlorophyll, das in den Chloroplasten neben zwei stickstoff- und metallfreien Farbstoffen, dem *Carotin* und dem *Xanthophyll*, enthalten ist, besteht aus zwei einander sehr nahestehenden Komponenten, dem blaugrünen Chlorophyll a ( $C_{55}H_{72}O_{15}N_4Mg$ ) und dem reingrünen Chlorophyll b ( $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ ), deren Unterschied nur in einer verschiedenen Oxydationsstufe besteht. Die beiden Formen kommen stets im recht konstanten Molekularverhältnis 3 : 1 vor; frische Blätter enthalten ungefähr 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Chlorophyll a und 0,75 Chlorophyll b. Das Chlorophyllmolekül enthält ein mit Methylalkohol, ein zweites mit einem hochmolekularen Alkohol, dem Phytol ( $C_{20}H_{39}OH$ ) verestertes Carboxyl, ferner Magnesium, das nicht salzartig an eine Carboxylgruppe, sondern an den Stickstoff, der im Chlorophyllmolekül enthaltenen vier Pyrrolkerne gebunden ist. Der Abbau des Chlorophylls kann, je nachdem mit Säuren oder mit Alkali gearbeitet wird, nach zwei Richtungen verlaufen: mit Alkalien werden, ohne daß das Magnesium herausgelöst wird, die Estergruppen verseift, und man gelangt in die Reihe der sog. *Phylline*, die als Endprodukt nach der Decarboxylierung das *Äthiophyllin* ergeben. Für das Äthiophyllin, das den eigentlichen Kern des Chlorophylls darstellt, gibt WILLSTÄTTER folgende Struktur an:



Mit Säuren hingegen wird das Magnesium herausgelöst und man gelangt von den zwei Chlorophyllen zu den zwei sog. *Phäophytinen*; der Säureabbau des Äthiophyllins führt zum *Äthioporphyrin*, das auch durch Abbau des Blutfarb-

stoffes erhalten worden ist und auf die enge Beziehung des Hämatins mit dem Blattgrün hinweist.

Das Chlorophyll hat kolloiden Charakter; doch gelingt es leicht, ein krystallisiertes Derivat, das sog. „krystallisierte Chlorophyll“ WILLSTÄTTERS, herzustellen. Bei längerer Berührung von Methyl- oder Äthylalkohol mit dem Mehle getrockneter Blätter, z. B. Brennesselblätter, dem gewöhnlichen Ausgangsmaterial zur Chlorophyll Darstellung, wird die Phytolgruppe des nativen Chlorophylls durch die Methyl- bzw. durch die Äthylgruppe ersetzt. Diese Alkoholverbindungen sind krystallisierbar. Die Verdrängung des Phytols durch den als Lösungsmittel angewandten Alkohol beruht auf der Wirkung eines in allen grünen Pflanzen vorkommenden Enzyms, der *Chlorophyllase*. Umgekehrt gelingt auch die partielle Synthese des Chlorophylls aus den zwei Komponenten, nämlich aus der unveresterten Chlorophyllkomponente, dem Chlorophyllid und dem Alkohol Phytol durch Esterifizierung unter der katalytischen Wirkung der Chlorophyllase.

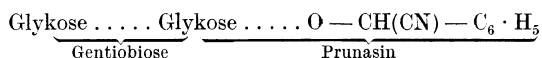
Die Entstehung des Blattgrüns im Pflanzenorganismus ist uns unbekannt. Eine Beziehung zu den Aminosäuren besteht in dem gehäuften Vorkommen von Pyrrolkernen im Chlorophyllmolekül, das einen genetischen Zusammenhang mit dem Prolin annehmen läßt. In interessanten Untersuchungen führte neuerdings NOAK die Entstehung des Chlorophylls auf eine Vorstufe, das *Protochlorophyll*, zurück, das er allerdings nur in äußerst geringen Mengen in etiolierten Blättern fand. Das Protochlorophyll steht dem Chlorophyll schon sehr nahe; es enthält bereits das Magnesium sowie die Phytol- und Methylestergruppe. Nach NOAK stellt das Protochlorophyll eine Reduktionsstufe des Chlorophylls dar; die Bildung des Chlorophylls aus seiner Vorstufe benötigt Licht und wird danach als Photooxydationsprozeß aufzufassen sein, wobei vielleicht das Eisen, dessen Mangel bekanntlich Chlorose der Blätter bedingt, als Katalysator eine Rolle spielt.

Für die Rolle, die der Chlorophyllfarbstoff bei der Kohlensäureassimilation spielt, gab WILLSTÄTTER die Erklärung, daß das Chlorophyll mit der Kohlensäure eine dissoziierte Additionsverbindung bildet. Die adsorbierte Strahlung bewirkt eine molekulare Umlagerung der Kohlensäure. Eine isomere peroxydische Form derselben zerfällt dann in Sauerstoff und hydratisierten Kohlenstoff. Die Erklärung trägt der bekannten Beobachtung WILLSTÄTTERS Rechnung, daß der assimilatorische Koeffizient  $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1$  ist, d. h. daß der gesamte Sauerstoff der aufgenommenen Kohlensäure bei der Assimilation wieder entbunden wird. Diese Anschauung deckt sich mit der alten Hypothese von A. BAYER, wonach als erstes Assimilationsprodukt der Formaldehyd in Betracht kommt.

## 6. Die Blausäure in der Pflanze.

Stoffe, welche unter der Einwirkung hydrolytisch wirkender Agentien Cyanwasserstoff abspalten, sind im Pflanzenreich, besonders bei den Blütenpflanzen, in weiter Verbreitung nachgewiesen. Unter diesen Substanzen ist das *Amygdalin* der Rosaceen der am längsten bekannte Typus, dem sich eine größere Zahl verwandter Verbindungen angereicht haben. Freie Blausäure kann nur in äußerst geringen Mengen, wenn auch in zahlreichen Fällen, in der Pflanze nachgewiesen werden; meist wird es sich dabei um enzymatische Abspaltung derselben durch einen Enzymkomplex vom Typus des *Emulsins* handeln, welches das Amygdalin in zwei Moleküle Glykose, Blausäure und Benzaldehyd spaltet. Über reichliches Auftreten von Cyanwasserstoff wird nur in einigen Fällen berichtet, so in manchen Holzpflanzen wie der javanischen Flacourtiacee *Pangium edule*, aber auch in krautigen Pflanzen, wie *Phaseolus lunatus*.

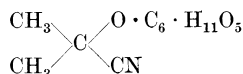
Die Struktur des Amygdalins ist im wesentlichen schon lange bekannt; an einer Biose aus zwei Molekülen Glykose haftet in glykosidischer Bindung ein Molekül Benzaldehydcyanhydrin. Folgendes Schema veranschaulicht den Bau des Amygdalins.



Nur die Konfiguration der Biose des Amygdalins war bis vor kurzem unsicher. Sie wurde von R. KUHN und anderen Forschern als identisch mit Gentiobiose, dem  $\beta$ -Glykosid aus zwei Molekülen Glykose, gekennzeichnet.

Die enzymatische Spaltung des Amygdalins durch den Enzymkomplex des Emulsins der Mandeln verläuft in drei Stufen: die erste Stufe der Reaktion besteht in der Abspaltung von einem Molekül Glykose durch eine im Emulsin vorkommende  $\beta$ -Glykosidase und läßt das Mandelnitrilglykosid oder sog. *Prunasin* zurück; in der zweiten Phase der Reaktion, die langsamer eintritt, erfolgt die Lösung der glykosidischen Bindung zwischen dem Benzaldehydcyanhydrin und dem zweiten Molekül Glykose; sie wurde früher auf ein besonderes  $\beta$ -glykosidisches Enzym zurückgeführt, auf die sog. *Prunase*. In neuester Zeit konnte R. WEIDENHAGEN indessen zeigen, daß ein und die nämliche  $\beta$ -Glykosidase des Emulsins beide Glykosebindungen des Amygdalins angreift, nur geht die Ablösung des ersten Glykosemoleküls — die Aufspaltung des Gentiobioseteils — wesentlich rascher vor sich als die Prunasinspaltung. Für die dritte Reaktionsstufe endlich, die Spaltung des Benzaldehydcyanhydrins in seine Komponenten, wird die Existenz einer Oxynitrilase angenommen, deren Eigenschaften noch wenig sichergestellt erscheinen. Die Verbreitung der auf Amygdalin wirksamen Enzyme im Pflanzenreich ist eine überaus große. Nach BOURQUELOT und anderen Forschern spalten Extrakte aus zahlreichen Pflanzen der verschiedensten Phanerogamengruppen Amygdalin, ohne daß dieses Glykosid oder ein verwandter Stoff gleichzeitig nachgewiesen werden konnte.

Neben dem Prunasin und seinem optischen Antipoden, dem *Sambunigrin*, die beide in Pflanzenorganismen vorkommen, gibt es eine ganze Reihe von blausäurehaltigen Glykosiden, die in ihrer Struktur dem Amygdalin ähnlich sind: so das *Vicianin*, das ein Mandelsäurenitril-Diglykosid darstellt, welches nach BERTRAND bei der Spaltung d-Glykose und l-Arabinose liefert. Das *Dhurrin*, aus *Sorghium vulgare* von W. R. DUNSTAN isoliert, stellt ein Glykosid dar, das durch enzymhaltige Extrakte der Sorghumpflanze in Glykose, Blausäure und p-Oxybenzaldehyd zerlegt wird. Das Phaseolunatin aus *Phaseolus lunatus* und anderen Bohnen liefert nach W. R. DUNSTAN bei der Hydrolyse Glykose, Blausäure und Aceton. Die Konstitution dieses Körpers entspricht folgender Formel:



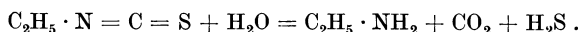
Eine vollständige Aufzählung der blausäureliefernden Glykoside ist hier nicht möglich; sie sind augenscheinlich über alle Gruppen des Pflanzenreiches verbreitet mit Ausnahme der Algen und Moose.

Das zahlreiche Vorkommen dieser Blausäureverbindungen deutet vielleicht auf eine besondere physiologische Rolle hin, die aber bis jetzt nicht geklärt ist. Auf die Vorstellung von M. TREUB, daß der Aufbau von Aminosäuren nach dem Prinzip der STRECKERSchen Cyanhydrinsynthese aus Aldehyd, Blausäure und Ammoniak erfolgen könnte, ist bereits früher hingewiesen worden. Beobachtungen von M. TREUB und anderen Forschern, daß das Auftreten von Blausäure in Pflanzenorganismen mit einem erhöhten Eiweißstoffwechsel parallel geht, läßt die

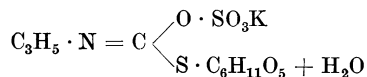
Ansicht zu, daß die Blausäure ein Glied des intermediären, synthetischen Eiweißstoffwechsels ist. Die Rolle, die die Blausäure unter Umständen als Aktivator proteolytischer Enzyme im Pflanzenorganismus spielen kann, sei auch in diesem Zusammenhang erwähnt.

### 7. Die Senföle.

Eigentümliche, glykosidisch gebundene stickstoffhaltige Substanzen, merkwürdig durch ihren Schwefelgehalt, sind die *Senföle*. Sie sind in Samen und vegetativen Organen der Cruciferen sowie der verwandten Resedaceen, Cappariaceen und einigen anderen Gruppen enthalten. Ihre Muttersubstanzen kann man als Senfölglykoside oder *Glykosinapide* zusammenfassen. Ihre biologische Bedeutung ist nach NÄGELI wohl keine andere als diejenige von Schutzstoffen. Die Senföle liefern beim Verseifen primäre Amine, was für ihre Konstitutionsformel beweisend ist:



Ihre in der Pflanzenwelt vorkommenden Repräsentanten sind vor allem das *Allylsenföl*  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$ , sekundäres *Butylsenföl*  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{CHNCS}$  und das *Phenyläthylsenföl*. Von den einzelnen Glykosinapiden ist am längsten bekannt das *Sinigrin* im schwarzen Senf, das durch einen Enzymkomplex, der in allen senfölführenden Pflanzen vorkommt und unter dem Namen *Myrosinase* zusammengefaßt wird, in Allylsenföl, Traubenzucker und Schwefelsäure gespalten wird. GADAMER hat es wahrscheinlich gemacht, daß das Sinigrin die nachstehende Konstitutionsformel besitzt:



Andere Senfölglykoside wie das *Sinialbin* sind viel komplizierter gebaut. Die Senföle sind toxisch wirksam, so daß bei Verfütterung z. B. von Rapspreßkuchen der Gehalt an Senföl zu beachten ist. Methoden zur Bestimmung von Senfölen in Pflanzen haben verschiedene Forscher wie W. SMITH, M. KUNTZE, H. PÉNAN ausgearbeitet. Hierbei bedient man sich entweder der Oxydation des Senföles mittels alkalischer Permanganatlösung und bestimmt die gebildete Schwefelsäure, oder man leitet das Senföl in stark ammoniakalische Silberlösung, filtriert von dem gebildeten Silbersulfid ab und bestimmt den verbliebenen Überschuß an Silber.

### Literatur.

- ABDERHALDEN, E.: (1) Fermentforschg **11**, 164 (1930). — (2) Naturwiss. **12**, 716 (1924). — ABDERHALDEN, E., u. E. KOMM: Z. physiol. Chem. **134**, 121 (1923); **139**, 147 (1924). — Alkaloide s. dazu Biochemisches Handlexikon, hrsg. v. E. ABDERHALDEN, Bd. 5. Berlin: Julius Springer 1911. — AMBROS, O., u. A. HARTENECK: Z. physiol. Chem. **181**, 24 (1929). — BACH, A.: C. r. Acad. Sci. **122**, 1499 (1896). — BERGMANN, M., E. BRAND u. F. WEINMANN: Z. physiol. Chem. **131**, 1 (1923); BERGMANN, M., u. A. MICKELLEY: Ebenda **140**, 128 (1924). — BERTHELOT: C. r. **98**, 1506 (1884). — BERTRAND: Ebenda **143**, 832, 970 (1906); **147**, 252 (1908); **151**, 325, 884 (1910). — BLEDERMANN, W.: Pflügers Arch. **202**, 223 (1924). — BOURGUELOT: J. Pharmacie **30**, 433 (1894). — BOUSSINGAULT, I. B.: Agronomie. — BRIGL, P.: Ber. chem. Ges. **56**, 1887 (1923). — BRIGL, P., u. R. HELD: Z. physiol. Chem. **152**, 230 (1926); BRIGL, P., R. HELD u. K. HARTUNG: Ebenda **173**, 229 (1928). — BRIGL, P., u. E. KLENK: Ebenda **131**, 66 (1923). — COHN, E. J., u. I. B. CONANT: Z. physiol. Chem. **159**, 93 (1926). — DAKIN, H. B.: Biochemic. J. **12**, 290 (1918) J. biol. Chem. **44**, 499 (1902); Z. physiol. Chem. **130**, 159 (1923). — DUNSTAN, W. R., u. T. A. HENRY: (1) Am. Chim. et Phys. **10**, 118 (1907). — (2) Chem. News **85**, 301 (1902); EDELBACHER, S.: Z. physiol. Chem. **107**, 53 (1919); **108**, 287 (1920); **110**, 153 (1920); **112**, 80 (1920/21). — EULER, H. v., u. K. JOSEPHSON: Ebenda **157**, 122 (1926); **162**, 85 (1926/27).

FISCHER, E.: (1) Ber. chem. Ges. **34**, 433 (1901); Z. physiol. Chem. **33**, 151 (1901). — (2) Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine, Bd. I (1899/1906). Berlin 1906; Bd. 2 (1907/1919). Berlin 1923. — (3) Untersuchungen in der Puringruppe. Berlin: Julius Springer 1907. — FISCHER, E., u. E. ABDERHALDEN: (1) Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 44 (1907). — (2) Z. physiol. Chem. **36**, 268 (1902). — (3) Ebenda **39**, 81 (1903). — FOLIN, O. u. J. M. LOONEY: J. biol. Chem. **51**, 421 (1922). — FÜRTH, O. v. u. Z. DISCHE: Ebenda **146**, 275 (1924). — FÜRTH, O. v., u. E. LIEBEN: Ebenda **109**, 124 (1920). — FÜRTH, O. v., u. E. NOBEL: Biochem. Z. **109**, 103 (1920).

GADAMER: Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 2332 (1897); Arch. Pharmaz. **235**, 44 (1897). — GOLDSCHMIDT, ST., u. A. KINSKY: Z. physiol. Chem. **183**, 244 (1929); GOLDSCHMIDT, ST., u. W. SCHOEN: Ebenda **165**, 279 (1927). — GOLDSCHMIDT, ST., u. CH. STEIGERWALD: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1346 (1925); GOLDSCHMIDT, ST., E. WIBERG, F. NAGEL u. K. MARTIN: Liebigs Ann. **456**, 1 (1927). — GRASSMANN, W.: Z. physiol. Chem. **167**, 202 (1927); GRASSMANN, W., u. A. DYKERHOFF: Ebenda **179**, 41 (1928). — GRÜN, A., u. LIMPÄCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 147 (1927). — GUGGENHEIM, M.: Die biogenen Amine. Berlin: Julius Springer 1924.

HARRIS, D. TH.: Biochemic. J. **20**, 271, 280, 288 (1926). — HAUSMANN, W.: Z. physiol. Chem. **27**, 95 (1899); **29**, 136 (1906). — HELLRIGEL, H., u. W. WILFARTH: Z. Zuckerind. **1888**. — HERZIG, I., u. K. LANDSTEINER: Biochem. Z. **61**, 458 (1914); HERZIG, I.: Z. physiol. Chem. **110**, 156; **111**, 223 (1926); HERZIG, I., u. H. LIEB: Ebenda **117**, 1 (1921). — HERZOG, O. R., u. W. H. GONELL: Naturwiss. **12**, 1153 (1924). — HESSE, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2611 (1899).

JACOBY, M.: Biochem. Z. **39**, 73 (1912).

KARRER, P., CH. GRAENACHER u. H. SCHLOSSER: Helvet. chim. Acta **6**, 1108 (1923). — KATZ, I. R.: Erg. exakt. Naturwiss. **3**, 316 (1924); **4**, 194 (1923); Physik. Z. **25**, 659 (1924); Z. physik. Chem. **122**, 126 (1926). — KLEIN, G.: Naturwiss. **13**, 21 (1925). — KOSSEL, A.: (1) Münch. med. Wschr. **58**, H. 2 (1911). — (2) Z. physiol. Chem. **22**, 176 (1896); **25**, 165, 190 (1898); **37**, 106 (1902/03); **49**, 301 (1906). — KOSSEL, A., u. S. EDELBACHER: Ebenda **110**, 241 (1920); KOSSEL, A., u. F. KUTSCHER: Ebenda **31**, 165 (1900); KOSSEL, A., u. A. I. PATTEN: Ebenda **38**, 39 (1903); KOSSEL, A., u. H. PRINGLE: Ebenda **49**, 318 (1906). — KOSSEL, A., u. E. L. KENNAWAY: Ebenda **72**, 486 (1911). — KOSSEL, A., u. W. STAUDT: Ebenda **156**, 270 (1926). — KÜHNE, W., u. R. H. SCHITTENDEN: Z. Biol. **20**, 11 (1884); **22**, 423 (1885); KÜHNE, W.: Ebenda **29**, 1, 308 (1892). — KUHN, R.: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 857 (1923). — KUNTZE, M.: Arch. Pharm. **246**, 58 (1908). — KYLIN, H.: Z. physiol. Chem. **69**, 169 (1910); **74**, 105 (1911); **76**, 396 (1912).

LEVENE, P. A.: Ill. Biol. Chem. **33**, 425; **40**, 415; **43**, 379 (1920); **55**, 9 (1923); LEVENE, P. A., u. W. A. JAKOBS: Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 3247 (1909); LEVENE, P. A., u. E. S. LONDON: J. Biol. Chem. **81**, 711 (1929); **83**, 793 (1929); LEVENE, P. A., u. T. MORI: Ebenda **83**, 803 (1929). — LINDERSTRÖM-LANG, K.: Z. physiol. Chem. **173**, 32 (1927). — LOEB, J.: Die Eiweißkörper und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen. Berlin 1924. MEYER, K. H.: Biochem. Z. **208**, 1 (1929); **214**, 253 (1929). — MICHAELIS, L., u. A. MENDELSON: Ebenda **65**, 1 (1914). — MICHAELIS, L., u. P. RONA: Ebenda **2**, 219; **3**, 109; **4**, 11; **5**, 365; **6**, 1 (1907). — MOLISCH, H.: Ber. dtsh. bot. Ges. **1**, 150 (1883); Botan. Z. **1894**, 174; **1895**, 131.

NÄGELI: Die Theorie der Gärung, S. 13. 1879. — NEUBERG, C.: Biochem. Z. **13**, 305 (1908); **29**, 279 (1910). — NOAK, K., u. W. KIESSLING: Z. physiol. Chem. **182**, 13 (1929). — NORTHOP, J. H.: Naturwiss. **11**, 713 (1923).

OSBORNE, B. T.: Erg. Physiol. **10**, 62 (1910). — OSBORNE, B. T., u. G. O. CAMPBELL: J. amer. chem. Soc. **18**, 575 (1896). — OSBORNE, B. T., u. I. F. HARRIS: J. of biol. Chem. **3**, 213, 219 (1907); OSBORNE, T. B., u. F. W. HEYL: Ebenda **5**, 187, 197 (1908); Amer. J. Physiol. **22**, 423 (1908). — OSBORNE, B. T., L. B. MEENDEL u. I. F. HARRIS: Ebenda **14**, 259 (1905). — OSBORNE, B. T., u. J. STRAUSS: Darstellung der Proteine der Pflanzenwelt, in E. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Bd. 8. Berlin 1922. — OSBORNE, B. T., u. A. I. WAKEMANN: J. of biol. Chem. **42**, 1 (1920); **49**, 63 (1921); **53**, 411 (1922).

PAULI, W.: Kolloidchemie der Eiweißkörper, S. 31. Dresden u. Leipzig 1920. — PENAN, H.: J. Pharmacie **6**, 160 (1912). — PFEIFFER, P.: Organische Molekülverbindungen. 1922. — PFEIFFER, P., u. J. V. MODELSKI: Z. physiol. Chem. **81**, 329 (1912); **85**, 1 (1913); PFEIFFER, P., u. F. WITTKA: Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1041, 1289, 1938 (1915); PFEIFFER, P., u. J. WÜRGER: Z. physiol. Chem. **97**, 128 (1916); PFEIFFER, P.: Ebenda **133**, 22 (1924). — PINCUSSEN, L.: Erg. Physiol. **19**, 145 (1921). — PLIMMER, R. H.: Biochem. J. **10**, 115 (1916); **19**, 1004 (1925).

RIMINGTON, C. L.: Biochemic. J. **21**, 272 (1926/27); RIMINGTON, C. L., u. H. D. KAY: Ebenda **20**, 777 (1926). — RITTHAUSEN, H.: J. prakt. Chem. **23**, 412 (1881); **24**, 321 (1881); **25**, 130 (1882).



- SAKAGUCHI, S.: J. of Biochem. **5**, 25 (1925). — SCHIFF, H.: Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 398 (1896); Liebigs Ann. **299**, 236 (1897); **319**, 300 (1901). — SCHULTZ, N. F., u. R. ZSIGMONDY: Hoffmeister Beitr. **3**, 137 (1902). — SCHULZE, E.: Z. physiol. Chem. **24**, 18 (1898); **26**, 411 (1899); **30**, 241 (1900); SCHULZE, E., u. E. WINTERSTEIN: Ebenda **33**, 547 (1901); **35**, 299 (1902); **45**, 38 (1905); **65**, 431 (1910); **71**, 31 (1911). — SIEGFRIED, N.: Ebenda **43**, 44 (1904); **48**, 54; **50**, 163 (1906); **58**, 215 (1908). — SJÖLLEMAN, B., u. I. I. RINKES: Ebenda **76**, 369 (1912). — SLYKE, D. D. VAN: (1) Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3170 (1910). — (2) J. of biol. Chem. **10**, 15 (1911); **22**, 281 (1915); **39**, 479 (1919); Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3170 (1910). — SMITH, W. J.: Z. physiol. Chem. **12**, 427 (1888). — SÖRENSEN, P. L.: (1) Biochem. Z. **7**, 45, 407 (1907); **25**, 1 (1910). — (2) Z. physiol. Chem. **103**, 104 (1918). — (3) Ebenda **103**, 1 (1918). — SÖRENSEN, S. P. L., K. LINDERSTRÖM-LANG u. E. LUND: J. gen. Physiol. **8**, 543 (1927); Z. physiol. Chem. **103**, 1 (1918). — SÖRENSEN, S. P. L., u. M. HOEYRUP: Ebenda **103**, 211 (1918). — SPIEGEL-ADOLF, M.: Biochem. Z. **204**, 1 (1929); **213**, 475 (1929). — SSADKOW, W. S., u. E. ZELINSKY: Ebenda **136**, 241, (1921); **179**, 326 (1926). — STARY, Z.: (1) Z. Physiol. **136**, 160 (1924); **144**, 147 (1925); **175**, 178 (1928). — (2) Ebenda **186**, 137 (1930). — STEUDEL, H., u. E. PEISER: Z. physiol. Chem. **122**, 298 (1922); STEUDEL, H., u. S. OSATO: Ebenda **124**, 227 (1922/23); s. auch S. NAKAGAWA: Ebenda **124**, 274 (1922/23); TAKALATA, T.: Ebenda **136**, 82 (1924). — SVEDBERG, T., u. I. B. NICHOLS: Ebenda **121**, 65 (1926); SVEDBERG, T., L. M. CARPENTER u. D. C. CARPENTER: J. amer. chem. Soc. **52**, 241 (1930). — TAGUE, E. L.: J. amer. chem. Soc. **47**, 418 (1924/25). — TANRET: C. r. **149**, 222 (1909). — TREUB, M.: Ann. Jard. bot. Buitenzorg **8**, 85 (1912). — TRIER, G.: Z. physiol. Chem. **76**, 496 (1912). — TRÖNSEGAARD, N.: Ebenda **112**, 86 (1920/21); **127**, 137; **130**, 84 (1923); **142**, 35 (1925). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E.: Z. physiol. Chem. **132**, 181 (1923). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E., u. W. KLEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 640 (1928). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E., W. KLEIN u. A. SCHÄFFNER: Ebenda **61**, 2092 (1928). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E., u. G. KÜNSTNER: Z. physiol. Chem. **171**, 290 (1927). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E., u. A. PURR: (1) Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2217 (1929). — (2) Z. physiol. Chem. z. Z. im Druck. — WALDSCHMIDT-LEITZ, E., u. A. SCHÄFFNER: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1356 (1925). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E., A. SCHÄFFNER, I. BEK u. E. BLUM: Z. physiol. Chem. **188**, 17 (1930). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E., A. SCHÄFFNER u. W. GRASSMANN: Ebenda **156**, 68 (1926). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E., A. SCHÄFFNER, H. SCHLATTER u. W. KLEIN: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 299 (1928). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E. u. G. v. SCHUCKMANN: Ebenda **62**, 1881 (1929). — WEIDENHAGEN, R.: Z. Ver. dtsh. Zuckerind. **79**, 591 (1929). — WELLS, H. G., u. T. B. OSBORNE: J. inf. Dis. **8**, 66 (1911). — WILLSTÄTTER, R.: Untersuchungen über Enzyme. 2 Bde. Berlin 1928. — WILLSTÄTTER, R., W. GRASSMANN u. O. AMBROS: Z. physiol. Chem. **151**, 307 (1925/26). — WILLSTÄTTER, R., u. A. STOLL: Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin: Julius Springer 1913. — WILLSTÄTTER, R., u. E. WALDSCHMIDT-LEITZ: Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2988 (1921). — ZUVERKALOW, D.: Z. physiol. Chem. **163**, 185 (1926/27).

## 2. Die anorganischen Bestandteile.

Von

Dr. KARL BORESCH

ord. Professor an der landwirtschaftlichen Abteilung der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.

Mit 2 Abbildungen.

### Einleitung.

Von den anorganischen Bestandteilen des Pflanzenkörpers werden hier die Aschenstoffe und das Wasser behandelt, hinsichtlich der anorganischen Verbindungen des Stickstoffes (Nitrate, Nitrite, Ammoniak) sei auf den vorangegangenen Abschnitt dieses Handbuches verwiesen. Auch die Konzentration an Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen in der Pflanze wird entsprechend der herrschenden Gepflogenheit nicht in diesem Rahmen besprochen.

Die in einem pflanzlichen Organ enthaltene Wassermenge wird aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den die Frischsubstanz durch das Trocknen bei 100 bis 110° C erfährt. Die mit der Ermittlung des Frischgewichtes und vor allem der

Trockensubstanz verbundenen Fehler und Ungenauigkeiten übertragen sich daher auch auf die Feststellung des Wassergehaltes. Beim Trocknen über 100° verdampft zwar fast alles Wasser, doch können mit ihm auch andere, der wasserfreien Substanz zugehörige flüchtige Stoffe (Ammoniak, ätherische Öle u. a.) verlorengehen, umgekehrt kann z. B. bei fettreichen Substanzen durch Anlagerung von Sauerstoff das Trockengewicht erhöht werden. Ferner können erhebliche Trockensubstanzverluste bei wasserreichen lebenden Pflanzen dadurch entstehen, daß die Atmung während einer langsamen Trocknung an der Luft oder bei der üblichen Vortrocknung noch längere Zeit weitergeht (F. GIESECKE [1, 2], A. ZBOROVSKY u. a.). Auch kann sich der Wassergehalt einer pflanzlichen Substanz bei der Zerkleinerung in der Mühle ändern (H. NEUBAUER). In jedem einzelnen Falle hat sich daher die Wasserbestimmung dem in Untersuchung stehenden Objekt anzupassen.

Auf noch größere Schwierigkeiten stößt die Ermittlung der Mineralbestandteile des Pflanzenkörpers, die man gemeinhin unter dem Begriff der *Aschenstoffe* zusammenzufassen pflegt. Dem organischen Stoffbestand der Pflanze angehörende Elemente finden sich in mineralisierter Form in der Asche wieder, komplex gebunden gewesene Ionen, Esterphosphorsäure, Ätherschwefelsäure und Cystinschwefel, sie alle nehmen nun durch ihren Übergang in unverbrennliche Form Anteil an der Aschensubstanz, ja selbst der Kohlenstoff des Pflanzenkörpers findet sich zum Teil als Carbonat in der basenreichen Pflanzenasche wieder. Der in den Carbonaten und Sulfaten der Asche enthaltene Sauerstoff entstammt zum Teil der Luft. Auch der äußerlich der Pflanze anhaftende Sand und Ton teilen sich als schwer abtrennbare Fremdkörper der Asche mit und ebenso verschiedene die Oberfläche mancher Pflanzen überziehende Auflagerungen vornehmlich von Kalk oder Eisen, über deren Zugehörigkeit zu den anorganischen „Bestandteilen des Pflanzenkörpers“ man geteilter Meinung sein kann. Umgekehrt können dem Mineralbestand der Pflanze angehörige Stoffe bei der Veraschungstemperatur sich verflüchtigen. Das gilt vor allem vom Stickstoff, der doch zum Teil auch in anorganischer Form in der Pflanze vorkommt. Aber auch andere Mineralstoffe können beim Veraschen verlorengehen, besonders wenn das Veraschen ohne Zusätze vorgenommen wird, wie Chlor, Schwefel, Phosphor, Arsen und Schwermetalle (Blei, Kupfer, Zink). Es bedarf daher der Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln, um die Veraschung richtig durchzuführen (B. TOLLENS; J. KOENIG [1] Bd. I, S. 310ff.; J. G. MASCHHAUPT [2]). Aber selbst die nach dem Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand von der Rohasche verbleibende Reinasche kann nach dem Gesagten nicht gleichgesetzt werden der Gesamtheit der mineralischen Bestandteile der Pflanze, und der Gehalt der Trockensubstanz an Reinasche gibt nur eine ungefähre Vorstellung von dem tatsächlichen Gewichtsverhältnis zwischen dem organischen und anorganischen Stoffbestand des Pflanzenkörpers.

Und ebensowenig ist die prozentische Zusammensetzung der Reinasche ein getreues Abbild der Mineralstoffverhältnisse im Pflanzenkörper. Schon der Basen- und Säurenanteil in der Asche wird quantitativ und qualitativ ein anderer sein als in der Pflanze. Dort treten die Basen zum Teil als Salze organischer Säuren auf, in der Asche sind die gleichen Basen gebunden an Säuren, die wie die Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure zum Teil erst durch Zersetzung und Oxydation bei der Veraschung entstanden sind. Der Pflanze zufällig anhaftende Mineralsubstanzen (Staub) können beträchtliche Unsicherheiten in die Aschenanalyse hineinbringen, z. B. kann dadurch das Vorkommen von Silicium oder Aluminium in der Pflanze, ein hoher Eisengehalt u. a. m. vorgetäuscht werden.

Trotz all dieser Unzulänglichkeiten ist die Bestimmung der Reinasche und ihrer Zusammensetzung auch heute noch ein vielfach unentbehrliches Hilfsmittel

bei der Untersuchung des Pflanzenkörpers, das bei der nötigen Kritik besonders für vergleichende Untersuchungen vortreffliche Dienste leistet. Wenn auch der Gesamtanalyse der Pflanzenasche nicht mehr jene Bedeutung beigemessen wird wie ehemals, wäre doch eine Nachprüfung der zahlreichen alten Angaben dieser Art mit neuen Methoden sehr erwünscht (Methodisches bei B. TOLLENS; F. CZAPEK, S. 531 ff.; H. LUNDEGÅRDH [2]; A. RIPPEL, BEHR u. WIANGKE). Zu der früher ausschließlich gehandhabten Aschenanalyse gesellen sich in neuerer Zeit für die Untersuchung von pflanzlichen Organen, Geweben und Säften geeignete Mikrobestimmungen, die über die Verteilung der Mineralstoffe im Pflanzenkörper Aufschluß geben (H. MOLISCH [5], O. TUNMANN) und Versuche, durch Anwendung verschiedener Extraktionsmittel etwas über die Form, in der die Mineralstoffe in der Pflanze auftreten, zu erfahren.

## I. Wasser (Wassergehalt der Pflanzen und Pflanzenorgane, seine Schwankungen und Änderungen).

Unter allen den Pflanzenkörper zusammensetzenden Stoffen steht das Wasser seiner Menge nach an erster Stelle. Seine Bedeutung ergibt sich auch daraus, daß tätiges Leben an einen hohen Wassergehalt der Pflanze und ihrer Organe gebunden ist. Die folgende aus dem Werke J. KOENIGS (2) zusammengestellte und durch Angaben A. STUTZERS ergänzte Tabelle I unterrichtet über den mittleren Wassergehalt in Prozenten des Frischgewichtes vornehmlich bei Kulturpflanzen und ihren Organen.

Tabelle I.

Ganze Pflanzen:			
	%		%
Gräser . . . . .	70,0—82,9	Rhabarber, Blattstiele . . . . .	94,5
Leguminosen . . . . .	74,0—86,0	Steckrübe, Blatttrippen . . . . .	92,9
Siehe auch Tabelle 8.		Blumenkohl . . . . .	90,9
Wurzelgewächse, Knollen,		Spargelsprosse . . . . .	93,7
Zwiebeln:		Samen und Früchte:	
Zuckerrübe, Blätter . . . . .	83,5	Winter-, Sommerweizen . . . . .	13,37
Zuckerrübe, Wurzeln . . . . .	81,3	Roggen . . . . .	13,37
Futtermübe, Blätter . . . . .	90,5	Gerste, deutsche Sorten . . . . .	12,95
Futtermübe, Wurzeln . . . . .	88,0	Hafer . . . . .	12,81
Möhre, Blätter . . . . .	82,0	Mais . . . . .	13,32
Möhre, Wurzeln . . . . .	86,8	Buchweizen . . . . .	13,27
Weißrübe, Blätter . . . . .	89,8	Puffbohne . . . . .	14,00
Weißrübe, Wurzeln . . . . .	90,7	Erbsen . . . . .	13,80
Rotrübe, Wurzeln . . . . .	88,1	Sojabohnen . . . . .	10,14
Cichorie, Blätter . . . . .	85,0	Gelbe Lupine . . . . .	14,71
Cichorie, Wurzeln . . . . .	78,8	Lein . . . . .	8,96
Batate, Knollen . . . . .	71,7	Raps . . . . .	7,28
Topinambur, Blätter . . . . .	80,0	Rüben . . . . .	7,86
Topinambur, Knollen . . . . .	79,1	Senf, weißer . . . . .	7,18
Kartoffel, Blätter . . . . .	82,5	Mohn . . . . .	8,15
Kartoffel, Knollen . . . . .	74,9	Sonnenblumen . . . . .	8,58
Perlzwiebel, Zwiebel . . . . .	70,2	Hanf . . . . .	8,92
Lauch, Zwiebel . . . . .	87,6	Ricinus . . . . .	6,46
Sellerie, Knollen . . . . .	84,1	Kümmel . . . . .	13,15
Rettig, Knollen . . . . .	86,9	Taumellolch . . . . .	10,90
Radieschen, Knollen . . . . .	93,3	Quecke . . . . .	14,12
Blattgemüse u. a.:		Kornrade . . . . .	12,71
Rot-, Weißkraut . . . . .	90,1	Feldpfennigkraut . . . . .	7,58
Spinat . . . . .	89,2	Hederich . . . . .	7,12
Endiviensalat . . . . .	94,1	Edelkastanie, ungeschält . . . . .	39,82
Kopfsalat . . . . .	94,3	Eicheln, ungeschält . . . . .	37,12
Rapünzchen . . . . .	93,4	Johannisbrot, Frucht . . . . .	15,36
		Banane, Fruchtfleisch . . . . .	74,95

Gurke, Frucht . . . . .	95,36	Kirsche, Frucht . . . . .	80,57
Kürbisfrucht . . . . .	88,83	Weintraube, Frucht . . . . .	79,12
Äpfel, Frucht . . . . .	84,37	Erdbeere, Frucht . . . . .	86,99
Birnen, Frucht . . . . .	83,83	Stachelbeere, Frucht . . . . .	85,61
Zwetschge, Frucht . . . . .	81,18	Apfelsine, Frucht . . . . .	84,26

Der Wassergehalt von *holzigen Pflanzen* erhellt aus den in Tabelle 2 enthaltenen Angaben von HENRY.

Tabelle 2.

	Eber- esche %	Holz- apfel %	Vogel- kirsche %	Hasel- nuß %	Hain- buche %	Zitter- pappel %	Hohe Rüster %	Feld- ahorn %	Buche %	Eiche %	Esche %
Stamm m. Rinde	41,00	45,45	38,93	42,82	41,23	41,72	41,54	39,14	38,07	38,31	32,16
Rinde . .	44,62	50,63	43,24	36,25	34,92	38,47	44,29	44,18	46,69	40,66	47,05
Zweige .	36,66	40,39	32,96	33,80	38,22	37,49	39,07	35,55	38,16	37,35	37,62
Blätter .	56,83	47,64	63,05	44,36	56,16	48,12	68,29	49,20	56,60	57,03	64,30

Die Rinde ist stets wasserreicher als das Holz (vgl. auch H. P. TRAUB, Tabelle 7, S. 188). Sehr wasserreich pflegt das Markgewebe zu sein (G. KRAUS [1]). Doch liegen die mittleren Wassergehalte der Blätter von Laubböhlern nach EBERMEYER (1) höher als hier angegeben ist.

Pyramidenpappel . . . . .	70,49
Esche und Roßkastanie . . . . .	65,90
Schwarzerle und Akazie . . . . .	64,10
Eiche, Ulme, Weißerle, Linde . . . . .	63,32
Birke, Vogelbeere, Bergahorn . . . . .	61,66
Weide, Spitzahorn, Aspe . . . . .	59,48
Rotbuche, Hainbuche, Feldahorn, Silberpappel . . . . .	57,02

Die prozentische Verteilung des Wassers in den oberirdischen Organen einer Pflanze soll noch durch folgende Beispiele erläutert werden:

	Ganze Pflanze %	Blätter %	Stengel %	Weibliche Blüten %	Männliche Blüten %
Grünmais in der Blüte 26. Sept. (A. LECLERC) . .	83,14	81,00	84,60	88,96	55,70
Hopfen(Auscha)(FR.HANUSCH)	74,50	74,59	73,13	76,60	
Weinrebe (PENEAU) . . . . .	63,7	oben 51,4 unten 56,7	oben 55,9 unten 52,1	Frucht Kämme 63,1 Schale 80,9 Most 95,0	

Der Wassergehalt der *Blätter* der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen bewegt sich meist zwischen 75—85%, ähnliche Werte weist er in Blütenblättern auf: *Paeonia tenuifolia* 84,7%, *Rosa spec.* 81,1%, *Papaver somniferum* 82,5%, (S. IVANOW). Immerhin nähern sich die in Tabelle 1 für Blattgemüse verzeichneten Höchstwerte schon den wasserspeichernden Succulenten, z. B. *Peperomia incana* 95,60%, *Cotyledon glauca* 95,53% (HÄRDTL). Das andere Extrem bilden die sklerophyllen Pflanzen (Hartlaubgewächse) z. B. *Cycas revoluta* 59,4%, *Phyllostachys bambusoides* 59,0%, *Arundo phragmites* 55,7%, *Mahonia* 49,6—55,8%, *Vinca minor* 66,7%, *Ilex* 58—65%: wiederum Werte, die auch von den Blättern unserer Laubbäume erreicht werden.

Stiel und Rippe sind meist wasserreicher als die Spreite (FR.VON HÖHNEL [1]). So enthielt nach unveröffentlichten Messungen HÄRDTLs

	in Spreite %	im Blattstiel %
Humulus Lupulus, 4. September . . . . .	67,5—69,0	78,0—88,0
Helianthus annuus, 5. September . . . . .	74,7	89,6—90,7
Nymphaea alba, 2. September . . . . .	87,0	90,0—93,4
Hedera Helix, 10. Juli . . . . .	67,8	77,1
Cecropia palmata (junges Blatt) } Glas-	85,2	91,5
Aralia Baueri (junges Blatt) . } haus-	79,5	87,7
Aralia Baueri (altes Blatt) . } pflanzen	78,0	85,2

Schwimblätter von *Polygonum amphibium* enthielten 78—83%, Luftblätter 74% Wasser. In den fiederschnittigen Blättern von *Sambucus nigra* nahm der Wassergehalt vom untersten Blattpaar bis zum Spitzenblatt ab. Ferner stellte HÄRDTL im Wassergehalt geringe Unterschiede zwischen Blattober- (91,95%) und Blattunterseite (92,98%) bei *Monstera deliciosa* fest. Über die Verteilung des Wassers im Rübenblatt sei auf B. E. GILBERT und ADAMS verwiesen.

Unter den Organen der Pflanzen sind die *Samen* die wasserärmsten und unter ihnen wiederum die fetthaltigen; außer den Ölpflanzensamen sei auf die fettreichen Samen des Feldpfennigkrautes und Hederichs verwiesen (Tabelle 1). Ähnliche durch den Fettgehalt bedingte relative Änderungen des Wassergehaltes finden sich auch beim Tier (M. RUBNER).

Bei *Früchten* bestehen große Unterschiede im Wassergehalt, je nachdem, ob es sich um assimilierende, sklerotisierte oder fleischige Früchte handelt. Die in Tabelle 3 aufgenommenen Beispiele sollen die oft sehr unterschiedlichen Wassergehalte in den einzelnen Teilen von Früchten veranschaulichen:

Tabelle 3.

	Pflaume (E. WOLFF[1], 126) %	Zwetschge (Ebenda S. 117) %	Kürbis (R. ULBRICHT) %
Ganze Frucht . . . . .	83,77	58,62	90,90
Schale, Haut . . . . .	69,05	—	86,50
Fleisch . . . . .	90,25	69,03	93,70
Samengehäuse . . . . .	—	—	93,00
Kern . . . . .	61,56	30,90	—
Samenschale . . . . .	20,04	—	32,00
Sameninneres . . . . .	—	—	26,30

*Unterirdische Speicherorgane* zählen dank der in ihnen enthaltenen Wasserreserve zu ähnlich wasserreichen Pflanzenteilen wie es die Blätter sind.

Frisch entnommener Zuckerrohrpollen besaß 48,7—51,1% Feuchtigkeit (DUTT und AYYAR).

Ein Blick sei noch auf die *niederen Pflanzen* geworfen, deren Wassergehalt ebenfalls sehr unterschiedlich ist. Algen enthalten 95—98% Wasser, Pilze 77,06 (Trüffel) bis 94,31 (*Coprinus comatus*) (vgl. J. KOENIG [2], A. ZEGA). Einen ähnlich hohen Wassergehalt dürften aktive Bakterien aufweisen (F. BRIEGER). In Flechten ist der Wassergehalt sehr großen Schwankungen unterworfen; im lufttrockenem Zustand enthalten sie etwa 10% Wasser (E. SALKOWSKI).

Der Wassergehalt der höheren Landpflanzen ist das Ergebnis der Menge des von den Wurzeln aufgenommenen und des durch den Sproß abgegebenen Wassers. Weil diese beiden Größen zueinander nicht streng proportional sind, berühren alle Faktoren, die auf die Wasserabsorption und Transpiration von Einfluß sind, auch den Wassergehalt der Pflanze und damit auch den für ihren Stoffwechsel und ihr Wachstum höchst wichtigen Sättigungszustand oder Sättigungsgrad (H. WALTER [1,2]). Dadurch ist der Wassergehalt der Pflanze dauernden Schwan-

kungen unterworfen, die bei negativer Bilanz im Wasserdefizit, bei positiver in der Turgescenz des Körpers ihren Ausdruck finden. Das Wasserdefizit, die auf den höchst erreichbaren Wassergehalt der Pflanze fehlende Wassermenge, führt schließlich zum Welken der Pflanzen (R. KÔKETSU). Bei manchen Pflanzen, wie *Impatiens parviflora*, genügt dazu schon ein sehr geringer Wasserverlust, andere, wie z. B. *Helianthus* und *Atriplex*, welken erst bei höherem Wasserverlust als etwa bei dem um die Mittagszeit auftretenden (N. A. MAXIMOW und KRASNOSELSKY). Pflanzen, die nicht über Wasserspeicher wie die Succulenten verfügen, sind auf einen dauernden Ersatz des verdunsteten Wassers angewiesen (Bilanztypus HUBERS [1, 2]). Über die wasserspeichernden Gewebe und Zellen ist bei G. HABERLANDT (S. 371 ff.) und LECLERC DU SABLON (2) nachzulesen.

Bei krautigen Mesophyten beträgt das Wasserdefizit am Tage nur wenige Prozente (R. C. KNIGHT; KRAUS [2] S. 7; E. C. MILLER), kann aber auch unter gemäßigten Bedingungen zur Mittagszeit heißer Sommertage bis zu 28 % betragen (N. A. MAXIMOW und T. A. KRASNOSELSKY). Es ist sehr von den Standortbedingungen abhängig. Nach LJIN betrug es bei *Plantago major* auf einer Wiese morgens nur 3 % und im Maximum 20 %, in der Steppe morgens 19 % und im Maximum 40 %. Überhaupt bilden Steppen- und Wüstenpflanzen mit ihren dauernd sehr hohen und täglich stark schwankenden Wasserverlust das Extrem in dieser Hinsicht (B. E. LIVINGSTONE und BROWN; FR. LLOYD; O. STOCKER [2], M. HENRICI [3], E. SCHRATZ, s. S. 284). Hingegen sind die Wasserdefizite bei arktischen Pflanzen sehr niedrig und die Tagesschwankungen gering.

Auf den täglichen Schwankungen des Wassergehaltes beruhen die schon von G. KRAUS (2) beobachteten Änderungen der Blattdicke; der Blattdurchmesser zeigt vom frühen Morgen bis zu dem in die Nachmittagsstunden fallenden Minimum ein ständiges Fallen. FR. BACHMANN verfolgte diese Dickenänderungen der Laubblätter mit einem sehr empfindlichen Hebel pachymeter. Sie traten schon bei einer Änderung der Luftfeuchtigkeit um weniger als 3,5 % ein. Mit sinkendem Wassergehalt des Bodens nahm auch die Dicke des welkenden Blattes in Form einer S-förmigen Kurve ab, um bei Wasserzufuhr mehr oder weniger rasch wieder dem Maximum zuzustreben. Die Schrumpfungen der Blattfläche welkender Pflanzen beruhen nach W. ALEXANDROW hauptsächlich auf der Verkleinerung der Interzellularräume, zum geringeren Teil auf der Abnahme des Zellvolumens selbst.

In geringerem Grade als das die Transpiration bestimmende Dampfdruckdefizit der Atmosphäre machen sich andere Außenfaktoren auf den Wassergehalt der Pflanze geltend. Auch handelt es sich meist um Gelegenheitsbeobachtungen. Systematische Untersuchungen fehlen, doch sprechen verschiedene physiologische Befunde für die Existenz solcher Beziehungen.

F. BRIEGER (1928) untersuchte des näheren den Einfluß einer Konzentrationsänderung auf die Wasseraufnahme. In Versuchen C. MONTFORTS bewirkte ein Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  zu KNOPScher Nährlösung ein rasches Welken der Versuchspflanze, weil die durch den Zusatz herbeigeführte Depression der Wasseraufnahme der Transpirationshemmung vorausleitete. Nach Entfernung des hemmenden Agens aber schnellte die Absorptionsgröße jäh über die Transpirationsgröße hinaus und bewirkte schließlich auch den Anstieg dieser. Kaliumsalze gestalten die Wasserversorgung junger Getreidepflanzen durch Förderung der Wasseraufnahme der Wurzeln und Herabsetzung der Transpiration sehr günstig, Calciumsalze hingegen durch Entfaltung gerade entgegengesetzter Wirkungen ungünstig, in einem Gemisch beider Salze ist Absorption und Transpiration größer als in isotonischen Kalisalzlösungen (B. HANSTEEN-CRANNER [2], J. KISSER [2]). W. FISCHER findet ebenso wie P. WAGNER (2), G. JANSSEN und R. P. BARTHOLOMEW u. a. stets eine Erhöhung des Wassergehaltes der Versuchspflanzen durch Kaligaben (besonders chlorhaltige), nur bei Zuckerrübenwurzeln wurde der Wassergehalt durch Kali herabgesetzt. Den Angaben RITTERS ist zu entnehmen, daß Stickstoffdüngung den Wassergehalt von Zuckerrüben zu erhöhen scheint. Nach P. N. KONSTANTINOFF transpirieren gedüngte Pflanzen schwächer als ungedüngte. Desgleichen beobachtet W. SCHLEUSENER bei den von ihm herangezogenen Hirsearten bis zur 8.—10. Woche einen höheren Wassergehalt auf den gedüngten Parzellen (K, P, N) gegenüber den ungedüngten.

Auch die Beleuchtung beeinflusst den Wassergehalt. Nach G. KRAUS (1) scheinen etiolierte Keimlinge etwas wasserreicher zu sein als am Licht erwachsene. Im Schatten gewachsene Pflanzen und Blätter sind in der Regel wasserreicher als Sonnenexemplare (R. WILLSTÄTTER und A. STOLL, S. 55; H. KOSAKA, s. S. 284). Doch können Pflanzenarten sonniger Standorte wasserreicher sein als schattenliebende Arten, z. B. ein Blatt von

Hieracium Pilosella mit 79,3 % Wassergehalt gegenüber dem Efeu- oder Aspidistrablatt mit 67,0 % Wasser (M. GEIGER).

Besser bekannt ist die Abhängigkeit des Wassergehaltes der Pflanze und ihrer Organe von der *Entwicklung* oder dem *Alter*. Angaben über den Gang des Wassergehaltes in ganzen Pflanzen finden sich z. B. für Englisches Raigras und Zuckerrohr bei E. VON WOLFF (1), II, S. 23 u. 20.

Englisches Raigras.

6. V.	26. V.	10. VI.	24. VI.	10. VII.	22. VII.	5. VIII.
81,23	83,51	82,95	82,44	82,25	76,98	74,88 %

Zuckerrohr.

	14. VIII.	14. IX.	22. X.	23. XI.	20. XII.	26. I.	27. II.	30. III.
Stengel und Blätter	80,7	83,5	85,6	84,1	80,1	75,7	74,8	77,6 %

Dem gleichen Werke sind die folgenden Angaben (Tabelle 4) über die Änderungen des Wassergehaltes in der wachsenden Leinpflanze und ihren Teilen entnommen (E. VON WOLFF [1] I, S. 108), während die Untersuchungen an den Organen der Roggenpflanze von B. SCHULZE (1) stammen.

Tabelle 4.

		6. Juni	13. Juni	22. Juni	2. Juli	7. Juli
<i>Leinpflanze.</i>		6—10 Zoll hoch	10—16 Zoll hoch	In Blüte	Verblüht	Unreife Samen
Ganze Pflanze . . . . .	% Wasser	88,08	84,80	77,09	71,33	67,85
Stengel . . . . .	„ „	89,90	83,88	74,72	67,35	64,35
Blätter . . . . .	„ „	86,60	84,22	82,97	77,71	73,21
<i>Roggen.</i>		29. Okt.	22. April	20. Mai Im Schossen	16. Juni In der Blüte	
Wurzeln . . . . .	„ „	85,80	86,00	78,12	74,95	
Stengel mit Blättern . . . . .	„ „	86,64	84,59	77,90	63,20	
Ähren . . . . .	„ „	—	—	75,48	61,48	
Ganze Pflanze . . . . .	„ „	86,24	84,75	77,71	64,30	
In 100 Pflanzen . . . . .	g Wasser	17,42	180,38	676,01	461,40	
In 100 Pflanzen . . . . .	g Tr.-Subst.	2,78	36,32	193,89	257,22	

Den Beispielen ist zu entnehmen, daß die Jugendstadien der Pflanzen, ähnlich wie die der Tiere, im allgemeinen durch einen hohen Wassergehalt ausgezeichnet sind, der sofort oder nach einem anfänglichen Anstieg in den jüngsten Stadien allmählich abfällt. Der Wassergehalt der Roggenpflanze sinkt vom Beginn der Vegetation im Herbst zuerst langsam bis zum Frühjahr und dann schneller; bis zur Zeit des Schossens ist er in allen Organen ziemlich gleich, erst von diesem Zeitpunkt ab sinkt der Wassergehalt der oberirdischen Organe stärker als der der Wurzel. Nach S. WEISER und A. ZAITSCHEK nimmt auch der mittlere Wassergehalt des Grünmaises vom Erscheinen der Rispe von 87,23 % mit fortschreitender Reife dauernd ab, im Durchschnitt um 0,24 % täglich bis zu etwa 70 % in einer im August geschnittenen Probe.

Diesem Verhalten ganzer Pflanzen liegt ein gleichsinniger Gang des Wassergehaltes der Blätter und Sprosse zugrunde. Nach HURD-KARRER besteht kein innerer Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt der Blätter des Weizens und seiner Blütezeit.

Die im Frühjahr aus der Knospe sich entfaltenden Sprosse zeigen einen sprunghaften Anstieg des Wassergehaltes wie aus Angaben G. ANDRÉS (3) über die Entwicklung von Kastanienknospen und solchen KURSSANOWS über austreibende Knospen von *Quercus pedunculata* erhellt:

Kastanienknospen	Wassergehalt %	Eichenknospen	Wassergehalt %
26. Februar; noch ruhend . . . .	44,37	7. Mai; Knospen noch geschlossen	48,7
14. März; Beginn des Treibens . .	61,24	10. Mai; Knospen noch geschlossen	53,7
29. März; Beginn des Treibens . .	66,64	13. Mai; Knospen noch geschlossen	58,7
9. April; alle Knospen treiben . .	72,12	15. Mai; Beginn des Treibens . . .	64,2
18. April; einige Blätter entfaltet .	79,30	17. Mai; Treiben . . . . .	67,3
23. April; Blüten erscheinen . . . .	82,20	19. Mai; Treiben . . . . .	72,5
28. April; Länge 20—25 cm . . . .	61,62	21. Mai; alle Knospen entfaltet . .	74,7

Auf ein frühzeitig erreichtes Maximum folgt ein allmählicher Abfall des Wassergehaltes in den Blättern der Kastanie und anderer Laubbäume (E. WOLFF [1] II, S. 75, 84), wie auch die folgende Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5.

Kastanienblätter . . . . .	1. Mai	72,0	16. Sept.	57,0	12. Okt.	44,8	% Wasser								
	2. Mai	73,5	3. Juli	64,1	7. Sept.	55,4	„ „								
Robinienblätter . . . . .	30. April	67,5	14. Sept.	51,0	19. Okt.	50,3	„ „								
	29. April	70,0	3. Juli	60,2	7. Sept.	54,4	„ „								
Vogelkirschblätter . . . . .	Mai	76,7	Juni	59,8	Juli	56,4	Aug.	49,3	Sept.	52,6	Okt.	59,6	Nov.	54,5	„ „
	nach RISSMÜLLER . . . . .	79,2	65,7	64,0	62,3	63,7	62,6	66,4	„ „						

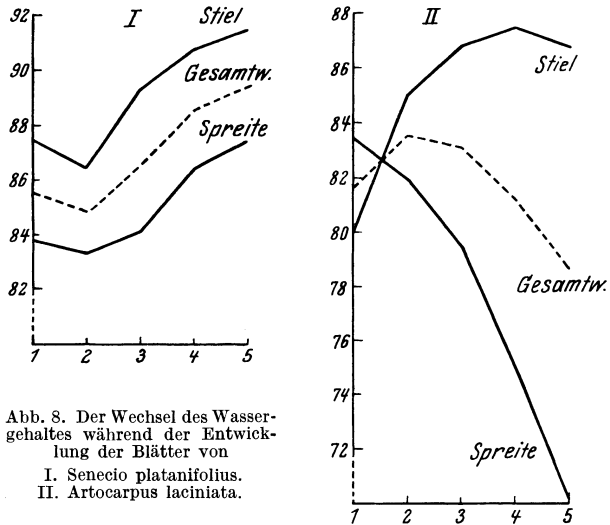
Weitere Angaben über den Wassergehalt von Blättern während der Entwicklung finden sich bei FR. VON HÖHNEL (1). Die Änderung des Wassergehaltes in Stiel und Spreite mit fortschreitender Vegetation untersuchte G. KRAUS ([1] S. 12) bei Begonia und HÄRDTL bei den Blättern von Senecio platanifolius und Artocarpus laciniata (Abb. 8).

Auch in immergrünen Blättern scheint der Wassergehalt mit dem Alter abzunehmen. Nach

L. DULK (zit. b. E. WOLFF [1] II, S. 86) betrug der Gehalt an Wasser, mit dem allerdings auch das flüchtige Terpentinöl mitbestimmt wurde, in Kiefernadeln

Alter der Nadeln . . . . .	5. Juli				27. Okt.	
	1-	2-	3-	4-	1-jährig	2-jährig
Wassergehalt . . . . .	70,7	51,7	51,6	50,7	63,0	59,7 %

In Wurzeln und unterirdischen Speicherorganen scheint der Wassergehalt während der Vegetationsperiode geringeren Schwankungen unterworfen zu sein





als in Blättern wie folgende nach Angaben bei E. VON WOLFF (1) I, S. 75—89 zusammengestellte Tabelle 6 zeigt. Nach H. SCHULZ wies jedoch die Zichorie während der Beobachtungszeit vom 13. Juni bis 11. September einen Abfall des Wassergehaltes auf, der in den Blättern von 89,6—87,5 in den Wurzeln noch tiefer von 89,1—78,0% reichte. Mutmaßlich sind die geringeren Schwankungen auf die Speicherfunktion der austrocknenden Atmosphäre-entrückten Organe zurückzuführen.

Tabelle 6.

Kartoffel	Knollen . . . . .	1. Juli	29. Juli	28. Aug.	2. Okt.		
	Blätter . . . . .	81,0	73,4	75,0	74,6	% Wasser	
		87,6	85,9	82,6	77,7	,, ,,	
Zuckerrübe	Wurzeln . . . . .	20. Juli	9. Aug.	31. Aug.	15. Sept.	30. Sept.	16. Okt.
	Blätter . . . . .	88,8	89,0	86,6	85,5	82,2	% Wasser
		88,8	90,5	90,3	87,3	86,9	79,3 ,,
Weiße Rübe	Wurzeln . . . . .	7. Juli	11. Aug.	1. Sept.	5. Okt.		
	Blätter . . . . .	81,1	89,9	90,0	90,5	% Wasser	
		92,1	90,9	89,0	88,5	,, ,,	
Möhre	Wurzeln . . . . .	25. Juli	14. Aug.	4. Sept.	19. Sept.	10. Okt.	
	Blätter . . . . .	90,6	90,2	90,0	90,5	89,2	,, ,,
		85,5	88,4	85,0	84,3	82,3	,, ,,

Schon G. KRAUS (1) stellte in Sprossen krautiger und holziger Pflanzen ein Ansteigen des prozentischen Wassergehaltes während des Wachstums von den jüngsten Internodien mit dem Alter bis zu einem Maximum und weiterhin mit dem Aufhören des Längenwachstums einen Abfall des Wassergehaltes fest. Auch jedes einzelne Internodium und seine Teile durchlaufen mit der großen Periode des Wachstums eine solche des Wassergehaltes. Nach beendetem Längenwachstum sind sie am wasserreichsten und nehmen erst nachher an Trockensubstanz zu.

Über die Verteilung und die Schwankungen des Wassergehaltes in verholzten Achsen unterrichten die von H. P. TRAUB an Apfelzweigen ermittelten Feuchtigkeitsmengen ausgedrückt in Prozenten des Trockengewichtes (Tabelle 7).

Tabelle 7. Wassergehalt des Trockengewichtes (in Prozenten).

	Periderm	Rinde- Phloem	Äußeres Xylem	Inneres Xylem	Ganzer Zweig
	%	%	%	%	%
7. März . . . . .	17,13	96,04	58,57	45,93	57,77
4. April . . . . .	58,33	65,33	53,83	53,23	55,31
2. Mai . . . . .	75,12	153,37	72,56	66,24	86,53
30. Mai . . . . .	81,69	139,20	80,21	73,50	90,20
18. Juli . . . . .	44,17	120,79	91,94	71,65	87,41
18. August . . . . .	57,25	132,68	65,01	66,88	74,70
17. September . . . . .	67,61	119,64	79,76	64,49	81,17
13. Oktober . . . . .	48,65	100,83	58,51	52,44	60,89
23. Dezember . . . . .	29,52	74,85	61,59	47,40	57,04
29. Januar . . . . .	24,11	62,74	59,00	55,14	56,73

Das sommerliche Maximum wurde in allen Geweben während des Jahres zur Zeit der stärksten Niederschläge erreicht. Das äußere Xylem dient offenkundig als ein wasserspeicherndes Gewebe, denn sein Wassergehalt folgte der Regenkurve sehr genau. Zur Zeit der Ruheperiode Oktober bis Januar ist in allen Geweben am wenigsten Wasser, im März erfolgt dann der plötzliche Anstieg im Rindenphloem, in den anderen Geweben langsamer.

Auch bei Stämmen kommt es infolge der Wassergehaltsschwankungen zu periodischen Dickenänderungen (G. KRAUS [2], CH. COSTER).

Die Verlangsamung und schließlich gänzliche Einstellung der Wasseraufnahme im Herbst und Winter, die starke Herabsetzung der Transpiration durch den Laubfall oder den winterlichen Spaltenschluß, das Erwachen der Vegetationstätigkeit im Frühling und der große Wasserverbrauch bei der Wiederbelaubung bewirken das in Abb. 9 nach R. HARTIG (1) wiedergegebene Auf und Ab des Wassergehaltes im Holze unserer Bäume, so den niedrigen Wassergehalt des Holzes im Herbst, seinen Anstieg vor dem Laubausschub und die rasche Abnahme im April und Mai (weitere Zitate bei M. BÜSGEN und E. MÜNCH, S. 300).

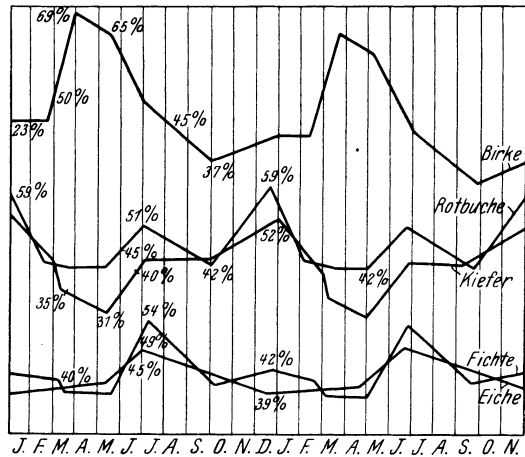


Abb. 9. Schwankungen des Wassergehaltes einiger Holzarten im Laufe des Jahres. (Nach R. HARTIG.)

## II. Asche und Aschenstoffe der Pflanze.

Die bei der Veraschung pflanzlichen Materials erhaltene *Rohasche* liefert bekanntlich nach dem Abzug von Sand bzw. Ton, Kohle und Kohlendioxyd die *Reinasche*. Wird außerdem auch noch die aus der Pflanze selbst stammende Kieselsäure aus der Rohasche entfernt, erhält man die silicatifreie Asche.

Gewöhnlich wird die Asche in Prozenten der Trockensubstanz angegeben, da die Bezugnahme auf das Frischgewicht der Pflanze infolge ihres wechselnden Wassergehaltes zu beträchtlichen Schwankungen führt. Je nach dem Ziel der Untersuchung können aber auch andere Bezugsgrößen, wie z. B. die Blattzahl, die Größe der Blattfläche u. a., in Frage kommen.

Einige aus einer von A. STUTZER herrührenden Tabelle entnommene Durchschnittswerte für den proz. Aschengehalt frischer und getrockneter Pflanzen sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8.

	Wasser %	Asche in der	
		Frisch- substanz %	Trocken- substanz %
Süßgräser . . . . .	70,0	2,22	7,40
Halmfrüchte in der Blüte . .	78,5	1,46	6,79
Mais, grün . . . . .	82,9	1,05	6,14
Luzerne, Anfang der Blüte . .	74,0	1,60	6,15
Rotklee, in der Blüte . . . .	80,0	1,32	6,60
Lupinen, grün . . . . .	85,0	0,72	4,80
Buchweizen, in der Blüte . . .	85,0	1,14	7,60
Raps, Anfang der Blüte . . . .	87,0	1,06	8,15
Brennnessel . . . . .	83,0	2,22	13,06
Wasserpest . . . . .	88,0	2,24	18,67

Daß jedoch dorartigen Durchschnittszahlen kein allzu großes Gewicht beizumessen ist, ergibt sich aus den bedeutenden Schwankungen des Aschengehaltes ein

und derselben Art, so daß der errechnete mittlere Aschengehalt je nach der Zahl der zu seiner Bildung herangezogenen Bestimmungen einen mehr oder weniger zufälligen Charakter trägt und nur bedingt als Arteigentümlichkeit angesehen werden kann. Solche Schwankungen in der Menge und Zusammensetzung der Reinasche ganzer Pflanzen zeigt die in Tabelle 9 enthaltene Zusammenstellung, die den Aschenanalysen E. VON WOLFFS ([1] II., S. 132) entlehnt ist (s. auch Tabelle 28, S. 205). Zum Teil mögen diese Schwankungen auf unrichtigen Bestimmungen beruhen; vielleicht, daß ein nach neuen Methoden gewonnenes Analysenmaterial die Breite dieser Schwankungen einschränken könnte.

Tabelle 9.

	Zahl der Analysen	Reinasche der Trockensubstanz %	In 100 Teilen der Reinasche					
			K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
Wiesenheu . . . .	106	2,2—11,4	7,6—56,6	6,0—40,1	1,9—24,4	0,1—4,9	2,0—21,3	10,4—63,2
Süßgräser . . . .	107	3,3—15,0	11,8—56,9	2,0—23,2	0,5—14,2	0,1—4,4	1,3—19,1	4,8—66,9
Rietgräser . . . .	12	4,8—13,7	23,0—43,1	2,4—11,2	1,4—9,6	1,5—5,3	3,1—11,0	13,7—53,3
Timotheegras . . . .	9	5,1—9,3	22,2—39,8	4,7—15,6	2,3—5,5	0,3—1,5	5,5—19,1	21,5—44,5
Knaulgras . . . .	6	5,2—7,2	21,2—41,7	4,6—8,4	1,3—4,7	0,2—3,8	5,3—9,0	23,2—41,5
Grünmais in Blüte	7	5,5—7,7	25,0—49,4	11,5—18,8	4,2—16,7	0,1—8,4	4,9—14,8	2,6—39,0
Rotklee i. d. Blüte	113	4,5—9,2	8,8—52,0	21,9—53,4	5,3—26,1	0,3—5,0	4,0—15,0	0,0—20,0
Luzerne i. d. Blüte	12	5,4—9,5	11,4—41,9	24,7—62,9	2,8—9,0	0,5—8,2	4,5—19,3	0,8—27,9
Wundklee i. d. Blüte	5	5,0—8,2	10,3—35,8	42,4—68,9	3,4—6,7	1,1—2,1	7,0—11,6	1,8—6,1
Buchweizen i. d. Bl.	17	6,8—10,3	21,2—43,7	29,8—51,5	7,4—21,0	0,9—2,4	3,1—11,0	0,6—2,5

Aber erst in neuerer Zeit fanden auch auf diesem Gebiete variationsstatistische Methoden Eingang. L. BERZELLER und H. WASTL haben unter anderem die von ZAHARIA gesammelten und über 6 Jahre sich erstreckenden Aschenbestimmungen an rumänischem Weizen variationsstatistisch aufgearbeitet (s. Tabelle 10).

Tabelle 10. Aschengehalt der Weizenkörner.

Asche (Klassenmitte) %	Zahl der Fälle						Σ (mittlere Kurve)
	1900	1901	1902	1903	1904	1905	
1,35	5	—	1	—	—	—	6
1,45	15	—	3	—	8	1	27
1,55	13	—	7	—	37	8	65
1,65	26	—	33	1	79	32	171
1,75	34	4	64	4	121	64	291
1,85	67	13	120	23	152	90	465
1,95	76	43	184	67	133	131	634
2,05	103	84	194	116	92	227	816
2,15	80	89	96	142	54	198	659
2,25	37	93	38	94	13	162	437
2,35	18	34	13	47	8	50	170
2,45	5	16	9	19	5	12	62
2,55	1	4	2	5	5	2	19
2,65	2	5	1	1	2	2	13
2,75	—	1	—	—	—	2	3
2,85	—	2	—	1	—	—	3
2,95	—	2	—	—	—	—	2
Variationsbreite	49,1	41,7	49,1	42,1	45,3	47,3	—
Relative Variationsbreite	1,96	1,69	1,96	1,73	1,63	1,90	2,18

Die Aschengehalte der Weizenkörner verteilen sich nach ihrer Häufigkeit sowohl in den einzelnen Jahrgängen als auch im Durchschnitt der Jahre nach Art einer Kurve, die nur einen Maximalwert aufweist, jedoch in charakteristischer

Weise von einer Binomialkurve abweicht. Der Höchstwert, wie auch die Variationsbreite<sup>1</sup>, verschiebt sich in den einzelnen Jahren, desgleichen schwankt die in Prozenten der Gesamtanalysezahl ausgedrückte Häufigkeit des Höchstwertes, ohne eine Gesetzmäßigkeit erkennen zu lassen, zwischen 21,4—27,3%. Als häufigster Wert tritt im Mittel der Jahre (3843 Analysen!) der Aschengehalt von 2,05% auf, der dem alten von E. v. WOLFF ([1] II) aus 110 Analysen berechneten mittleren Aschengehalt der Winterweizenkörner: 1,96% (1,6—2,5%) nahesteht. Mit den Variationen der Nährstoffgehalte beim *Hafer* hat sich A. ATTERBERG (1) beschäftigt.

**1. Aschengehalte verschiedener Pflanzen und Pflanzenorgane.**

Die einzelnen Organe und Teile der Pflanzen unterscheiden sich in ihrem Aschengehalt trotz großer Schwankungen zum Teil erheblich, wie das die in Tabelle 11 herausgegriffenen Pflanzenarten und die allgemeinen nach A. STUTZER und E. v. WOLFF (1) zusammengestellten Angaben der Tabelle 12 erkennen lassen.

Tabelle 11.

Es enthalten in Prozenten der Trockensubstanz an Gesamtasche nach			
G. ANDRÉ (1) Helianthus annuus in reifem Zustande	FR. HANUSCH Humulus Lupulus Auschaer Rothopfen	W. C. STUBBS Saccharum officinarum Rotes Zuckerrohr	P. H. MELL Baumwollpflanze
Wurzeln . . . 4,96	Ganze Pflanze 11,36	Wurzeln . . . 8,62	Wurzeln . . . 3,72
Stengel unten 4,87	Blätter . . . 19,29	Stengel . . . 2,67	Stengel . . . 3,09
oben 7,54	Ranken . . . 4,64	Blätter . . . 12,97	Blätter . . . 12,55
Blätter . . . 25,87	Zapfen . . . 7,68	Spitzen . . . 10,77	Samenkapseln 4,74
Samen . . . 9,61			Samen . . . 3,56
Köpfchen . . . 4,74			Fasern . . . 1,25

Tabelle 12. Asche in Prozenten der Trockensubstanz.

Gräser . . . . .	3—9 und darüber
Klee . . . . .	5—9
Getreidekörner . . . . .	2—3
Leguminosenkörner . . . . .	3—4
Getreide- und Leguminosenstroh . . . . .	4,5—7
Kraut der Wurzelfrüchte . . . . .	11—16
Wurzeln und Knollen . . . . .	3—8
Baumblätter . . . . .	3,5—10
Holz . . . . .	0,2—0,8
Rinden . . . . .	5—7

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß die *Blätter* die aschenreichsten Pflanzenorgane sind. Man kennt zahlreiche Beispiele, wo der Aschengehalt der Blätter um 20% der Trockensubstanz ausmacht (s. Tab. 14, vgl. die Angaben bei E. WOLFF [1] und F. CZAPEK, S. 420). R. HOFFMANN fand in den Blättern einer böhmischen Zuckerrübe 13,0% Trockensubstanz und in dieser 29,23% Reinasche, ja in den Blättern von *Mesembryanthemum crystallinum* kann der Aschengehalt bis über 50% steigen (MANGON). Der hohe Aschengehalt der Tabakblätter bedingt ihre Neigung zum Glimmen (Brennen ohne Flamme). In ausdauernden Blättern kann es infolge der dauernden Zunahme durch mehrere Vegetationsperioden zu einer ansehnlichen Anhäufung von Aschenstoffen kommen. So erreicht z. B. die immergrüne Mistel (*Viscum album*) nach NICOLOFF einen weit höheren Aschengehalt als die laubabwerfende Eichenmistel (*Loranthus*). Die Anhäufung der vom Transpirationsstrom emporgeschafften Mineralstoffe in den Blättern wird als die Folge der dort sich abspielenden Wasserverdampfung angesehen (s. S. 236).

<sup>1</sup> Variationsbreite =  $100 \cdot \frac{\text{Maximum} - \text{Minimum}}{\text{Maximum}}$ , Relative Variationsbreite =  $\frac{\text{Maximum}}{\text{Minimum}}$ .

Auf der anderen Seite kann der Aschengehalt der Blattrockensubstanz gelegentlich auch unter 3% sinken, was durch folgende aus E. v. WOLFF ([1] I) entlehnte Beispiele (Tabelle 13) belegt sei:

Tabelle 13.

Arundo phragmites . . . . .	2,37 %	Spartium scoparium . . . . .	1,81 %
Poa annua . . . . .	2,74 %	Erica vulgaris . . . . .	1,96—3,32 %
Eriophorum vaginatum . . . . .	2,71 %	Erica carnea . . . . .	0,84—2,19 %

Auf die Aschenarmut der mykotropen Pflanzen hat E. STAHL (1) erneut die Aufmerksamkeit gelenkt. Besonders wenig Aschenstoffe enthalten die Coniferennadeln zum Unterschied von den stärker transpirierenden Laubblättern (M. BÜSGEN und E. MÜNCH, S. 321). Darin kommt die Anspruchslosigkeit der Nadelbäume im Hinblick auf ihre Mineralstoffversorgung zum Ausdruck (Tabelle 14).

Tabelle 14. Aschengehalt von Blättern in Prozenten der Trockensubstanz.

Nach E. RAMANN (5).		Nach R. PÄSSLER.		Frühjahr	Sommer
Weymouthskiefer . . . . .	1,31	Weißerle . . . . .	3,84	4,69	
Kiefer, Fichte, Tanne . . . . .	2,11—3,59	Weißbirke . . . . .	4,49	4,90	
Schwarzerle im September . . . . .	3,79	Bergahorn . . . . .	6,66	8,23	
Stieleiche im Juli . . . . .	4,51	Sommerlinde . . . . .	7,70	9,88	
Rotbuche im Juli . . . . .	5,14	Feldrüster . . . . .	11,27	13,83	
Esche im Juli . . . . .	7,00	Roter Holunder . . . . .	11,12	13,61	
Aspe im Juli . . . . .	8,87	Schwarzer Holunder . . . . .	11,46	15,01	

Tabelle 15.

	Reinäsche in der Trockensubstanz	
	Blätter %	Stengel %
Achyranthes aspera . . . . .	24,33	8,67
Brassica Rapa . . . . .	20,84	9,18
Anethum graveolens . . . . .	15,03	9,86
Humulus Lupulus . . . . .	13,60	3,74
Hedera Helix . . . . .	12,60	4,92
Nicotiana Tabacum . . . . .	11,87	7,73
Primula farinosa . . . . .	11,73	5,90
Aster Amellus . . . . .	10,08	3,87
Gossypium herbaceum . . . . .	7,86	1,81
Lupinus luteus . . . . .	6,06	3,86

Auch innerhalb einer Art schwankt der Aschengehalt der Blätter je nach den Standortbedingungen beträchtlich, wie den Aschenanalysen E. v. WOLFFS ([1] II) zu entnehmen ist (Tabellen 9 und 28).

Der Aschengehalt der *Stengel* liegt unter dem ausgewachsener Blätter, kann aber den junger Blätter übertreffen (Tabellen 15 und 16 nach F. CZAPEK aus E. v. WOLFF [1], ferner Tabelle 33).

Tabelle 16.

Linum usitatissimum geerntet am	Prozentischer Aschengehalt in der			
	Frischsubstanz		Trockensubstanz	
	Blätter	Stengel	Blätter	Stengel
6. Juni . . . . .	1,388	1,119	10,36	11,08
13. Juni . . . . .	1,373	1,066	8,70	6,61
2. Juli . . . . .	1,522	1,084	6,83	3,32
7. Juli . . . . .	1,482	1,116	5,53	3,13

H. W. DAHLEN findet in den Blattrippen einen meist höheren Aschengehalt als im Mesophyll.

	Asche in Prozenten der Trockensubstanz			
	Grünkohl	Rotkraut	Weißkraut	Lactuca
Blattrippen . . . . .	7,12	9,01	9,09	17,07
Mesophyll . . . . .	7,33	6,86	6,83	13,01

Das gleiche führt N. ARNAUDOV für Tabakblätter an.

*Blattknospen* führen, soweit man das aus den wenigen vorhandenen Angaben schließen kann, relativ wenig Asche, Spargelsprossen 5,48—10,45%, Knospen der Birke im Herbst 2,79, im Frühjahr 4% Reinasche (E. WOLFF [1] I).

Auch die stark transpirierenden *Blumenblätter* haben nach S. IVANOW einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Aschebestandteilen (Tabelle 17).

Tabelle 17. Aschengehalte von Korollen in Prozenten der Trockensubstanz.

Rosa spec. . . . .	3,460	Helianthus annuus, frisch . . . . .	6,610
Ranunculus acer . . . . .	5,100	Helianthus annuus, welkend <sup>1</sup> . . . . .	10,890
Paeonia tenuifolia . . . . .	5,657	Chrysanthemum Leucanth., frisch . . . . .	8,140
Linum usitatissimum . . . . .	7,280	Chrysanthemum Leucanth., welkend <sup>1</sup> . . . . .	8,340
Papaver somniferum . . . . .	7,600	Cucumis sativus, frisch . . . . .	16,700
		Cucumis sativus, welkend <sup>1</sup> . . . . .	20,500

E. WOLFF ([1] I, S. 118) hat in den Blütenbestandteilen der Roßkastanie folgende Mengen Reinasche in Prozenten der Trockensubstanz gefunden:

Blütenstengel . . . . .	9,36	Blütenblätter . . . . .	4,78
Kelch- und Fruchtknoten . . . . .	5,18	Staubblätter . . . . .	5,15

Für den *Pollen* einiger Arten finden sich bei F. CZAPEK (II, S. 460) folgende Angaben zusammengestellt (Tabelle 18):

Tabelle 18.

Aschengehalt von Pollenkörnern in Prozenten der Trockensubstanz.

Pinus silvestris I . . . . .	3,3	Corylus Avellana . . . . .	3,81
Pinus silvestris II . . . . .	5,5	Beta vulgaris . . . . .	7,13 und 9,18
Cupressus fragrans . . . . .	3,70	Ambrosia artemisiifolia . . . . .	5,4

Sehr aschenreiche Pflanzenteile sind die *Grannen* und Spindeln der Getreidearten; die Grannen einiger Gerstenvarietäten enthalten nach den Untersuchungen von A. V. HARLAN und M. N. POPE über 30% ihres Trockengewichtes an Asche, während der Samen selbst nur etwa 1% Aschenstoffe führt.

Hinsichtlich des Gesamtaschengehaltes von *Früchten* sei auf die zahlreichen Angaben bei F. CZAPEK (S. 461ff.) und J. KÖNIG (2) verwiesen. Hält man sich an die bei jenem gegebene Einteilung, so enthalten die „assimilierenden Früchte“, wie Leguminosenhülsen, Coniferenschoten u. a., 1,41—13,44 (Hopfenzapfen 5,31—15,27), „sklerotisierte Früchte“ (Steinschalen und Steinkerne) 0,26—2,58 und „Speicherfrüchte“ mit zucker- oder fettreichem Fruchtfleisch 0,15—3,40% Asche. E. HOTTER gibt als durchschnittlichen Aschengehalt für 20 Apfelsorten 2,24 und 13 Birnensorten Steiermarks 2,01% in der Trockensubstanz an. G. A. BROWNE fand den Aschengehalt reifer Äpfel zwischen 0,17 und 0,37% schwankend. E. G. COLBY untersuchte den Mineralstoffgehalt kalifornischer Früchte, der sich zwischen 0,25—1,73 der Frischsubstanz bewegt. Der Mineralstoffgehalt deutscher Traubenmosteschwankt zwischen 0,16—1,02g in 100 cm<sup>3</sup>. Angaben über andere Fruchtsäfte sind bei J. KÖNIG ([2], I, S. 869ff.) zusammengestellt.

Bei E. WOLFF ([1] I, S. 126) finden sich die Angaben W. D. RICHARDSONS über den Aschengehalt der einzelnen Teile einer Pflaumenfrucht verzeichnet; das häutige Exokarp führt 2,37, das fleischige Mesokarp 2,34, der Steinkern 4,10 und die Samenschale nur 0,26% Gesamtaschenstoffe in der Trockensubstanz. Interesse bietet auch die von F. BACHOFEN mitgeteilte Aschenanalyse einer Cocosnuß, die bekanntlich aus dem faserigen Mesokarp, dem steinharten Endokarp, dem fettreichen Endosperm (Kopra) und der zuinnerst liegenden Cocosmilch besteht; der prozentische Aschengehalt und die absolute Gesamtmenge an Aschenstoffen in diesen 4 Fruchtteilen beträgt:

<sup>1</sup> Im Verblühen eingesammelt.

	In Prozenten der urspr. Substanz		Gesamtmenge der Aschenstoffe g
	Trockensubstanz %	Asche %	
Mesokarp (Faserschicht) . . . . .	34,44	1,63	20,01
Endokarp (Steinschale) . . . . .	84,80	0,29	0,73
Endosperm . . . . .	47,20	0,79	3,15
Milch . . . . .	—	0,38	1,02

In reifen *Samen* ist der Gesamtaschengehalt, wie in Speicherorganen überhaupt, verhältnismäßig niedrig und bewegt sich im Samennährgebe zwischen 2 und 4% der Trockensubstanz, ja selbst bei ungeschälten Samen bleibt er in diesen Grenzen, wenn man von jenen hohen Zahlenwerten absieht, die durch Mitanalysieren aschereicher Samen- und Fruchtschalen zustande kamen (Tabelle 19). Auffallend niedrig ist der Aschengehalt der spelzenfreien Reiskaryopsen, der 0,21—0,67% beträgt (WOLFF [1] I, S. 39). Neuere Angaben über Getreidekörner sind bei J. E. GREAVES und C. T. HIRST zu finden (vgl. auch Tabelle 10). Durchschnittliche Aschengehalte deutscher Braugersten verschiedener Jahrgänge bewegten sich zwischen 2,51—2,71% (F. SCHÖNFELD und S. SOKOLOWSKI).

Tabelle 19. Asche in Prozenten der Trockensubstanz.

Winterweizenkörner . . . . .	1,58—2,46	Erbsensamen . . . . .	2,36—4,27
Winterroggenkörner . . . . .	1,60—3,52	Ackerbohnsamen . . . . .	3,28—4,30
Gerstenkörner . . . . .	1,90—3,09	Gartenbohnsamen . . . . .	2,85—4,02
Haferkörner . . . . .	2,50—4,07	Rapssamen . . . . .	3,36—5,19
Maiskörner . . . . .	1,28—1,72	Leinsamen . . . . .	3,05—4,19

J. SCHICHOWSKY bestimmte beim Maiskorn die Gesamtasche in der Hülle mit 0,29, im Endosperm mit 0,78 und im Embryo mit 2,22%. J. MOSER fand im Maisembryo 4,36 und 5,49% Asche, HOPKINS und Mitarbeiter sogar 9,9 bis 10,48%, während sie in der Kleberschicht 0,92—1,74%, im Stärkeendosperm gar nur 0,18—0,6% Aschenstoffe ermittelten. Nach E. SIEBEL liefern die Blattkeime der Gerste 2,19, die Wurzelkeime 3,31 und 2,84% Asche.

Bei Weizenkeimlingen wurden in der Plumula 4,53, in der Radicula 6,13% Asche festgestellt (E. WOLFF [1] I, S. 11). Nach R. RISSMANN enthält die Vaginalzone von Haferkeimlingen 14,32, ihre Lamina 12,16 und die Wurzel 3,85% der Trockensubstanz an Aschenstoffen im Durchschnitt.

Der Aschenstoffgehalt *unterirdischer Reservestoffbehälter* reicht etwas höher wie der Samen und schwankt etwa zwischen 2 und 10% der Trockensubstanz. Den E. WOLFFSchen Tabellen sind folgende Beispiele (Tabelle 20) entnommen:

Tabelle 20. Asche in Prozenten der Trockensubstanz.

Kartoffelknollen . . . . .	2,20—5,80	Möhrenwurzeln . . . . .	4,34—8,04
Topinambur . . . . .	4,88	Zichorienwurzeln . . . . .	2,29—5,25
Futterrübenwurzeln . . . . .	4,41—14,05	Rettich . . . . .	6,900
Zuckerrübenwurzeln . . . . .	2,45—6,56	Sellerie . . . . .	7,380
Turnipswurzeln . . . . .	4,89—13,97	Zwiebel . . . . .	3,380
		Kohlrabi, Kopf . . . . .	7,124

} nach  
E. HAENSEL

Über die Verteilung der Gesamtasche in *Holz* und *Rinde* bringt Tabelle 21 einige Angaben nach E. WOLFF ([1] I, S. 117 ff.):

Tabelle 21. Asche in Prozenten der Trockensubstanz.

	Holz	Rinde		Holz	Rinde
Kiefer <sup>1</sup> . . . . .	0,22—0,24	0,75	Birke . . . . .	0,21	0,38
Legföhre . . . . .	0,22	0,88	Rotbuche . . . . .	0,384	6,618
Rottanne . . . . .	0,33—0,46	0,94—2,02	Roßkastanie . . . . .	3,38 u. 10,91	6,57 u. 8,68
Fichte <sup>1</sup> . . . . .	0,39	1,4—1,8	Nußbaum . . . . .	2,99 u. 10,03	6,40 u. 8,75
Eibe <sup>1</sup> . . . . .	0,38—0,42	—	Robinie . . . . .	0,5	—
Feldahorn Rüster <sup>1</sup>	—	8—9			

<sup>1</sup> Nach E. RAMANN (5), S. 4; R. HARTIG (2) und G. THOMS (1).

Demnach ist das Holz stets aschenärmer als die Rinde. Sofern das Kernholz nicht Ablagerungen von kohlensaurem Kalk enthält (Ulme, Weinrebe), ist es gewöhnlich aschenärmer als das tätige Splintholz, so bei Kiefer, Fichte, Lärche, Eiche (DAUBE); Splintbäume, wie Tanne und Buche, verhalten sich umgekehrt (R. HARTIG und R. WEBER), und nur wenn es zur krankhaften Ausbildung eines Kernes kommt, nimmt auch bei der Buche der Aschegehalt des Holzes von außen nach innen ab. Die Borke enthält stets weniger Asche als die noch funktionierende Rinde.

Der Gehalt von *Wurzeln* an Gesamtasche ist zwar wiederholt untersucht worden, doch sind die Zahlen unsicher, soweit im Boden gewachsene Wurzeln analysiert wurden, da eine vollständige Entfernung der anhaftenden Bodenpartikel kaum möglich ist. In Wasserkultur sich entwickelnde Wurzeln des Hafers enthielten 6,21, solche des Buchweizens 6,84 und Maiswurzeln 10,46 % Gesamtaschenstoffe in der Trockensubstanz — Werte, an die auch im Boden gewachsene Wurzeln herankommen können. Nach G. ANDRÉ (6) beträgt das Verhältnis von Wurzelasche: Sproßasche bei einjährigen  $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{15}$ , bei ausdauernden Pflanzen (Nuß, Roßkastanie)  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  im ersten Vegetationsjahr.

Ein kurzer Blick sei noch auf die Aschengehalte von Vertretern anderer Pflanzentämme geworfen. Die Farne stehen auch in dieser Hinsicht den Blütenpflanzen nahe, sofern man es den spärlichen Angaben über Aschengehalte entnehmen kann. Die von J. LOHMANN untersuchten Lebermoose enthalten 3—9 % Reinasche in der Trockensubstanz, nur bei der sehr stark mit Kalk inkrustierten *Pellia epiphylla* geht der Wert auf 48,7 % hinauf; TREFFNERS Angaben über den Aschengehalt verschiedener Laubmoose liegen zwischen 1,9—6,39 % der lufttrockenen Substanz. Der Aschenstoffgehalt der Flechten schwankt außerordentlich und in weiten Grenzen zwischen 0,74—17,55 % (E. WOLFF [1], I, S. 135), was zum Teil mit der mangelhaften Reinigung von anhaftenden Mineralteilchen zusammenhängen dürfte; für das bekannte „isländische Moos“, *Cetraria islandica*, werden sehr unterschiedliche Aschengehalte angegeben: 0,74, 2,85 und 6,99 %. Sehr aschenreiche Organismen sind die Algen, wie die von F. CZAPEK (II, S. 353) gemachten Zusammenstellungen erkennen lassen, besonders jene, denen eine starke Einlagerung von Kalk, Eisen oder Kieselsäure eigen ist. Der Aschengehalt der bei E. v. WOLFF (1) angeführten höheren Pilze schwankt zwischen 1,19 (Birkenpilz) und 9,42 % (Morchel), bei den von LÖSECKE untersuchten Pilzen zwischen 2,33 % (*Polyporus ovinus*) und 15,0 % (*Hyporhodium prunulus*), meistens liegt er bei 6—7 % der Trockensubstanz. Gewöhnlich ist der Stiel aschenärmer als der Hut. Das Mutterkorn enthält nach R. HEINRICH (2) 3,417 % Reinasche. In Maisbrandsporen fand H. B. PARSONS 5,47 %, in Sporen des *Aspergillus oryzae* K. ASO 4,84—6,11 % Asche. Die bei H. EULER und P. LINDNER zusammengestellten Aschenstoffgehalte bekannter Hefen bewegen sich zwischen 7,3—9,8 %. Von dieser Größenordnung dürfte auch der Aschengehalt vieler Bakterien sein (s. F. CZAPEK II, S. 327 ff.).

## 2. Die Aschenstoffe in verschiedenen Pflanzen und Pflanzenorganen.

Bis etwa zum Beginn dieses Jahrhunderts wurde ein ungeheueres analytisches Material über die Zusammensetzung der Pflanzenaschen zusammengetragen<sup>1</sup>. Die an diese Arbeiten geknüpften Hoffnungen, durch Einblick in den Mineralbestand der Pflanze Kenntnis von dem Nährstoffbedürfnis der Pflanzen zu erlangen, haben sich nur zum Teil erfüllt. Auch über die Notwendigkeit und die Rolle der einzelnen Aschenstoffe lassen sich aus der Aschenzusammensetzung im allgemeinen keine bündigen Schlüsse ableiten. Aschenanalysen zeigen jedoch sehr anschaulich, in welchem Ausmaße die Pflanze die einzelnen Mineralstoffe zur Bildung ihres Körpers und ihrer Organe heranziehen kann und wie sich die Pflanzenarten darin voneinander unterscheiden.

Die meisten Aschenanalysen umfassen lediglich die in größeren Mengen anwesenden Aschenstoffe, vornehmlich jene, die als Pflanzennährstoffe landwirtschaftliches Interesse haben. Um die geringfügigen Anteile seltenerer Elemente

<sup>1</sup> Vgl. besonders E. v. WOLFF (1) I u. II, J. KÖNIG (2), WEHNER (2) und die im Jahresbericht über Agrikulturchemie (Berlin: Parey) referierten Aschenanalysen.



hat man sich weniger gekümmert, doch gewinnen neuestens gerade sie an physiologischem Interesse.

Die bei der Analyse gefundenen Mengen an den einzelnen Aschenstoffen werden seit J. v. LIEBIG in der von BERZELIUS herrührenden Nomenklatur als Metalloxyde bzw. Säureanhydride mit Ausnahme des Chlors berechnet und in Prozenten der Reinasche ausgedrückt. In einer so angeschriebenen Aschenanalyse drücken die Prozentzahlen für die einzelnen Aschenstoffe lediglich das gegenseitige Verhältnis ihrer Gewichtsmengen aus, jedoch in einer Form, wie sie im Pflanzenkörper nicht vorkommen, bieten aber den Vorteil, daß die Summierung der prozentischen Einzelbestandteile die gleich 100 gesetzte Reinasche ergibt. Auch werden die im Boden oder in den Düngemitteln enthaltenen Aschenstoffe meist noch in dieser Art (Metalloxyde bzw. Säureanhydride) ausgedrückt. Demgegenüber ist die Bezugnahme der Aschenstoffe auf die Einheit der pflanzlichen Trockensubstanz durchsichtiger; denn die in 1 kg oder in 100 g Trockensubstanz enthaltenen Mineralstoffmengen lassen sofort erkennen, ob die Pflanze diesen oder jenen Mineralstoff ökonomisch verwertet oder nicht. Auch ist erst bei dieser Bezugnahme ein Vergleich verschiedener Pflanzen im Hinblick auf die Mengen der einzelnen in ihnen enthaltenen Mineralstoffe möglich, während die Angabe in Prozenten der Reinasche an sich keinen Schluß zuläßt, ob die untersuchte Pflanzensubstanz absolut reich oder arm an dem betreffenden Aschenstoff ist. Durch die einseitige Anreicherung eines Stoffes, z. B. Kalk oder Kieselsäure, wird natürlich der Prozentgehalt der Asche an allen übrigen Elementen gedrückt, auch wenn diese reichlich vorhanden sind. In neuerer Zeit beginnt man denn auch die alte BERZELIUSsche Schreibweise zu verlassen und drückt die bei der Analyse gefundenen Mineralstoffmengen entweder in Ionen  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  oder einfach in Elementen K, Ca, S, P aus. Auch im ersteren Falle wird man den in der Pflanze gegebenen Verhältnissen nicht ganz gerecht, denn nicht aller Schwefel oder Phosphor ist in Form des Sulfates oder Phosphates vorhanden; doch ist diese Schreibweise in Ionengewichtsmengen besonders dort berechtigt, wo es sich um einen Vergleich des Mineralstoffbestandes des Pflanzenkörpers mit den in Lösung dargebotenen Salzionen handelt. Im zweiten Falle bescheidet man sich mit der Umrechnung auf die prozentischen Gewichtsmengen des betreffenden Elementes, wie es der organische Chemiker bei der Elementaranalyse schon längst tut. Das Vorgehen W. LINZELS im „Handbuch der tierischen Ernährung“, der die Aschenanalysen allgemein auf Gewichtsmengen Element in der Gewichtseinheit Pflanzensubstanz umrechnet, soll schon der Einheitlichkeit wegen auch hier bevorzugt werden<sup>1</sup>. Endlich kann es für manche Zwecke von Vorteil sein, die Gewichtsmenge Element durch das Atomgewicht zu dividieren, um so die Anzahl Grammatome in 100 g oder in 1 kg pflanzlicher Trockensubstanz zu erhalten (vgl. auch den Vorschlag W. B. BOLLENS und R. E. NEIDIGS für die Formulierung der Analysenergebnisse von Bodenlösungen). Durch Umrechnung auf dieses einheitliche Maß ergibt sich die Möglichkeit eines anschaulichen Vergleiches, mit welchem Betrage sich die einzelnen Elemente an der Substanzbildung der Pflanze beteiligen. Darüber und über die zwischen der Zahl der Grammatome und dem Gewicht der Reinasche bestehende Beziehung sei auf S. 212 ff. verwiesen<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Für die Umrechnung von Oxyden (Anhydriden) auf Elemente dienen folgende Faktoren:  $K_2O = 0,8302$ ;  $Na_2O = 0,7419$ ;  $CaO = 0,7146$ ;  $MgO = 0,6032$ ;  $Fe_2O_3 = 0,6994$ ;  $MnO = 0,7744$ ;  $Mn_2O_3 = 0,6959$ ;  $Mn_3O_4 = 0,7203$ ;  $Al_2O_3 = 0,5291$ ;  $P_2O_5 = 0,4369$ ;  $SO_3 = 0,4005$ ;  $SiO_2 = 0,4672$ .

<sup>2</sup> Für die Überprüfung der zahlreichen Umrechnungen dankt der Verfasser auch an dieser Stelle seinem Mitarbeiter Ing. R. KREYZI.

## a) Die in Pflanzenaschen vorkommenden Elemente.

Die Wasserkulturmethode hat neben der Notwendigkeit gebundenen Stickstoffes in der Nährlösung die Unentbehrlichkeit und Unersetzlichkeit des Schwefels, Phosphors, Kaliums, Calciums, Magnesiums und Eisens für das Wachstum einer höheren Pflanze erwiesen (W. KNOP [4]). Alle diese Mineralstoffe müssen in bestimmter aufnehmbarer Form zur Verfügung stehen, wenn die Pflanze gedeihen soll. Zu diesen unentbehrlichen Elementen scheinen sich nach neueren Untersuchungen, wenigstens für gewisse Pflanzen, noch einige ihrer Menge nach mehr oder weniger zurücktretende Elemente zu gesellen, wie das Mangan, Bor u. a. (vgl. auch A. R. HAAS und H. S. REED, H. BORTELS [1]). Entgegen auch neuerdings wieder ausgesprochenen Anschauungen<sup>1</sup> von der Relativität des Begriffes der Unentbehrlichkeit eines Elementes ist wohl der Schluß auf die Unentbehrlichkeit eines Grundstoffes wie früher so auch heute dann gestattet, wenn der experimentelle Beweis erbracht ist, daß durch seine vollständige Ausschaltung das Pflanzenwachstum sistiert wird und das betreffende Element durch kein anderes ersetzt werden kann. Und es ist nur ein durchaus berechtigtes Beginnen, wenn dann nach einer Sonderfunktion der solcherart als notwendig erkannten Elemente im Pflanzenkörper gesucht wird. Gerade die heute mit Vorliebe hervorgehobenen katalytischen, Enzyme aktivierenden und kolloidchemischen Eigenschaften der Elemente sind mehr allgemeiner Art, so daß eine Ersetzbarkeit durch ein anderes in dieser Hinsicht verwandtes Element wohl vorstellbar wäre. Für solche Spezialfunktionen kommt eher die Beteiligung an der Konstitution bestimmter Verbindungen in Frage. Sicherlich ist es möglich und vielfach auch der Fall, daß ein lebensnotwendiges Element nur in einer bestimmten Hauptfunktion durch andere nicht vertreten werden kann, in Nebenfunktionen aber ersetzbar ist (vgl. A. RIPPEL [5], S. 840).

Die Pflanzenaschen enthalten aber viel mehr Elemente als die in den Aschenanalysen gewöhnlich angeführten oder als unentbehrlich bekannten. W. PALLADIN ([3], S. 81) nennt 31 Elemente als Bestandteile der Asche von Pflanzen, die auf natürlichen Böden gewachsen sind: S, P, Cl, Br, J, Fl, B, Si, K, Na, Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Al, Th, Ti, St, Pb, As, Se, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Ag. Dazu dürften noch folgende 6 Elemente treten: Cs, Ra, Be, Sc, Va und Cr.

Bei den fast allgemein und oft reichlich in den Pflanzen vorkommenden und als entbehrlich geltenden Mineralstoffen, wie Si, Cl und Na, ist es schon viel schwieriger, zu einem eindeutigen Entscheid über ihre allfällige Bedeutung zu gelangen, Nützlichkeit von Entbehrlichkeit zu trennen. Teils werden sie als mineralische Füllstoffe (M. STAHL-SCHRÖDER; E. BLANCK [2]), teils als Ballaststoffe angesehen, die, mit dem Transpirationswasser aufgenommen, im Stoffwechsel nicht weiter verwendbar sind.

Noch weniger weiß man mit den zwar häufig, aber in geringen Mengen in Pflanzenaschen auftretenden Elementen anzufangen. Nur durch sorgfältige Untersuchungen kann entschieden werden, ob es sich um lebenswichtige oder bedeutungslose Grundstoffe handelt. Als Zufallsbefunde dürfen die nur gelegentlich und spärlich in Pflanzen vorkommenden Elemente anzusehen sein. Vielfach ist eine Entscheidung, ob ein in geringer Menge in der Asche aufgefundenes Element anderen Pflanzen völlig abgeht, nur übersehen wurde oder nur in analytisch kaum mehr nachweisbaren Spuren darin vorkommt, auf Grund des vorliegenden Materials nicht möglich.

W. P. HEADDEN (2) suchte in der Asche verschiedener Pflanzenarten, die auf Böden Colorados oft unmittelbar nebeneinander gewachsen waren, nach Ti, Ba, Sr und Li, die bis zu einem gewissen Grade auch in den Böden und Wässern Colorados vorkommen.

<sup>1</sup> AD. MAYER (1), S. 281, O. NOLTE (1), S. 10ff., G. HAGER u. W. STOLLENWERK.

Die Luzerne war relativ reich an Ba und Sr, sehr arm an Li. Noch mehr Ba scheint der Stüßklee aufzunehmen. *Nicotiana affinis* zeichnete sich durch einen relativ hohen Gehalt an Ba, Sr und Li aus, während in 9 untersuchten Proben von *Nicotiana Tabacum* allgemein nur das Lithium nachgewiesen werden konnte; 8 enthielten Ba und nur eine Sr in Spuren. In Maisblättern kommen reichlich Ba, Sr und Li vor, den ungewöhnlichen Titangehalt führt HEADDEN auf die Verunreinigung der Rohasche mit titanhaltigem Sand zurück. In Kartoffelknollen fand sich kein Ba, in Spuren Sr und Li vor, jedoch Ti. Im Gegensatz zu älteren Angaben, daß Li nicht und Mn selten in der Runkelrübe vorkommt, waren beide Elemente in Kraut und Wurzeln anzutreffen, hingegen wurde weder Rb noch Cs festgestellt.

Als ein Fall, wie durch ein verfeinertes Verfahren der Nachweis eines Elementes an Verbreitung gewinnt, sei das *Jod* angeführt (vgl. ferner R. BERG [1]). Und das Bor sei als ein Beispiel jener Art genannt, wo infolge der begrenzten Empfindlichkeit des analytischen Nachweises nicht entschieden werden kann, ob das für eine ganze Reihe von Pflanzen als notwendig erkannte Element ein allgemein, wenn auch nur in Spuren, benötigter Mineralstoff ist.

Skeptisch muß man sich auch gegen manche oft weit zurückliegenden Angaben verhalten, daß gewisse der Pflanze dargebotene Salze in der Asche nicht nachzuweisen waren (z. B. GREGOR). Wenn auch die Möglichkeit eines vollkommenen Abschlusses der Pflanze gegen gewisse plasmafremde Mineralstoffe zugegeben werden muß, so ist es doch ungleich wahrscheinlicher, daß das auswählende Aufnahmevermögen der Pflanzenwurzel mehr quantitative als qualitative Unterschiede macht (A. MAYER [1], S. 249). In der Tat ergab bereits die Wiederholung solcher Versuche bei Anwendung genügend empfindlicher Methoden in einzelnen Fällen, daß ein solches der Pflanze von außen gereichtes Element doch, wenn auch nur in Spuren, eindringen kann. So gelang z. B. H. FREUNDLICH und K. SÖLLNER in oligodynamisch geschädigten Spirogyren der Nachweis des Silbers, das aus einem Silberblech in Lösung gegangen war (vgl. auch A. PAGNOUL). In diesem Zusammenhange sind auch die Angaben CORNECS von Interesse, der spektroskopisch in der Asche von Meerespflanzen Ag, As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn, nicht aber die sonst im Meereswasser enthaltenen Elemente Bi, Sn, Ga, Mo und Au nachweisen konnte.

Die fast allgemein und reichlich in den Aschen vorkommenden Elemente haben durchweg ein niedriges Atomgewicht: Fe 55,84, Ca 40,07, K 39,104, Mg 24,32, Na 22,997, Cl 35,457, S 32,06, P 31,02 und Si 28,3, so daß irgendeine innere Beziehung zwischen der Permeabilität der Pflanzenwurzel und dem Atomgewicht der eintretenden Elemente vermutet werden kann. Schon 1885 schrieb F. SESTINI (1):

„Diese Tatsache ist jedenfalls kein Zufall und kann nur eine gesetzliche Folge der intimen Konstitution der sog. elementaren Körper sein. Man könnte z. B. annehmen, daß nur diejenigen chemischen Elemente, welche in ihren Atomen wenig Materie enthalten und folglich ein niedriges Atomgewicht haben, die nötige Beweglichkeit oder, anders gesagt, die Fähigkeit besitzen, in sich so viel Energie aufzuhäufen, um an den fortwährenden Substanzveränderungen, welche im Protoplasma lebender Pflanzen statthaben, teilnehmen zu können.“

Die Angabe A. MAYERS ([1], S. 301), daß von den natürlichen Gruppen der Elemente jeweils das mit dem *niedrigsten* Atomgewicht für die Ernährung der Pflanze notwendig ist, gilt nicht für die Reihen Ia (Alkalien), IIa (Erdalkalien) und VIIb (Halogene), wo Natrium und Kalium, Magnesium und Calcium ebenso wie Chlor auf die am Beginn der Reihen stehenden Elemente Lithium, Beryllium bzw. Fluor folgen. In den Reihen IV (Kohlenstoff), V (Stickstoff, Phosphor) und VI (Sauerstoff, Schwefel) gilt zwar diese Beziehung, doch treten hinwiederum diese Elemente in Komplexen (SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>) im Pflanzenkörper auf, die im periodischen System der Elemente nicht placiert werden können (K. PRSCHLE). So wurden denn auch von TH. PFEIFFER (mit E. EINECKE, W. SCHNEIDER und A. HEPNER) die Elemente mit *mittlerem* Atomgewicht als phytochemisch bezeichnet. Unter den Alkalien wird das Kalium mit seinem mittleren Atomgewicht am meisten von den Pflanzen bevorzugt, während die übrigen Alkalimetalle mit größerem oder kleinerem Atomgewicht die Pflanze mehr oder weniger schädigen. Ähnliche Beziehungen stießen ihm auch in anderen Gruppen des periodischen Systems auf, so beim Vergleich des Calciums mit Magnesium, Strontium und Barium, des Phosphors mit dem Arsen und Antimon, des Schwefels

mit dem Selen, des Chlors mit dem Fluor, Brom und Jod. In jüngster Zeit hat K. PIRSCHLE gleichfalls nach solchen Beziehungen zwischen dem physiologischen Verhalten der Elemente und ihrer Stellung im periodischen System gesucht, indem er die physiologische Wirkung der Nährelemente und ihrer chemischen Verwandten auf Keimlingswachstum, CO<sub>2</sub>-Ausscheidung der Hefe und Wasserabgabe transpirierender Sprosse untersuchte, und auch er konnte für die Gruppen der Alkalien, Erdalkalien und Halogene zeigen, daß die physiologische Wirkung innerhalb einer Gruppe nicht einfach mit der Ordnungszahl zunimmt, sondern daß Elemente mittlerer Stellung in der Reihe, Atome vom Argontypus, am günstigsten zu wirken scheinen. Je weiter sich davon ein Element entfernt, je mehr es sich dem Heliumtypus einerseits oder dem Xenontypus andererseits nähert, desto stärker ist seine physiologische Giftwirkung. Derartige Beziehungen zwischen Atombau und physiologischem Verhalten der Elemente, so unvollkommen sie heute noch bearbeitet sind, sind chemisch sinnvoller als die Beiordnung physiologischer Salzeinflüsse in die bekannte lyotrope Ionenreihe HOFMEISTERS, die durchaus empirisch Elemente sehr verschiedener chemischer Stellung nebeneinanderstellt (vgl. H. KAHN, G. HAGER).

Die Zusammensetzung der Pflanzenasche deutet eben darauf hin, daß ähnliche Beziehungen zum periodischen System auch für den Eintritt der Elemente in die Pflanze gelten müssen. Andererseits kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Zusammensetzung der Pflanzenasche auch ein Abbild der Permeabilitätsverhältnisse der Plasmahaut ist, die nach unseren heutigen Vorstellungen über die Geschwindigkeit des Eintrittes der verschiedenen Mineralstoffe entscheidet. Neben den allgemeinen in den Eigenschaften der Ionen (Elemente) gelegenen Gesetzmäßigkeiten des Permeierens muß es noch besondere, den lebenden Pflanzen zukommende Permeabilitätseigenschaften geben, die die Unterschiede in dem Gehalt an den einzelnen Aschenstoffen zwischen verschiedenen Pflanzenarten oder verschiedenen Organen einer Pflanze bedingen.

#### b) Die quantitativen Verhältnisse der Aschenstoffe.

Ähnlich große Unterschiede wie der Gehalt der Pflanzen an Gesamtasche weist die prozentische Zusammensetzung der Pflanzenaschen auf (s. Tabelle 9 und 28, ferner E. v. WOLFF [3]). Zum Teil sind sie in den Eigenschaften der betreffenden Art (Rasse) oder in den Eigentümlichkeiten (Aufgaben) der einzelnen Pflanzenorgane begründet, zum anderen Teil werden sie durch Einflüsse des Entwicklungsstadiums (Alters) und der Umgebung hervorgerufen. Auch die Gehalte der pflanzlichen Trockensubstanz an den einzelnen Aschenstoffen zeigen recht bedeutende Schwankungen.

Bei der großen Bedeutung, die man den Aschenstoffen im pflanzlichen Stoffwechsel einräumen muß, ist es in hohem Grade merkwürdig, daß der Gehalt der Pflanzensubstanz an ihnen, selbst bei derselben Pflanzenart, in weiten Grenzen schwanken kann (Tabelle 32), ohne daß der Stoffwechsel der Pflanze dadurch wesentlich beeinträchtigt würde. Wahrscheinlich ist der Sachverhalt so, daß es dabei auf die im Protoplasma enthaltenen und als solche leider nicht bestimmbaren Mineralstoffkonzentrationen ankommt und die im Zellsaft gelösten Mengen mehr oder weniger ausscheiden. Ganz sicher bedeutet die Ausfällung des Calciums durch Oxalsäure eine Inaktivierung dieses Elementes und mutmaßlich entziehen sich auch die in den Zellmembranen deponierten Mineralsubstanzen dem Einfluß auf den plasmatischen Stoffwechsel der Zelle. Zugunsten dieser Anschauung spricht, daß protoplasmareiche und zellsaftarme Organe, wie die Samen, auch eine größere Beständigkeit in der Zusammensetzung ihrer Asche aufweisen (Tabelle 28). Vgl. auch den S. 222 erwähnten Befund A. RIPPELS (1).

Tabelle 22 (E. WOLFF [1] II).

	Zahl der Analysen	In 1 kg Trockensubstanz der ganzen Pflanzen									
		Reinasche	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl
		g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
<i>Gräser</i>											
Engl. Raigras ( <i>Lolium perenne</i> )	11	67,9	19,64	1,75	3,59	0,89	0,59	3,18	1,09	10,08	7,10
Timotheegras ( <i>Phleum pratense</i> )	9	68,2	19,64	0,93	3,92	1,33	0,40	3,52	0,78	10,25	3,54
Knautgras ( <i>Dactylis glom.</i> ) . . .	6	59,3	16,21	1,93	2,57	1,01	0,76	1,86	0,60	9,10	4,22
Winterweizen in der Blüte . . .	7	69,9	16,10	0,68	1,94	1,12	0,29	2,33	0,52	15,77	1,87
Gerste vor der Blüte . . . . .	6	76,3	24,39	0,90	3,57	1,19	0,18	3,27	0,97	11,62	4,18
Hafer in der Blüte . . . . .	11	68,7	21,71	1,60	3,14	1,33	0,27	2,97	0,67	10,89	2,43
Mais in der Blüte . . . . .	7	60,6	17,87	1,94	5,92	3,92	0,99	2,65	0,75	5,14	2,87
<i>Leguminosen</i>											
Rotklee in der Blüte . . . . .	113	68,6	18,39	1,00	17,11	4,51	0,52	2,89	0,89	0,86	2,59
Weißklee „ „ „ . . . . .	4	73,2	13,07	3,93	15,78	4,17	1,05	4,09	2,17	1,54	3,08
Bastardklee „ „ „ . . . . .	3	47,6	10,93	1,08	11,57	3,59	0,13	2,11	0,78	0,88	2,60
Luzerne „ „ „ . . . . .	12	73,8	14,43	0,96	21,45	2,19	0,96	2,74	1,70	3,29	2,22
Esparsette „ „ „ . . . . .	4	55,0	13,00	1,34	14,41	2,15	0,44	2,39	0,67	2,05	2,11
Grünerbsen „ „ „ . . . . .	4	74,9	23,13	2,05	13,41	4,59	0,45	3,58	2,46	0,45	2,42
Grünwicken „ „ „ . . . . .	25	67,2	19,59	2,09	14,01	3,25	0,94	3,25	1,61	0,59	1,72

Tabelle 23 (J. KÖNIG und J. HASENBÄUMER).

	In 1 kg Trockensubstanz der Gesamternte im Durchschnitt					In 1 kg Trockensubstanz der Gesamternte im Durchschnitt			
	K g	Ca g	P g	N g		K g	Ca g	P g	N g
Weizen . . . . .	8,4	1,8	2,3	12,5	Kartoffeln . . . . .	20,8	8,6	2,2	16,0
Roggen . . . . .	8,7	1,9	2,3	10,0	Futterrüben . . . . .	17,6	3,4	2,4	13,0
Hafer . . . . .	10,0	2,1	2,3	11,8	Zuckerrüben . . . . .	11,6	3,4	2,0	12,7
Gerste . . . . .	8,9	2,4	2,3	9,9	Raps . . . . .	9,6	14,7	3,9	20,0
Rotklee . . . . .	19,6	17,4	3,1	23,4	Sommerrüben . . . . .	9,7	10,7	3,2	19,4
Bohnen, Erbsen . . . . .	12,8	5,7	3,1	23,7					

$\alpha$ ) *Verschiedene Pflanzen.* Ein einigermaßen zutreffendes Bild von der arteigenen Zusammensetzung der Pflanzenaschen bzw. dem Gehalt der Pflanzensubstanz an den einzelnen Aschenstoffen kann man nur durch die Bildung von Durchschnittswerten aus einer größeren Zahl von Analysen der gleichen unter den verschiedensten Bedingungen gewachsenen Pflanzenart oder durch Untersuchung verschiedener unter möglichst gleichen Bedingungen gewachsenen Pflanzen erhalten. Beide Wege hat bereits E. VON WOLFF ([1] II, S. 141) bei der Auswertung der von ihm gesammelten Aschenanalysen eingeschlagen. Tabelle 22 enthält einen Auszug aus den dort zusammengefaßten mittleren Mengen an Aschenbestandteilen in 1 kg Trockensubstanz von Gräsern und Leguminosen. Die von J. KÖNIG und J. HASENBÄUMER als durchschnittliche Normalwerte angesehenen Aschenstoffmengen in 1000 Gewichtsteilen der trockenen Gesamternte bringt Tabelle 23, allerdings nur für die Hauptnährstoffe (Stickstoff mitinbegriffen)<sup>1</sup>. Vertreter der Gramineen und Leguminosen hat A. STRIGEL unter gleichen Bedingungen auf einem schwach lehmigen Sandboden ohne jede Düngung wachsen lassen und dann auf ihre Aschenbestandteile hin untersucht, daneben auch eine Anzahl wildwachsender Arten aus anderen Pflanzenfamilien auf ihre mineralische Zusammensetzung geprüft (Tabelle 24).

<sup>1</sup> Eine Zusammenstellung der Gehalte frischer bzw. lufttrockener landwirtschaftlich genutzter Pflanzen an Aschenbestandteilen stammt von A. STUTZER.

Als ein weiteres Beispiel für die Aschenzusammensetzung von auf dem gleichen Boden gemeinsam gewachsenen Pflanzen seien die Gehalte einiger Ackerunkräuter angeführt (Tabelle 25), die A. STUTZER und L. SEIDLER (1) in blühendem Zustande Haferfeldern auf ziemlich schwerem Boden entnommen haben. Allerdings wäre es zu weit gegangen, wenn man in den zutage tretenden Unterschieden in der Aschenzusammensetzung solcher auf dem gleichen Boden gewachsener Pflanzen lediglich einen Ausdruck der Arteeigenschaften nach dieser Seite hin erblicken wollte. Gerade A. STRIGEL konnte beobachten, daß die für die Aufzucht seiner Pflanzen verwendeten Parzellen ziemlich unterschiedliche Nährstoffmengen in Lösung gehen ließen. Darum verdienen Versuche von J. D. NEWTON besondere Beachtung, der verschiedene Nutzpflanzen zu 5—6 Individuen in ein und demselben mit Nährlösung oder Boden<sup>1</sup> gefüllten Gefäße heranzog, um Ungleichmäßigkeiten in der chemischen Zusammensetzung des Nährsubstrats auszuschalten (s. Tabelle 26, aus der auch der Stickstoffgehalt der Pflanzen zu ersehen ist).

Tabelle 24 (A. STRIGEL).

	In 1 kg Trockensubstanz									
	Rein- asche	K	Na	Ca	Mg	P	S	Si	Cl	N
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
<i>Phleum pratense</i> . . . . .	85,3	21,74	0,39	6,25	1,31	2,65	0,72	14,27	10,92	13,23
<i>Festuca rubra</i> . . . . .	51,6	15,19	0,36	3,63	1,26	2,02	0,92	7,69	6,18	10,16
<i>Agrostis stolonifera</i> . . . . .	51,0	13,64	0,56	2,80	1,14	1,97	0,77	7,62	5,39	10,27
<i>Poa pratensis</i> . . . . .	53,1	13,48	0,50	3,02	0,88	1,88	0,55	9,34	4,45	10,06
<i>Aira caespitosa</i> . . . . .	60,2	16,94	0,40	3,72	1,22	2,56	0,65	8,88	5,09	13,33
<i>Trifolium pratense</i> . . . . .	72,2	19,03	0,56	15,96	3,96	2,52	1,09	1,92	6,50	32,82
<i>Medicago sativa</i> . . . . .	96,8	23,15	1,51	19,16	2,52	3,71	3,14	2,51	13,04	32,34
<i>Ornithopus sativus</i> . . . . .	66,6	21,51	0,68	13,58	2,04	2,84	0,95	2,61	3,20	21,01
<i>Vicia sativa</i> . . . . .	109,5	23,05	0,97	20,21	3,99	3,46	1,82	7,06	9,48	35,82
<i>Chrysanthemum Leucanth.</i>	86,4	29,31	0,68	11,33	2,42	2,92	1,74	5,12	6,36	13,05
<i>Taraxacum officinale</i> . . . . .	107,2	43,60	1,41	9,67	2,64	4,92	2,25	3,81	10,80	28,4
<i>Centaurea Cyanus</i> . . . . .	67,4	16,20	1,80	11,21	2,38	3,91	1,84	3,87	2,27	14,2
<i>Daucus Carota</i> . . . . .	71,8	23,68	3,32	12,91	2,19	2,89	0,73	1,95	3,85	21,8
<i>Heracleum Sphondylium</i> . . . . .	97,0	36,53	0,19	16,24	3,23	4,69	1,45	1,51	8,70	21,44
<i>Campanula patula</i> . . . . .	78,2	23,59	1,47	7,82	2,71	2,50	1,65	6,05	4,26	15,3
<i>Caltha palustris</i> . . . . .	84,1	30,34	2,58	9,45	3,05	3,91	2,43	2,38	1,44	28,3
<i>Alisma Plantago</i> . . . . .	69,8	18,19	3,35	9,53	3,04	2,39	3,94	0,98	7,40	26,2
<i>Rumex acetosa</i> . . . . .	56,3	15,21	2,60	5,69	3,35	2,88	0,96	2,89	4,05	—
<i>Malva silvestris</i> . . . . .	134,3	37,97	1,47	25,81	4,69	4,33	5,44	4,05	9,54	37,3

Tabelle 25 (A. STUTZER und L. SEIDLER [1]).

	In 1 kg Trockensubstanz				
	K	Na	Ca	P	N
	g	g	g	g	g
<i>Sonchus oleraceus</i> . . . . .	39,60	16,03	13,86	3,84	23,9
<i>Centaurea Cyanus</i> . . . . .	16,11	7,94	22,34	3,41	23,0
<i>Spergula arvensis</i> . . . . .	34,95	14,17	10,86	4,72	23,6
<i>Serratula arvensis</i> . . . . .	18,43	7,57	21,94	3,32	19,1
<i>Polygonum Persicaria</i> . . . . .	25,90	18,77	35,23	5,07	31,2
<i>Achillea millefolium</i> . . . . .	26,15	8,68	27,44	4,06	23,0
<i>Raphanus Raphanistrum</i> . . . . .	10,79	5,27	12,93	3,41	18,5

<sup>1</sup> Zusammensetzung der verwendeten Nährlösung (R. HOAGLAND): 185 mg K, 160 mg Ca, 55 mg Mg, 105 mg PO<sub>4</sub>, 215 mg SO<sub>4</sub>, 720 mg NO<sub>3</sub> in 1000 cm<sup>3</sup>. Die ganze Nährlösung wurde während der Wachstumszeit nur einmal, 10 Tage vor der Aberntung, erneuert, nur das Eisen wurde wiederholt zugesetzt. — Der Boden enthielt 1,5 % K, 1,2 % Ca, 0,62 % Mg, 0,11 % P und 0,62 % N.

Tabelle 26 (J. D. NEWTON).

	Pflanzen- zahl	Mittleres Trocken- gewicht je Pflanze g	In 1 kg Trockensubstanz nach 56 tägigem Wachstum				
			K g	Ca g	Mg g	P g	N g
In Nährlösung:							
Weizen . . . . .	24	1,34	67,3	7,9	4,06	4,89	44,9
Gerste . . . . .	24	2,59	69,2	18,7	5,40	5,24	46,6
Mais . . . . .	19	2,42	38,7	5,1	4,02	3,85	28,9
Fisolen . . . . .	20	2,25	40,2	21,1	5,94	5,46	36,2
Erbsen . . . . .	20	2,55	52,5	15,5	5,40	1,93	44,9
Sonnenblumen . .	19	2,32	50,1	21,8	6,40	5,60	36,0
Auf Lehmboden:							
Weizen . . . . .	18	1,85	41,6	4,6	2,25	0,58	22,6
Gerste . . . . .	10	3,4	40,0	6,8	2,92	1,25	19,4
Fisolen . . . . .	11	1,26	11,9	14,6	5,70	0,53	14,8
Sonnenblumen . .	15	3,74	34,7	16,8	7,30	0,80	14,7

In J. D. NEWTONS Versuchen zeichnet sich der Mais im Vergleich zu anderen Gramineen durch einen besonders niedrigen Gehalt an Aschenstoffen, also durch eine relativ sparsame Verwendung der mineralischen Nährstoffe für die Bildung der organischen Substanz aus, eine Eigentümlichkeit, die in Tabelle 22 nicht klar zum Ausdruck kommt. Die Leguminosen können die Gramineen in ihrem Gehalt an Aschenstoffen übertreffen, wie besonders aus Tabelle 24 hervorgeht. Setzt man mit A. STRIGEL den Bedarf der Leguminosen an den einzelnen Nährstoffen gleich 100, so ist der der Gräser an Ca etwa 16—35, Mg 29—40, K 62—92, Na 37—56, P 60—84, S 31—52 und N 30—40. Vielleicht ist die größere Einspeicherung der Aschenstoffe bei Leguminosen irgendwie ursächlich mit dem bekanntlich gleichfalls relativ hohen Stickstoffgehalt dieser Pflanzen verknüpft. Übertroffen werden die Leguminosen in ihren Aschenstoffansprüchen nur von einzelnen wildwachsenden Pflanzen, insbesondere von *Malva silvestris*, aber auch die von STUTZER und SEDLER (1) untersuchten Ackerunkräuter der Tabelle 25 lassen einige überraschend hohe Gehaltzahlen erkennen.

Vor allem ist es der Gehalt an Ca und Mg, der den Aschengehalt der Leguminosen gegenüber dem der Gramineen erhöht. Neben den Fisolen enthalten auch die Sonnenblumen in den Versuchen J. D. NEWTONS viel Ca und Mg. Ebenso *Polygonum Persicaria* und *Achillea millefolium* in Tabelle 25. Unter den Leguminosen selbst hebt sich die Luzerne durch einen höheren Calciumgehalt heraus (Tabelle 22), unter den Getreidepflanzen die Gerste. Im Ca- und Mg-Gehalt, den der Mais in Tabelle 22 und 26 aufweist, wird er bei NEWTON (Tabelle 26) von der Gerste weit übertroffen und steht sogar dem Weizen nach. Als mittleren Kalkgehalt rechnet man pro 100 kg Trockensubstanz bei den Halmfrüchten in der Blüte 0,4, beim Raps 1,7, beim Rotklee 2,4 und beim Buchweizen 2,8 kg CaO (M. GERLACH).

Was die Unterschiede im Kaliumgehalt zwischen Gramineen und Leguminosen anbelangt, so lauten die Angaben verschieden. Die auf blühende Pflanzen sich beziehenden Durchschnittswerte bei E. WOLFF (1), II (Tabelle 22) lassen keine ausgeprägten Unterschiede erkennen, unter den Leguminosen der Tabelle 22 und 23 heben sich besonders der Rotklee, die Wicke und Erbse durch einen hohen Wert hervor, die in Tabelle 24 angeführten Kleearten übertreffen im allgemeinen die Wiesengräser im Kaliumgehalt. In den Versuchen J. D. NEWTONS hingegen übertreffen Weizen und Gerste alle übrigen dort (Tabelle 26) in Vergleich gesetzten Pflanzen einschließlich Fisolen und Erbsen in der Einspeicherung des Kaliums. Hier wie auch in einigen wildwachsenden Pflanzen (Tabelle 24) sind auffallend große Anhäufungen dieses Elementes zu beobachten. Auch die Hackfrüchte gehören zu den Pflanzen mit höherem Kaliumgehalt (Tabelle 23).

Natrium, Eisen, Schwefel und Chlor sind Elemente, die in sehr unterschiedlichen Mengen in der Pflanzensubstanz enthalten sind. Geringeren Schwankungen ist der Phosphorgehalt der Pflanzen ausgesetzt. Den angeführten Zahlen ist zu entnehmen, daß Leguminosen im großen ganzen größere Phosphormengen führen als Gräser, unter denen wiederum die Gerste durch höhere Phosphorgehalte sich hervorhebt. Bekannt ist der hohe Siliciumgehalt der Gramineen, der von den in diesen Tabellen aufgenommenen Vertretern anderer Pflanzenfamilien nirgends erreicht wird. Immerhin fällt der hohe Kieselsäuregehalt der Wucherblume und der Glockenblume auf (Tabelle 24), und andererseits unterscheiden sich die Gräser selbst recht beträchtlich in der Stärke ihrer Verkieselung (Tabelle 22 u. 24).

So sehr auch die chemische Zusammensetzung des pflanzlichen Nährsubstrates jene der Pflanzenasche zu beeinflussen vermag, die mit dem Artcharakter zusammenhängende Fähigkeit der Pflanze zur selektiven Resorption gelangt zum Durchbruch. Besonders die Wasserpflanzen, die in einem Milieu von bekannter chemischer Zusammensetzung leben, bieten lehrreiche Beispiele für dieses Wahlvermögen.

Wie schon J. v. LIEBIG (II, S. 55) anführt, enthält die Wasserlinse in ihrer Asche auf 10 Teile Kochsalz 22 Teile Kali, während im umgebenden Wasser auf 10 Teile Kochsalz nur 4 Teile Kali entfielen. Obwohl das Meerwasser auf 25—26 Teile NaCl 1,21—1,35 Teile KCl enthält, führen darin wachsende Fucusarten in ihrer Asche auf 26 % KCl nur 19 % NaCl. Im Saft von Valoniazellen ist K in höherer, Na, Mg, Ca und  $\text{SO}_4$  in geringerer Konzentration enthalten als im Meerwasser (M. J. V. OSTERHOUT [2]; BROOKS). Der Tang *Padina pavonia* enthielt über 8 % Mangan, das im Seewasser nur in sehr geringer Konzentration gelöst ist. Ebenso vermögen die Laminarien ein Gewichtsteil Jod von mehreren tausend Gewichtsteilen Chlor im Seewasser abzuscheiden.

Ganz ähnliche Verhältnisse müssen bei den höheren Pflanzen herrschen, wenn gleich hier die chemische Zusammensetzung der Nährstofflösung, in der die Wurzeln leben, in der Regel nicht genau bekannt ist. Lehrreich sind in dieser Hinsicht die eben erwähnten Versuche NEWTONS. Wie die Wasserpflanzen können auch die Landpflanzen Elemente, die im Boden nur spurenweise enthalten sind, in sich zu nachweisbaren Mengen anhäufen.

R. HORNBERGER (1) fand in 1 kg Holzrockensubstanz hundertjähriger Rotbuchen etwa 0,030 g BaO (bis 1,2 % BaO der Reinasche), während der salzsaure Auszug aus 500 g des zugehörigen Bodens nur 9 mg  $\text{BaSO}_4$  lieferte. Der Arbeit von MCHARGUE (3), der auf Böden Kentuckys gewachsene Pflanzen analysierte, sind folgende Angaben entnommen:

	Teile je Million lufttrockener Substanz			
	Zn	Cu	Ni	Co
In Böden Kentuckys . . .	27,7	7,2	3,9	1,5
<i>Poa pratensis</i> . . . . .	28,0	7,5	Spur	Spur
Sojabohne, Blätter . . . .	110,0	8,0	Spur	Spur
Sojabohne, Samen . . . .	18,4	12,0	3,92	Spur

R. BERG (1) fand in der Asche pflanzlicher Nahrungsmittel bis über 200 Teile Zinkoxyd, bis 10 Teile Kupfer, bis 20 Teile Nickel je Million, während *Kobalt* nur in Spuren nachweisbar war. Andere Beispiele dieser Art sind das Caesium in Rüben, Lithium in der Tabakpflanze; es sei hier auf die zusammenfassende Darstellung bei O. VON LINSTOW verwiesen.

Die Anreicherung seltener Elemente im Pflanzenkörper ist nicht wesensverschieden von der Konzentrierung notwendiger Nährstoffe wie z. B. des Kaliums in der Pflanze. Für die Selektion der Nährstoffe bietet auch die Aschenzusammensetzung der Parasiten im Vergleich zur Wirtspflanze zutreffende Beweise. In dieser Hinsicht sei auf den Kali- und Phosphorsäurereichtum und die Kalkarmut der grünen Schmarotzer hingewiesen<sup>1</sup>.

Es ist nicht zu erwarten, daß die Aschenmengen der an verschiedenen Stellen unserer Auswahl genannten gleichen Pflanzenarten untereinander vollkommen übereinstimmen, immerhin lehnt sich z. B. das von A. STRIGEL (Tabelle 24) analysierte *Phleum pratense* an den für das Timotheegrass von E. WOLFF (Tabelle 22) angegebenen Durchschnitt recht gut an. Auch bei *Centaurea Cyanus* (Tabelle 24 u. 25) gehen die Unterschiede im Gehalt an den einzelnen Aschenstoffen nicht über das für Einzelanalysen übliche Maß hinaus. Ferner vergleiche man die in Tabelle 29 und 30 angeführten Analysen der Hopfenasche. Wenn einzelne der

<sup>1</sup> Viscum: H. GRANDEAU und A. BOUTON, COUNCLER; *Loranthus*: NICOLOFF; Rhinanthen: E. HEINRICHER (2) und der Holoparasiten *Cuscuta*: W. KNOP (1), CHURCH (2), ZÖBL; *Balanophora*: F. SUDA; *Gastrodia*: K. ASO (3). Weitere einschlägige Aschenanalysen bei ZELLNER (1).



von J. KOENIG und J. HASENBÄUMER (Tabelle 23) als Normalwerte angesehenen Aschenstoffgehalte erheblich unter den bei E. WOLFF (Tabelle 22) angegebenen Durchschnittszahlen bleiben, so hängt dies teils mit dem verschiedenen Entwicklungszustand, teils vielleicht auch mit dem den Aschengehalt vermindernenden Einfluß der Züchtung zusammen. Schon die wildwachsenden Unkräuter des Ackers und der Wiese (Tabelle 24 und 25) sind im allgemeinen durch hohe Gehaltszahlen an den einzelnen Aschenstoffen den in Kultur genommenen Pflanzen gegenüber ausgezeichnet. Für die Zuckerrübenwurzel hat im besonderen W. SCHNEIDWIND (2) mit H. MÜLLER auf den Rückgang der Aschenprocente mit fortschreitender Züchtung auf hohen Zuckergehalt hingewiesen (s. auch O. NOLTE [1], S. 101).

Es ist selbstverständlich unmöglich, im Rahmen dieses Beitrages auf alle Unterschiede und Eigenheiten der Pflanzen in der Zusammensetzung ihrer Asche einzugehen, bei der sich anschließenden Behandlung der Aschenverhältnisse in den verschiedenen Pflanzenorganen und bei der Besprechung der einzelnen Aschenstoffe wird noch Gelegenheit sein, weitere Einzelheiten zu bringen. Zudem stehen heute die meisten derartigen Betrachtungen und Vergleiche auf schwankendem Boden, da die Breite der möglichen Schwankungen und der häufigste Mittelwert mangels variationsstatistischer Bearbeitung unbekannt sind.

Tabelle 27.

Autor	Pflanzen	In 1 kg Trockensubstanz									
		K g	Na g	Ca g	Mg g	Fe g	Al g	P g	S g	Si g	Cl g
	<i>Farnpflanzen:</i>										
Bei E. WOLFF (1)	Aspidium filix mas . . .	24,97	2,98	10,12	3,78	0,51	—	0,85	1,63	1,55	11,13
	Equisetum arvense . . .	29,76	0,67	23,00	3,20	0,94	—	2,28	7,63	36,48	11,71
I	Lycopodium clavatum . .	10,02	0,61	2,67	1,85	0,76	6,63	1,10	0,92	3,06	1,47
	<i>Laubmoose:</i>										
Bei E. WOLFF (1)	Hypnum Schreberi . . .	5,78	0,50	2,39	1,08	1,33	—	1,25	0,64	1,60	—
	Hylocomium splendens . .	7,24	1,98	3,47	1,76	0,45	—	2,69	0,72	1,01	—
II	Sphagnum . . . . .	4,24	1,83	2,86	1,21	3,88	—	0,70	0,70	1,64	1,64
	<i>Lebermoose:</i>										
Bei LOHMANN	Mastigobryum trilobatum .	15,02	0,45	1,59	0,72	—	—	1,05	1,08	0,67	0,75
	Marchantia polymorpha . .	16,80	1,18	9,44	3,84	—	—	2,14	2,48	0,91	3,60
	Metzgeria furcata . . . .	17,84	1,16	8,33	2,57	—	—	1,90	3,07	11,10	4,00
	<i>Flechten:</i>										
Bei E. WOLFF (1)	Ramelina fraxinea . . . .	5,01	—	3,09	0,46	1,08	0,16	1,75	2,59	1,77	—
	Cladonia rangiferina . . .	0,90	0,09	0,89	0,11	0,02	0,11	1,40	0,67	3,74	0,02
I	Cetraria islandica . . . .	0,88	0,27	0,78	0,19	0,15	0,18	1,98	0,28	1,61	0,04
	<i>Meeresalgen:</i>										
Bei F. CZAPEK	Ulva latissima . . . . .	11,09	40,66	10,48	2,51	39,02	—	2,24	13,44	35,19	60,12
	Laminaria digitata . . . .	34,66	33,31	15,80	8,37	0,81	—	2,08	9,90	1,36	32,12
	Fucus serratus . . . . .	5,20	32,33	16,24	9,77	0,33	—	2,67	11,71	0,28	20,00
	Ceramium rubrum . . . . .	8,43	25,47	17,87	1,65	1,02	—	1,85	17,74	0,70	25,31
	<i>Pilze:</i>										
Bei E. WOLFF (1)	Agaricus campestris . . .	22,35	0,67	0,28	0,17	0,43	0,13	3,58	5,17	0,35	2,43
	Morchella esculenta . . .	38,72	0,24	1,07	1,08	1,23	0,66	16,06	1,09	0,38	0,84
I	Mutterkorn-Sclerotium . .	4,95	2,91	0,30	0,40	0,16	—	8,53	—	0,40	0,13
ASO (2)	Aspergillus oryzae-Sporen .	19,65	1,58	0,38	1,36	1,77	—	8,92	0,41	0,10	Spur
LINTNER	Unterhefe-Weihenstephan .	18,96	1,47	4,74	3,35	0,43	—	20,79	0,11	0,38	—
	<i>Bakterien:</i>										
H.C.KAPPES	Bacillus prodigiosus . . .	12,87	29,16	4,00	6,33	—	—	22,37	—	0,33	6,54
S. TAMURA	Bacillus tuberculosis . . .	6,53	8,14	5,87	5,66	—	—	19,62	4,13	—	1,20

Nur einige Angaben seien noch über den Gehalt niederer Pflanzen an den einzelnen Aschenstoffen gemacht. Aus der in Tabelle 27 gegebenen Zusammenstellung ist zu ersehen, daß auch bei den tiefer organisierten Pflanzen die Unterschiede in den Aschenstoffgehalten sehr groß sind. Die Flechten scheinen im allgemeinen arm an Aschenstoffen zu sein, nur in manchen Fällen erhöht sich ihr Gehalt durch Einlagerung gewisser Mineralstoffe. Auch bei Moosen, besonders Laubmoosen, steigen die Gehaltszahlen im allgemeinen nicht sonderlich an, außer dort, wo Einlagerungen von Kalk oder Eisen stattfinden. Hohe Gehalte können Pilze und Algen aufweisen. Die Chloranreicherung in Meeresalgen ist nicht einfach auf das Vorhandensein von Natriumchlorid zurückzuführen, denn sie geht nicht parallel mit dem Natriumgehalt. Auch die hohen Schwefelwerte der Meeresalgen fallen auf. Auf einige bemerkenswerte Befunde auf diesem Gebiete wird noch weiter unten zurückzukommen sein, im übrigen sei auf F. CZAPEK (II, 327 ff.) verwiesen. Ältere Analysen der P-reichen Hefenasche sind bei E. v. WOLFF ([1] II, S. 109) zusammengestellt. Angaben über den Aschenstoffgehalt von *Azotobacter chroococcum* hat J. STOKLASA (12) gemacht.

β) *Verschiedene Pflanzenorgane.* Über die Schwankungsbreite der Aschenstoffanteile an der Reinasche in verschiedenen Organen (Teilen) der Pflanzen unterrichtet die von WOLFF (1) II. Teil, S. 132 entlehnte Tabelle 28.

Tabelle 28.

	Zahl der Analysen	Reinasche der Trockensubstanz %	In 100 Teilen der Reinasche			
			K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Winterweizen, Körner . . . . .	110	1,6—2,5	23,2—41,1	0,9—8,2	9,1—16,3	39,2—53,7
Winterroggen, Körner . . . . .	36	1,6—3,5	27,8—37,5	1,3—6,3	9,4—15,4	39,9—51,0
Sommergerste, Körner . . . . .	57	1,9—3,1	11,4—32,2	1,2—5,6	5,0—12,7	26,0—46,0
Haferkörner . . . . .	57	2,3—4,3	12,6—26,2	1,3—8,4	4,5—10,8	15,6—35,1
Erbsensamen . . . . .	40	2,3—4,3	35,8—51,8	1,8—7,9	3,7—13,0	26,2—44,4
Winterweizenstroh . . . . .	18	4,5—7,0	9,5—27,4	2,7—8,9	1,3—5,2	2,2—8,9
Winterroggenstroh . . . . .	25	2,8—6,0	9,8—32,5	4,1—11,6	1,8—5,1	3,1—12,7
Sommergerstenstroh . . . . .	30	3,0—10,0	10,8—44,5	1,9—13,1	1,6—5,7	2,2—7,2
Haferstroh . . . . .	38	3,3—13,2	11,0—45,2	2,5—15,2	1,9—7,4	1,7—15,9
Erbsenstroh . . . . .	23	3,4—6,8	9,3—35,9	17,3—48,9	3,3—13,9	3,3—18,2
Kartoffelknollen . . . . .	59	2,2—5,8	44,0—73,6	0,4—7,2	1,3—13,6	8,4—27,1
Futterrübenwurzel . . . . .	19	4,4—14,1	25,6—69,4	1,9—8,8	2,1—7,9	2,0—13,0
Zuckerrübenwurzel . . . . .	149	2,5—6,6	26,9—78,1	1,6—17,8	2,3—11,9	3,4—27,1
Zichorienwurzel . . . . .	15	2,3—5,3	27,9—54,9	4,4—10,8	1,3—8,1	8,7—16,3
Kartoffelkraut . . . . .	6	5,2—12,9	6,4—42,8	16,1—46,7	7,0—28,5	2,6—12,1
Futterrübenblätter . . . . .	18	11,1—21,0	9,0—45,9	6,6—13,9	6,7—14,5	2,1—11,0
Zuckerrübenblätter . . . . .	25	8,3—29,2	12,6—44,2	5,7—32,3	6,8—20,5	1,0—15,5
Zichorienblätter . . . . .	10	8,4—12,5	11,5—60,0	13,5—26,1	1,1—6,5	4,7—9,0
Tabakblätter . . . . .	63	8,5—23,0	11,4—52,7	18,1—54,3	0,7—15,7	1,2—10,4
Maulbeerblätter . . . . .	20	7,0—13,4	16,4—39,7	22,1—47,3	3,0—12,5	3,5—19,0
Hopfenblätter . . . . .	9	10,5—23,4	5,7—19,2	35,0—49,7	2,4—11,6	3,5—11,6
Hopfenstengel . . . . .	6	3,1—6,4	17,1—34,5	22,9—40,7	4,1—16,6	6,9—13,7

Die verhältnismäßig geringsten Schwankungen weisen die Bestandteile der Samenaschen auf. So ist der Kaligehalt der Samenasche, ebenso auch der Knollen- und Wurzelasche, kleineren Schwankungen unterworfen als der der Blatt- oder Strohasche. Auch die Schwankungsbreite des MgO und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehaltes der Samensache ist geringer als jene der übrigen Organe, hingegen scheint der CaO-Gehalt der Asche in den Blättern zwischen engeren Grenzen zu schwanken als in den anderen Pflanzenteilen.

Die in Prozenten der Reinasche angegebenen Mengen an Aschenbestandteilen vermögen kein zutreffendes Bild von dem tatsächlichen Gehalt der verschiedenen Pflanzenorgane an Aschenstoffen zu liefern. Aus der Zusammenstellung bei E. WOLFF (1) I. Teil, S. 167 und II. Teil, S. 145 über die mittlere Menge der Asche und Aschenbestandteile in 1000 Gewichtsteilen der Trockensubstanz landwirt-

Tabelle 29.

	Zahl der Ana- lysen	In 1 kg Trockensubstanz									
		Rein- asche g	K g	Na g	Ca g	Mg g	Fe g	P g	S g	Si g	Cl g
<i>Blätter.</i>											
Tabak . . . . .	63	171,6	41,44	4,09	44,16	7,62	2,34	3,49	4,17	4,62	11,51
Maulbeere . . . . .	20	107,5	21,79	1,20	24,41	4,17	0,81	3,82	0,93	12,00	1,26
<i>Rotklee blühend.</i>											
Blätter . . . . .	13	86,6	19,69	1,37	27,59	4,68	0,77	3,24	0,52	0,97	2,66
Stengel . . . . .	13	57,1	19,58	0,69	11,42	4,54	0,38	2,27	0,39	0,36	2,89
Blüten . . . . .	13	68,4	21,11	1,22	11,93	4,04	0,93	4,86	0,56	0,60	3,24
<i>Hopfen.</i>											
Blätter . . . . .	9	172,0	18,82	4,27	52,74	6,74	0,95	4,35	2,69	17,12	4,54
Stengel und Ranken . . .	6	45,6	11,02	1,19	10,60	1,93	0,23	2,03	0,55	1,60	3,69
Zapfen . . . . .	26	75,4	21,67	1,23	8,97	2,48	0,74	5,53	1,08	5,76	2,41
<i>Hackfrüchte.</i>											
Kartoffel, Blätter, unreif	6	94,2	21,07	1,02	20,76	8,06	2,38	3,00	1,75	3,06	5,00
Kartoffel, Knollen . . .	59	37,9	18,90	0,83	0,71	1,13	0,29	2,79	0,99	0,36	1,31
Zuckerrübe, Blätter . . .	25	148,8	32,44	15,18	21,48	10,17	0,56	3,09	3,16	7,07	12,60
Zuckerrübe, Wurzeln . . .	149	38,3	16,89	2,54	1,67	1,82	0,31	2,04	0,64	0,41	1,84
Futterrübe, Blätter . . .	18	153,4	39,09	22,12	11,68	8,82	1,51	4,36	3,45	2,60	24,51
Futterrübe, Wurzeln . . .	19	75,8	32,86	9,15	2,02	4,98	0,40	2,83	0,92	0,72	7,55
Möhre, Blätter . . . . .	8	134,1	13,26	19,44	31,81	2,80	2,37	2,34	3,95	6,22	13,36
Möhre, Wurzeln . . . . .	11	54,7	16,77	8,59	4,43	1,45	0,38	3,06	1,41	0,61	2,51
<i>Samen.</i>											
Erbse . . . . .	40	27,3	9,77	0,20	0,94	1,31	0,16	4,28	0,37	0,12	0,43
Wicke . . . . .	3	31,0	7,75	1,81	1,78	1,68	0,27	4,97	0,46	0,19	0,84
Senf . . . . .	3	42,0	5,63	1,66	5,77	2,54	0,29	7,33	0,83	0,48	0,22
Mohn . . . . .	1	60,4	6,83	0,46	15,26	3,46	0,18	8,27	0,46	0,92	2,77

Tabelle 30.

Pflanze (Autor)	Pflanzenteile	In 1 kg Trockensubstanz									
		K g	Na g	Ca g	Mg g	Fe g	P g	S g	Si g	N g	
Helianthus annuus in reifem Zustande (G. ANDRÉ [1])	Wurzeln . . .	13,61	—	3,71	1,32	—	1,17	0,64	—	3,4	
	Stengel unten	13,86	—	5,07	1,57	—	0,85	1,68	—	3,0	
	Stengel oben	25,23	—	6,50	2,41	—	1,33	0,88	—	4,6	
	Blätter . . .	18,99	—	63,24	10,97	—	2,37	6,60	—	15,6	
	Köpfchen . . .	32,38	—	9,79	1,62	—	3,26	1,76	—	10,1	
	Samen . . . .	9,79	—	3,00	3,01	—	4,97	1,88	—	25,2	
Humulus Lupulus Ausdauer Rot- hopfen (FR. HANUSCH)	Ganze Pflanze	14,94	1,63	24,58	4,40	0,63	2,93	1,12	12,99	23,5	
	Blätter . . .	14,69	2,52	41,95	7,66	1,05	3,58	1,52	26,77	34,0	
	Ranken . . .	10,05	1,26	10,50	1,75	0,42	2,36	1,12	1,17	11,0	
	Zapfen . . .	24,16	0,00	15,44	2,71	0,28	2,67	1,16	6,87	25,0	
Saccharum officinarum (Rotes Zuckerrohr) (W. C. STUBBS)	Wurzeln . . .	2,24	—	2,86	—	—	1,22	—	—	4,9	
	Stengel . . .	2,41	—	0,86	—	—	1,09	—	—	2,6	
	Blätter . . .	3,74	—	6,07	—	—	0,83	—	—	4,6	
	Spitzen . . .	4,48	—	4,07	—	—	0,87	—	—	10,6	
Baumwollpflanze (MELL)	Wurzeln . . .	7,47	—	3,22	2,65	1,75	1,14	—	2,99	4,8	
	Stengel . . .	7,06	—	5,57	1,69	1,47	0,92	—	0,75	6,4	
	Blätter . . .	9,05	—	37,73	5,67	3,01	2,10	—	7,94	22,5	

schaftlich wichtiger Pflanzenstoffe sind in Tabelle 29 einige auf einzelne Pflanzenteile bezugnehmende Durchschnittsgehalte herausgehoben, sofern sie verwertbar schienen. Daran schließt sich noch eine zweite Tabelle (Nr. 30) mit neueren Angaben und enthält die Aschenstoffgehalte jener Pflanzen, deren Aschengehalt

organweise in Tabelle 11, S. 191 angeführt wurde. Endlich sei noch auf die Tabelle 35 hingewiesen.

Im allgemeinen wird man sagen dürfen, daß aschenarme Organe auch weniger von den einzelnen Aschenbestandteilen enthalten werden als aschenreiche, doch herrscht hier keine Proportionalität, und es kann vorkommen, daß diese Beziehung durch den besonders hohen Anteil eines Aschenbestandteiles an der Reinasche durchbrochen wird; so bleibt z. B. der Phosphorgehalt der aschenreichen Blätter unter dem der ascheärmeren Samen.

Den Tabellen 29 und 30 ist zu entnehmen, daß die Blätter jene Organe sind, die das meiste Calcium, Magnesium, den meisten Schwefel und die meiste Kieselsäure in der Trockensubstanz führen. Hingegen ist die Samentrockensubstanz durch den höchsten Phosphorsäuregehalt ausgezeichnet.

Die von G. ANDRÉ (1) untersuchte Helianthuspflanze zeigt die aus Tabelle 31 ersichtliche prozentische Verteilung der Aschenstoffe nebst Trockensubstanz, Reinasche und Stickstoff auf ihre Organe:

Tabelle 31.

	Asche %	K %	Ca %	Mg %	P %	S %	N %	Tr.-Subst. %
Wurzeln . . . . .	5,87	8,43	2,72	4,22	5,37	3,09	3,43	11,46
Achse { unten . . . . .	10,24	15,23	6,59	8,86	6,94	14,37	5,37	20,34
{ oben . . . . .	9,38	16,40	5,00	8,07	6,39	4,45	4,87	12,03
Blätter . . . . .	46,66	17,92	70,60	53,24	16,55	48,44	23,97	17,46
Köpfchen . . . . .	17,55	30,89	11,06	8,00	23,01	13,04	15,71	17,67
Samen . . . . .	10,30	11,13	4,03	17,61	41,74	16,61	46,65	21,04
Summe . . . . .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei Pflanzen, wo die Blätter den Hauptanteil der Körpersubstanz ausmachen, werden sich naturgemäß die quantitativen Aschenstoffverhältnisse der Blätter jenen der ganzen Pflanze anschließen (s. z. B. Hopfen in Tabelle 30). Wo Blattanalysen selbst fehlten, wurde daher gelegentlich und unter dem ausdrücklichen Vermerk die Aschenanalyse der ganzen Pflanze herangezogen.

Tabelle 32.

	In 1 kg Trockensubstanz									
	Rein- asche g	K g	Na g	Ca g	Mg g	Fe g	P g	S g	Si g	Cl g
<i>Aschenreiche Blätter:</i>										
Kartoffelkraut . . . . .	182,2	54,73	0,27	32,74	6,45	1,87	11,05	4,50	—	26,15
Zuckerrübenblätter (HOFFM.)	292,3	58,55	28,21	37,18	32,30	4,76	8,85	8,61	6,98	14,64
Arundo Phragmites (unt. Bl.)	165,6	20,34	0,06	10,18	1,60	—	2,46	—	46,19	—
Hopfenblätter (WOLFF I, S. 111) . . . . .	197,7	26,56	2,68	48,28	6,40	0,30	8,95	1,66	22,91	6,54
Tabakblätter (WOLFF II, S. 58) . . . . .	228,8	24,58	3,63	84,60	7,96	7,88	7,87	7,08	5,86	3,20
<i>Aschenarme Blätter:</i>										
Kartoffelkraut (2. Oktober) .	51,6	2,73	0,29	17,22	7,94	0,11	1,24	1,15	1,03	1,95
Zuckerrübenblätter (9. Aug.) .	95,0	16,45	9,75	12,43	10,02	1,03	3,63	3,36	1,59	8,70
Arundo Phragmites (ganze Pflanze) . . . . .	23,7	3,54	0,19	3,47	0,63	0,60	0,80	0,14	4,01	1,66
Eriophorum vaginatum (ganze Pflanze) . . . . .	27,1	6,77	0,51	2,13	0,75	0,77	0,76	0,25	4,28	0,45
Erica vulgaris (ganze Pflanze)	19,6	0,78	1,49	3,71	0,99	0,37	0,05	0,41	2,73	0,95
Kiefernnadeln . . . . .	14,0	1,17	—	4,14	0,84	—	1,00	0,25	0,86	0,64

Wie unterschiedlich sich der Aschenstoffgehalt von *Blättern* gestalten kann, lehrt Tabelle 32. Sie enthält die Aschenanalysen von Pflanzen, die sich entweder

durch einen sehr hohen oder einen sehr niedrigen Gesamtaschengehalt auszeichnen und darob schon Seite 192 zum Teil erwähnt wurden. Die Werte wurden den Aschentabellen von E. WOLFF (1) I entnommen und auf Trockensubstanz umgerechnet.

Obwohl diese Tabelle nicht den Anspruch macht, die Extreme zu erfassen, überrascht sie doch durch die großen Unterschiede in den Aschenstoffmengen, die von den verschiedenen Pflanzenarten und entsprechend den sonstigen Bedingungen zur Bildung von 1 kg Trockensubstanz herangezogen werden. Setzt man die verschiedenen Pflanzenarten dieser Tabelle in Vergleich, so liegen die Grenzwerte für Kalium um das 75fache, für Calcium um das 40fache für Magnesium um das 51fache, für das Eisen um das 71fache, für Phosphor um das 225fache und für Schwefel um das 61fache auseinander. Aber auch selbst innerhalb einer Pflanzenart sind die Unterschiede im Gehalt an den einzelnen Aschenstoffen sehr ansehnlich, so daß es heute kaum möglich ist, aus der Aschenzusammensetzung eindeutig den Artcharakter herauszulesen oder etwas über die artspezifischen Schwankungen der Gehaltszahlen auszusagen (vgl. auch die Gehaltszahlen bei E. RAMANN [1]).

Für die Aschenzusammensetzung von *Blattstiel* und *Stengel* im Vergleich zum Blatt seien folgende Beispiele aus E. WOLFF (1) I nach entsprechender Umrechnung angeführt (Tabelle 33) außer den in Tabelle 29 und 30 gemachten Angaben.

Tabelle 33.

		In 1 kg Trockensubstanz									
		Rein- asche g	K g	Na g	Ca g	Mg g	Fe g	P g	S g	Si g	M g
<i>Rotklee:</i>											
1. Juni	Blätter . . . . .	90,5	18,46	3,32	26,41	7,70	1,14	3,37	0,42	0,39	2,85
	Blattstiele . . . . .	99,7	26,30	4,49	21,57	6,12	1,28	4,81	0,59	1,37	4,37
	Stengel . . . . .	60,3	16,78	1,65	10,86	3,89	0,60	3,20	0,58	1,32	3,77
	Blüten . . . . .	66,0	14,97	2,25	11,63	4,55	1,05	4,95	0,60	1,63	3,31
<i>Lein:</i>											
6. Juni	Stengel . . . . .	110,8	39,80	5,60	12,05	4,21	0,51	3,72	2,76	0,67	17,86
	Blätter . . . . .	103,6	23,21	7,93	12,37	5,80	1,22	4,57	3,77	2,98	13,05
7. Juli	Stengel . . . . .	31,3	9,37	2,50	3,46	1,54	0,14	1,57	0,68	0,57	3,25
	Blätter . . . . .	55,3	12,91	2,66	9,01	2,63	0,31	3,43	1,50	1,34	5,52
<i>Artischocke:</i>											
	Stengel . . . . .	32,8	14,02	1,02	6,38	0,51	0,27	0,57	0,57	0,31	1,25
	Blätter . . . . .	214,1	16,00	9,83	81,19	3,32	2,26	0,76	2,50	22,81	3,13
<i>Rhabarber:</i>											
	Stengel . . . . .	144,4	71,44	5,52	10,36	—	1,48	8,91	1,09	1,87	7,75
	Blätter . . . . .	79,3	9,53	18,69	2,24	2,67	0,68	10,79	3,02	0,86	—

Demnach beruht der Mindergehalt des Stengels an Gesamtasche vornehmlich in der Verringerung des Calciums, Magnesiums und Siliciums, an dem die Blätter sehr reich zu sein pflegen. In frühen Entwicklungsstadien (Lein) oder in jüngeren Stengelteilen (*Helianthus* in Tabelle 30) kann der Kaliumgehalt der Stengel den der Blätter sogar übertreffen. Embryonale Gewebe, wie Stengelspitzen, Knospen, pflegen viel Kalium und Phosphor zu führen.

Die nachfolgende Zusammenstellung (Tabelle 34) zeigt die Mineralstoffverhältnisse in den *Blütenteilen* der Roßkastanie kurz nach der Entwicklung (16.—20. Mai). Vergleichsweise sind auch die in jungen Laubblättern zu dieser Zeit vorgefundenen Aschenstoffmengen angeführt (E. WOLFF [1] I, S. 118; die zugehörigen Aschengehalte s. S. 193).

Tabelle 34.

Roßkastanie	In 1 kg Trockensubstanz						
	K g	Ca g	Mg g	P g	S g	Si g	Cl g
Blütenstengel . . . . .	49,79	6,21	0,74	6,98	1,32	0,32	4,80
Kelch und Fruchtknoten . . . . .	26,54	4,54	1,83	3,76	0,77	0,41	1,23
Staubblätter . . . . .	25,96	5,07	0,96	4,39	—	0,18	1,43
Blütenblätter . . . . .	24,29	4,65	1,11	3,54	—	0,32	1,80
Laubblätter . . . . .	15,36	13,88	1,04	6,49	2,42	1,52	3,25

Alle Blünteile übertreffen die Laubblätter im Kaliumgehalt, die wiederum durch ihren schon frühzeitig hohen Calcium-, Phosphor- und Siliciumgehalt hervorragen.

So fand L. RICHTER 6—8 Tage vor dem Aufblühen in den Blütenknospen der Kirsche und Pflaume mehr Kali und Stickstoff, aber weniger Kalk als in den Blattknospen, während der Phosphorsäuregehalt in beiden gleich war. Die Blüten der schwarzen Malve (*Althaea rosea*) enthalten nach C. ZAY auf 1 kg Trockensubstanz umgerechnet:

Asche g	K g	Na g	Ca g	Mg g	P g	S g	Si g	Cl g
92,8	25,23	3,77	10,92	3,96	3,39	2,42	5,52	1,11

Über die Zusammensetzung der Asche (neben Stickstoff) von Pollenkörnern unterrichten die folgenden Analysen von E. RAMANN (6) am Fichtenpollen und von ELSER und GANZMÜLLER am Pollen der Erle, Kiefer und Hasel.

Pollen der	In 1 kg Trockensubstanz										
	Rein- asche g	K g	Na g	Ca g	Mg g	Mn g	Fe g	P g	S g	Si g	N g
Fichte . . . . .	52,36	20,04	0,68	0,89	0,71	0,38	0,64	8,12	1,93	Spur	43,6
Erle . . . . .	40,71	17,08	—	2,64	—	—	2,38	5,32	—	—	40,40
Kiefer . . . . .	31,13	8,43	—	2,00	—	—	0,30	6,57	—	—	21,71
Hasel . . . . .	46,34	20,89	—	2,63	—	—	0,82	6,12	—	—	26,51

In den drei letztgenannten Pollenarten sollen Magnesium und Chlor fehlen. In Pollenkörnern von *Crocus* und *Tulipa* konnte WEEVERS (2) kein Kalium nachweisen, obwohl sie gut keimfähig waren. Hingegen gelang ihm leicht der mikrochemische Nachweis großer Kaliummengen in den Pollenkörnern von *Alnus glutinosa*, *Pinus silvestris*, *Myrica gale*, *Narcissus poeticus* und *Helianthus annuus*, desgleichen in weiblichen Geschlechtsorganen.

Die Früchte bzw. ihre Teile bieten sehr verschiedene Verhältnisse, wie die Zusammenstellung in Tabelle 35 dartut. Kalium dominiert auch hier trotz der großen quantitativen Unterschiede; besonders viel Kalium enthalten jene Früchte, die zum größten Teil von den kaliumreichen Geweben des Samens (*Helianthus*) oder assimilierenden Fruchtteilen (Fruchtzapfen des Hopfens) gebildet werden. In grünen Fruchthüllen reichert sich oft auch Calcium, bisweilen auch Kieselsäure an, während den Samen hinwieder ein höherer Magnesium- und Phosphorgehalt eigen ist (s. auch Tabelle 29). Fleischige Früchte und Fruchtfleisch sind vor allem kalireich, die übrigen Aschenstoffe treten darin meist sehr zurück. Sclerenchymatische Fruchtgewebe führen viel Kalk. Durch hohen Kalkgehalt der Fruchthüllen zeichnen sich viele Früchte aus (s. S. 246).

Auf das Übergewicht des Magnesiums über das Calcium in Samennährgeweben haben E. SCHULZE und CH. GODET, sowie R. WILLSTÄTTER (2) hingewiesen. Besonders wenn man die gefundenen Ca- und Mg-Mengen durch das Atomgewicht dividiert, veranschaulichen es die so erhaltenen Grammatomzahlen sehr deutlich (Tabelle 36).

Ähnliches gilt von den aus Getreidearten gewonnenen Mehlen; in ungeschälten Samen und in der Schalenasche pflegt sich dieses Verhältnis umzukehren.

Tabelle 35.

Pflanze (Autor)	Fruchtteil	In 1 kg Trockensubstanz									
		Rein- asche g	K g	Na g	Ca g	Mg g	Fe g	P g	S g	Si g	Cl g
Baumwollpflanze (MELL)	Kapselwand . . .	47,4	13,28	—	3,64	3,32	1,05	3,41	—	0,98	—
	Samen . . . . .	35,6	9,38	—	2,29	1,81	0,21	6,12	—	0,09	—
	Fasern . . . . .	12,5	4,90	—	0,50	0,84	1,12	0,39	—	0,33	—
Roßkastanie . . . (WOLFF [1] I, S. 117)	Fruchtschale . . .	32,6	20,82	—	2,63	0,18	—	1,07	0,22	0,08	0,47
	Samenschale . . .	13,8	6,12	—	1,64	0,20	—	1,14	0,20	0,05	0,73
	Mehlkern . . . . .	19,6	9,16	—	1,64	0,05	—	1,89	0,09	0,02	2,08
Lein . . . . .	Kapselwand . . .	62,2	14,56	2,55	12,47	2,24	0,69	2,25	1,56	2,67	5,51
	Samen . . . . .	36,9	9,38	0,56	2,14	3,18	0,29	6,69	0,34	0,21	0,06
Lupine . . . . .	Hülsenwand (reif)	22,3	9,11	1,15	3,63	0,54	0,11	0,51	0,21	0,48	0,38
	Samen . . . . .	42,6	10,88	0,21	2,28	3,15	0,21	7,14	1,46	0,07	0,33
Hopfen . . . . .	Fruchtzapfen . . .	75,9	21,71	1,23	9,03	2,50	0,77	5,55	1,09	5,89	2,49
	Fruchtstand . . .	25,8	6,92	0,45	6,35	1,19	0,38	1,82	0,23	0,22	0,04
Alnus incana . . .	„	17,1	4,12	0,14	3,58	1,21	0,56	1,05	0,27	0,43	0,02
Rotbuche . . . . . (WOLFF [1] I, S. 120)	Fruchtbecher . . .	14,2	0,16	2,57	5,03	0,30	0,10	0,13	0,10	0,20	0,35
	Frucht (Nuß) . . .	36,5	5,20	1,41	4,80	3,11	0,25	4,87	0,36	0,46	0,20
Edelkastanie . . . (WOLFF [1] I, S. 127)	Cupula . . . . .	16,8	0,35	1,77	2,37	2,44	0,10	0,69	0,23	0,28	0,76
	Nüsse . . . . .	23,8	11,20	1,25	0,66	1,07	0,02	1,88	0,37	0,17	0,12
Buchweizen (WOLFF)	Ganze Früchte . . .	13,7	2,62	0,62	0,44	1,03	0,17	2,91	0,12	0,01	0,18
Helianthus annuus (ANDRÉ [1])	„	47,4	9,80	—	3,00	3,00	—	4,97	1,88	—	—
Winterweizen . . .	„	19,6	5,07	0,30	0,46	1,42	0,17	4,05	0,03	0,18	0,06
Winterroggen . . .	„	20,9	5,57	0,23	0,44	1,42	0,18	4,36	0,11	0,14	0,10
Sommergerste . . .	„	26,1	4,63	0,46	0,49	1,39	0,22	4,00	0,19	3,16	0,26
Hafer . . . . . (WOLFF [1] II S. 142)	„	31,2	4,64	0,39	0,80	1,35	0,26	3,50	0,22	5,71	0,29
Mais . . . . .	„	14,5	3,59	0,12	0,23	1,36	0,08	2,87	0,04	0,14	0,13
Coriandrum sativum	„	47,6	13,90	0,45	7,52	3,50	0,46	3,86	1,25	0,23	1,20
Foeniculum offic. .	„	70,9	18,81	1,25	9,90	6,00	1,05	5,10	2,84	0,29	2,42
Anethum graveolens (WOLFF [5])	„	63,1	16,56	0,99	11,96	2,83	0,87	4,78	1,70	0,74	3,08
Heidelbeere . . . (BORGGREVE)	„	28,7	13,61	1,10	1,63	1,06	0,22	2,18	0,36	0,12	—
Prunus domestica .	Haut . . . . .	23,7	11,58	0,62	1,40	1,33	0,65	1,38	0,18	0,09	—
	Fleisch . . . . .	23,4	10,60	1,57	0,81	0,66	0,41	1,81	0,30	0,35	0,09
Orleanspflaume . . (WOLFF [1] I, S. 126)	Kern . . . . .	41,0	9,02	0,67	2,49	4,00	0,58	6,24	1,17	0,46	0,12
	Samenschale . . .	2,6	0,47	0,15	0,52	0,06	0,004	0,03	0,007	0,003	—
Hagebutten . . . (WITTMANN)	Ganze Früchte . . .	24,3	4,75	0,43	4,65	1,13	0,09	1,00	0,36	0,08	0,07
Äpfel (HOLLER) . .	„	22,4	9,55	—	0,66	0,50	0,18	1,00	0,22	0,11	—
Birnen . . . . .	„	20,1	9,38	—	0,66	0,52	0,13	1,05	0,40	0,14	—
Kürbis . . . . .	„	44,1	7,13	6,91	2,44	0,90	0,80	6,33	0,42	1,51	0,19
Gurke . . . . . (WOLFF [1] II, 147)	„	132,0	45,10	9,83	6,89	3,31	1,30	11,53	3,66	4,95	8,70

Im allgemeinen betragen die in Prozenten des Höchstgehaltes der Samen-  
asche ausgedrückten Schwankungen der einzelnen Aschenstoffgehalte je nach der  
Pflanzenart bei Kalium 18—64%, bei Calcium 30—91%, bei Magnesium 10—71%,  
bei Phosphor 19—55% (E. WOLFF [1] I, S. 159; F. ČZAPEK 2, 376 u. 379;  
s. auch Tabelle 28).

Im Zusammenhange mit seinen Untersuchungen über die Kali- und Phosphorsäure-  
aufnahme unserer Getreidesorten hat TH. SCHRADER den Kali- und Phosphorsäuregehalt  
der Körner ermittelt. Die Gehalte der einzelnen Sorten zeigen in verschiedenen Jahrgängen

Tabelle 36.

Samenkerne von	In 1 kg Trockensubstanz			
	Ca		Mg	
	Gramm		Grammatome	
Pinus Cembra . . . . .	1,36	1,63	0,034	0,067
Lupinus angustifolius . . . . .	1,36	2,41	0,034	0,099
Cucurbita Pepo . . . . .	0,29	4,22	0,007	0,174
Ricinus communis . . . . .	1,07	4,34	0,027	0,179
Helianthus annuus . . . . .	1,29	3,98	0,032	0,164
Corylus avellana . . . . .	2,14	2,89	0,053	0,119
Amygdalus communis . . . . .	2,64	2,29	0,066	0,094
Juglans regia . . . . .	0,57	1,69	0,014	0,069

solche Unterschiede, daß sie als Sorteneigenschaft nicht gewertet werden können; hingegen erwies sich das Verhältnis der Phosphorsäure- und Kaligehalte vom Jahrgang ziemlich unabhängig, für die einzelnen Sorten einer Getreideart jedoch wenig verschieden.

Was den Gehalt *unterirdischer Speicherorgane* an den einzelnen Aschenstoffen anbelangt, sei auf die Angaben in Tabelle 29 verwiesen. Entsprechend ihrem geringen Aschengehalt, der sich schon dem der Samen nähert, erfahren fast ausnahmslos alle Mineralstoffgehalte eine Verringerung gegenüber den aschereichen Blättern; ganz besonders erscheint der Calciumgehalt verringert. Auch der Magnesiumgehalt erfährt eine hohe Einbuße, weniger betroffen ist davon das Kalium und der Phosphor, an denen die Blattsubstanz sogar ärmer sein kann als die Speicherorgane. Doch gibt es auch Fälle, wo viel Kalk in solchen Organen eingelagert wird, so im Rhizom des echten Krapps (*Rubia tinctorum*), des echten Wurmfarns (*Aspidium filix mas*), in der Küchenzwiebel und in der Rhabarberwurzel, wo der Calciumgehalt in 1 kg Trockensubstanz bei einer aus Rußland stammenden Sorte nicht weniger als 67 g betrug (E. WOLFF [1] I, S. 116/7 u. II,

Tabelle 37.

	Pflanzenteil	In 1 kg Trockensubstanz										
		Rein- asche	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl	N
		g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
Abies excelsa (WOLFF [1] I, S. 125)	Rinde . .	20,2	0,18	0,06	8,72	0,11	0,07	0,92	—	2,06	0,01	—
	Holz . . .	3,3	0,10	0,10	1,10	0,18	0,23	0,12	0,24	0,24	0,02	—
Salix viminalis (KLEEMANN)	Blätter . .	79,3	10,13	0,11	17,22	5,85	—	0,52	3,28	3,32	1,30	25,90
	Rinde . .	36,1	7,32	—	8,86	2,05	—	0,17	0,72	0,23	0,10	13,10
	Holz . . .	10,4	3,07	—	2,07	0,84	—	0,26	0,16	0,19	0,10	4,20
Juglans regia (27. Aug.) (WOLFF [1] I, S. 118)	Blätter . .	70,1	15,46	—	26,88	4,16	0,26	1,24	—	0,66	0,57	—
	junge Rinde	64,0	6,18	—	32,06	4,07	0,18	1,64	—	0,21	0,28	—
	junges Holz	29,9	3,80	—	11,95	1,46	0,47	1,60	—	0,40	0,09	—
Steinobstbäume (Kirschen, Zwetschgen) (BARTH)	Wurzelholz	—	1,74	—	4,29	—	—	0,48	—	—	—	3,70
	Stammholz	—	1,74	—	5,72	—	—	0,39	—	—	—	3,60
	Fruchtholz	—	3,32	—	15,01	—	—	1,05	—	—	—	9,00
	Blätter . .	—	18,26	—	28,58	—	—	1,57	—	—	—	18,00
Kernobstbäume (Äpfel, Birnen) (BARTH)	Früchte . .	—	14,94	—	1,07	—	—	1,62	—	—	—	8,60
	Wurzelholz	—	2,49	—	5,00	—	—	0,66	—	—	—	3,60
	Stammholz	—	2,66	—	9,00	—	—	0,57	—	—	—	5,80
	Fruchtholz	—	4,15	—	18,79	—	—	0,83	—	—	—	9,90
Sambucus nigra (RIPPEL [1])	Blätter . .	—	9,96	—	19,29	—	—	0,87	—	—	—	17,00
	Früchte . .	—	9,22	—	0,86	—	—	0,83	—	—	—	5,60
Sambucus nigra (RIPPEL [1])	Rinde . .	—	17,84	—	10,04	5,51	—	3,20	—	—	—	31,12
	Holz . . .	—	0,91	—	1,39	0,99	—	0,81	—	—	—	4,20



S. 145—148). Gelegentlich kann auch der Magnesiumgehalt eine bemerkenswerte Höhe erreichen wie in der Wurzel der gemeinen Klette (*Arctium Lappa*) u. a. (O. KELLNER).

Tabelle 37 bringt einige Beispiele für den im Vergleich zu anderen Organen niedrigen Gehalt von *Rinde* und besonders *Holz* an den einzelnen Aschenstoffen. Nur die schwerbeweglichen Mineralstoffe Kalk und Kieselsäure erfahren in einzelnen Holzgewächsen eine starke Anreicherung. A. RIPPEL (1) verweist auf die Kaliumarmut des Holzes.

Der wasserdurchströmte, zum größten Teil aus toten Elementen bestehende Holzkörper trägt in seiner Aschenzusammensetzung ganz den Charakter eines ausgelaugten Gewebes. Nach EBERMAYER (2) Nr. 1—7 und G. THOMS (1) Nr. 8 umgerechnet enthält 1 kg Holztrockensubstanz im Durchschnitt:

	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	P	S	Si	Cl
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1. Buchenholz . . . . .	1,18	0,07	0,95	0,33	0,034	0,174	0,296	0,053	0,052	0,004
2. Eichenholz . . . . .	1,39	0,08	0,77	0,48	0,021	0,093	0,356	0,053	0,016	0,015
3. Birkenholz . . . . .	0,64	0,06	0,68	0,33	0,021	0,206	0,212	0,022	0,031	0,022
4. Lärchenholz . . . . .	0,47	0,02	0,55	0,14	0,036	—	0,057	0,014	0,026	—
5. Fichtenholz . . . . .	0,34	0,02	0,51	0,14	0,021	0,362	0,022	0,022	0,027	0,001
6. Kiefernholz . . . . .	0,36	0,02	1,15	0,19	0,002	0,072	0,079	0,042	0,036	—
7. Weißtannenholz . . . . .	0,79	0,02	0,19	0,14	0,012	0,494	0,064	0,017	0,015	—
8. Eibenholz . . . . .	0,21	0,05	2,75	0,18	0,07	0,005	0,06	0,11	0,02	0,22

Hinsichtlich weiterer Einzelheiten sei auf das Werk von F. CZAPEK 2, 400 ff. verwiesen. Auf besondere Vorkommnisse wird noch weiter unten eingegangen (Tabelle 51, S. 232).

Was die Aschenstoffgehalte von *Wurzeln* anbelangt, so mögen hier nur einige in Wasserkultur gezogene Pflanzen als Beispiele herangezogen werden, wo Verunreinigung durch anhaftende Bodenpartikel ausgeschlossen ist. (Aus F. CZAPEK 2, 469.)

	In 1 kg Trockensubstanz:									
	Reinasche	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
Haferwurzeln . . . . .	62,1	11,78	4,92	6,72	2,70	1,36	3,21	1,89	2,65	—
Maiswurzeln . . . . .	101,4	29,46	—	9,42	1,10	3,69	10,41	4,10	0,09	13,3
Buchweizen . . . . .	68,4	9,69	0,73	7,74	1,49	13,86	7,98	0,33	—	4,6

Allerdings können hier wieder die Ergebnisse durch den Wurzeln anhaftende Überzüge von Kalk oder Eisen getrübt werden. Letzteres dürfte beim Buchweizen der Fall gewesen sein.

γ) *Verhältnis der einzelnen Aschenstoffe zueinander und zum Stickstoff.* Um die quantitativen Verhältnisse in der Zusammensetzung der Asche besser zu überblicken, empfiehlt es sich, die in der Gewichtseinheit Pflanzenmasse enthaltenen Grammatome der einzelnen Elemente aufeinander zu beziehen, auch kann man sie zu der gleich 100 gesetzten Atomanzahl eines der vorherrschenden Elemente ins Verhältnis bringen. Zur Berechnung dieser Verhältniszahlen eignen sich selbstverständlich in gleicher Weise auch die Prozentgehalte der Reinasche an den in Oxyden ausgedrückten Aschenstoffen, wenn man sie durch das Gewicht der betreffenden Atomgruppen dividiert und, wo notwendig ( $K_2O, P_2O_5$ ), durch Multiplikation mit 2 auf die einfache Atomanzahl bringt. Die beiden folgenden Tabellen 38 u. 39 bringen diese Umrechnung für die schon S. 200, 206, 210 u. 201 mitgeteilten Aschenstoffgehalte. Die relativen Atomanzahlen sind durch Schrägdruck ersichtlich gemacht und wurden bei den aus E. WOLFFS (1) Aschenanalysen (II) entnommenen Gehalten auf  $K = 100$ , bei den A. STRIGELschen Werten auf  $N = 100$  bezogen, um auch das Verhältnis der Aschenstoffe zum Stickstoff zu veranschaulichen. Auf diese beiden Elemente wurde deshalb bezogen, weil sie in der Regel ihrer Menge nach vor den übrigen vorherrschen. Endlich wurden noch die auf S. 202 an-

Tabelle 38. Grammatome je 1 kg Trockensubstanz (E. WOLFF).  
Die unteren schräg gedruckten Ziffern in jeder Reihe bedeuten die relative Anzahl der Grammatome, bezogen auf K = 100.

	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl	Zusammen	g Reinsache in 1 kg Trocken- substanz	g Asche Gramm- atome
<b>Gräser:</b>												
Englisches Raigras . . . . .	0,502 100	0,076 15,1	0,090 17,9	0,037 7,4	0,011 2,2	0,102 20,3	0,034 6,8	0,359 71,5	0,200 39,9	1,411	67,9	48,12
Timotheegras . . . . .	0,502 100	0,040 8,0	0,098 19,5	0,055 11,0	0,007 1,4	0,113 22,5	0,024 4,8	0,365 72,7	0,100 19,9	1,304	68,2	52,3
Knaulgras . . . . .	0,414 100	0,084 20,3	0,064 15,5	0,042 10,1	0,014 3,4	0,060 14,5	0,019 4,6	0,324 78,3	0,119 28,8	1,140	59,3	52,1
Winterweizen (in Blüte) . . . . .	0,411 100	0,030 7,3	0,048 11,7	0,046 11,2	0,005 1,2	0,075 18,2	0,016 3,9	0,562 136,7	0,053 12,9	1,246	69,9	56,1
Gerste (in Blüte) . . . . .	0,624 100	0,039 6,3	0,089 14,3	0,049 7,9	0,003 0,5	0,105 16,8	0,030 4,8	0,414 66,4	0,118 18,9	1,471	76,3	51,8
Hafer (in Blüte) . . . . .	0,555 100	0,069 12,4	0,078 14,1	0,055 10,0	0,005 1,0	0,096 17,3	0,021 3,8	0,388 69,9	0,069 12,4	1,336	68,7	51,4
Mais (in Blüte) . . . . .	0,457 100	0,085 18,6	0,148 32,4	0,161 35,2	0,018 3,9	0,085 18,6	0,023 5,0	0,183 40,0	0,081 17,7	1,241	60,6	48,8
<b>Leguminosen:</b>												
Rotklee (in Blüte) . . . . .	0,470 100	0,044 9,4	0,427 90,9	0,186 39,6	0,009 2,00	0,093 19,8	0,028 6,0	0,031 6,6	0,073 15,5	1,361	68,6	50,4
Weißklee (in Blüte) . . . . .	0,334 100	0,171 51,2	0,394 118,0	0,172 51,5	0,019 5,7	0,132 39,6	0,068 20,4	0,055 16,5	0,087 26,1	1,432	73,2	51,5
Bastardklee (in Blüte) . . . . .	0,280 100	0,047 16,8	0,289 103,2	0,148 52,9	0,002 0,7	0,068 24,3	0,024 8,6	0,031 11,7	0,073 26,1	0,962	47,6	49,5
Luzerne (in Blüte) . . . . .	0,369 100	0,042 11,4	0,535 145,0	0,090 24,4	0,017 4,6	0,088 23,9	0,053 14,4	0,117 31,7	0,063 17,1	1,374	73,8	53,7
Espartette (in Blüte) . . . . .	0,332 100	0,058 17,5	0,360 108,4	0,089 26,8	0,008 2,4	0,077 23,2	0,021 6,3	0,073 22,0	0,060 18,1	1,078	55,0	51,0
Erbse (in Blüte) . . . . .	0,591 100	0,089 15,1	0,335 56,7	0,189 32,0	0,008 1,4	0,115 19,5	0,077 13,0	0,016 2,7	0,068 11,5	1,488	74,9	50,3
Wicke (in Blüte) . . . . .	0,501 100	0,091 18,2	0,350 66,9	0,134 26,8	0,017 3,4	0,105 20,96	0,050 10,0	0,021 4,2	0,049 9,8	1,318	67,2	51,0
<b>Blätter:</b>												
Kartoffelblätter . . . . .	0,539 100	0,044 8,2	0,518 96,1	0,331 61,4	0,043 8,0	0,097 18,0	0,055 10,2	0,073 13,6	0,141 26,2	1,841	94,2	51,2
Zuckerrübenblätter . . . . .	0,830 100	0,660 79,5	0,536 64,6	0,418 50,4	0,010 1,2	0,099 11,9	0,098 11,8	0,131 15,8	0,355 42,8	3,137	148,8	47,4
Futterrübenblätter . . . . .	1,000 100	0,962 96,2	0,291 29,1	0,363 36,3	0,027 2,7	0,140 14,0	0,108 10,8	0,143 14,3	0,681 68,1	3,715	153,4	41,2
Möhrenblätter . . . . .	0,339 100	0,845 249,3	0,794 234,3	0,115 33,9	0,042 12,4	0,075 22,1	0,123 36,3	0,164 48,4	0,377 111,2	2,874	134,1	46,7

Tabelle 38 (Fortsetzung).

	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl	Zusammen	g Reinasche in 1 kg Trocken- substanz	g Asche Gramm- atome
<b>Knollen und Wurzeln:</b>												
Kartoffelknollen . . . . .	0,483 100	0,036 7,5	0,018 3,7	0,046 9,5	0,005 1,0	0,090 18,6	0,031 6,4	0,041 8,5	0,037 7,7	0,787	37,9	48,2
Zuckerrübenwurzeln . . . . .	0,432 100	0,110 25,5	0,042 9,7	0,075 17,4	0,006 1,3	0,066 15,3	0,020 4,6	0,027 6,3	0,052 12,1	0,830	38,3	46,1
Futterrübenwurzeln . . . . .	0,840 100	0,398 47,4	0,050 5,9	0,205 24,4	0,007 0,8	0,091 10,8	0,029 3,5	0,038 4,5	0,213 25,4	1,871	75,8	40,5
Möhrenwurzeln . . . . .	0,429 100	0,374 87,2	0,111 25,9	0,060 14,8	0,007 1,6	0,099 23,1	0,044 10,3	0,059 13,8	0,071 16,6	1,254	54,7	43,6
<b>Körner und Samen:</b>												
Winterweizenkörner . . . . .	0,130 100	0,013 10,0	0,011 8,5	0,059 45,4	0,003 2,3	0,130 100,0	0,001 0,8	0,006 4,6	0,002 1,6	0,355	19,6	55,6
Winterroggenkörner . . . . .	0,142 100	0,010 7,0	0,011 7,7	0,058 40,8	0,003 2,1	0,141 98,6	0,003 2,7	0,005 3,5	0,003 2,1	0,376	20,9	55,6
Sommergerstenkörner . . . . .	0,118 100	0,020 17,0	0,012 10,2	0,057 48,4	0,004 3,4	0,129 109,3	0,006 5,1	0,113 95,8	0,007 5,9	0,466	26,1	56,0
Haferkörner . . . . .	0,119 100	0,017 14,3	0,020 16,8	0,055 46,3	0,005 5,0	0,113 95,0	0,007 5,9	0,203 170,6	0,008 6,7	0,547	31,2	57,0
Maiskörner . . . . .	0,092 100	0,005 4,9	0,006 6,5	0,056 60,9	0,001 1,1	0,093 101,1	0,001 1,1	0,005 5,4	0,004 4,3	0,263	14,5	55,1
Buchweizenkörner . . . . .	0,067 100	0,027 40,3	0,011 16,4	0,042 62,7	0,003 4,5	0,094 140,3	0,003 4,5	0,005 7,5	0,005 7,5	0,2525	13,7	54,3
Erbsensamen . . . . .	0,250 100	0,009 3,6	0,023 9,2	0,054 21,6	0,003 1,2	0,138 55,2	0,012 4,8	0,004 1,6	0,012 4,8	0,505	27,3	54,1
Wickensamen . . . . .	0,198 100	0,079 39,9	0,044 22,2	0,069 34,9	0,005 2,5	0,160 80,8	0,014 7,1	0,007 3,5	0,024 1,2	0,600	31,0	51,7
Lupinensamen . . . . .	0,278 100	0,009 3,2	0,057 20,5	0,129 46,4	0,004 1,4	0,230 82,7	0,046 16,6	0,002 0,7	0,009 3,2	0,764	42,6	55,8
Senfsamen . . . . .	0,144 100	0,072 50,0	0,144 100,0	0,104 72,2	0,005 3,5	0,236 163,9	0,026 18,1	0,017 11,8	0,006 4,2	0,754	42,0	55,7
Mohnsamen . . . . .	0,175 100	0,020 11,5	0,031 217,7	0,142 81,2	0,003 1,7	0,267 152,6	0,014 8,0	0,033 18,9	0,078 44,6	1,113	60,4	54,3
Leinsamen . . . . .	0,240 100	0,025 10,4	0,053 22,1	0,131 54,6	0,005 2,1	0,216 90,0	0,011 4,6	0,008 3,3	0,002 0,8	0,691	36,9	53,4

Tabelle 39. Grammatome je 1 kg Trockensubstanz (A. STRUGEL). Die unteren schräg gedruckten Ziffern in jeder Reihe bedeuten die relative Anzahl der Grammatome, bezogen auf N = 100.

	N	K	Na	Ca	Mg	P	S	Si	Cl	Zusammen	g Reinsache in 1 kg Trocken- substanz	g Asche Grammi- atome
<b>Gramineen:</b>												
<i>Pheum pratense</i> . . . . .	0,945 100	0,556 58,8	0,017 1,8	0,156 16,5	0,054 5,7	0,085 9,0	0,022 2,3	0,508 53,3	0,308 32,6	1,706	85,3	50,0
<i>Festuca rubra</i> . . . . .	0,725 100	0,389 53,7	0,016 2,2	0,091 12,6	0,052 7,2	0,065 9,0	0,029 4,0	0,274 37,8	0,174 24,0	1,090	51,6	47,3
<i>Agrostis stolonifera</i> . . . . .	0,733 100	0,349 47,6	0,024 3,3	0,070 9,6	0,047 6,4	0,063 8,6	0,024 3,3	0,272 37,1	0,152 20,7	1,001	60,2	60,0
<i>Poa pratensis</i> . . . . .	0,718 100	0,345 48,05	0,022 3,1	0,075 10,5	0,036 5,0	0,061 8,5	0,017 2,4	0,333 46,4	0,126 17,6	1,015	53,1	52,3
<i>Aira caespitosa</i> . . . . .	0,952 100	0,433 45,5	0,017 1,8	0,093 9,8	0,050 5,3	0,083 8,7	0,020 2,1	0,317 33,3	0,144 15,1	1,157	51,0	44,1
<b>Leguminosen:</b>												
<i>Trifolium pratense</i> . . . . .	2,343 100	0,487 20,8	0,025 1,1	0,398 17,0	0,163 7,0	0,081 3,5	0,034 1,5	0,068 2,9	0,183 7,8	1,439	72,2	50,1
<i>Medicago sativa</i> . . . . .	2,309 100	0,592 25,6	0,066 2,9	0,478 20,7	0,104 4,5	0,120 5,2	0,098 4,2	0,090 3,9	0,368 15,9	1,916	96,8	50,5
<i>Ornithopus sativus</i> . . . . .	1,500 100	0,550 36,7	0,029 1,9	0,339 22,6	0,084 5,6	0,092 6,1	0,030 2,0	0,093 6,2	0,090 6,0	1,307	66,6	50,5
<i>Vicia sativa</i> . . . . .	2,557 100	0,599 23,4	0,042 1,6	0,504 19,7	0,164 6,4	0,112 4,4	0,057 2,2	0,252 9,9	0,267 10,4	1,997	109,5	54,8
<b>Wildwachsende Pflanzen:</b>												
<i>Chrysanthemum Leucanthemum</i> . . . . .	0,932 100	0,749 80,4	0,030 3,2	0,283 30,4	0,100 10,7	0,094 10,7	0,054 5,8	0,182 19,5	0,179 19,2	1,671	86,4	51,7
<i>Taraxacum officinale</i> . . . . .	2,028 100	1,115 55,0	0,061 3,0	0,241 11,9	0,109 5,4	0,159 7,9	0,070 3,5	0,136 6,7	0,305 15,1	2,196	107,2	48,8
<i>Centaurea Cyanus</i> . . . . .	1,014 100	0,414 40,8	0,078 7,7	0,280 27,6	0,098 9,7	0,126 12,4	0,057 5,6	0,138 13,6	0,064 6,3	1,255	67,4	53,7
<i>Heracleum Sphondylium</i> . . . . .	1,531 100	0,934 61,0	0,008 0,5	0,405 26,5	0,133 8,7	0,151 9,9	0,045 3,0	0,054 3,5	0,245 16,0	1,975	97,0	49,1
<i>Daucus carota</i> . . . . .	1,557 100	0,605 38,9	0,145 9,3	0,322 20,7	0,090 5,8	0,093 6,0	0,023 1,5	0,069 4,4	0,109 7,0	1,456	71,8	49,3
<i>Campanula patula</i> . . . . .	1,092 100	0,603 55,2	0,064 5,9	0,195 17,9	0,111 10,2	0,081 7,4	0,051 4,7	0,216 19,8	0,120 11,0	1,441	78,2	54,3
<i>Caltha palustris</i> . . . . .	2,020 100	0,776 38,4	0,112 5,6	0,236 11,7	0,126 6,2	0,126 6,2	0,076 3,8	0,085 4,2	0,041 2,0	1,578	84,1	53,3
<i>Alisma Plantago</i> . . . . .	1,870 100	0,465 24,9	0,146 7,8	0,238 12,7	0,125 6,7	0,077 4,1	0,123 6,6	0,035 1,9	0,209 11,2	1,418	69,8	49,2
<i>Rumex acetosa</i> . . . . .	—	0,389	0,113	0,142	0,138	0,093	0,030	0,103	—	1,122	56,3	50,1
<i>Malva silvestris</i> . . . . .	2,663 100	0,971 36,5	0,064 2,4	0,644 24,2	0,193 7,2	0,140 5,3	0,170 6,4	0,144 5,4	0,269 10,4	2,595	134,3	51,8

geführten Angaben von J. D. NEWTON über die Aschenstoffgehalte seiner in Nährlösung und in Boden gewachsenen Versuchspflanzen in dieser Art umgerechnet und auf N = 100 gleichfalls bezogen (Tabelle 40).

Tabelle 40.

Pflanze	Grammatome je 1 kg Trockensubstanz					Verhältniszahlen der Grammatome				
	N	K	Ca	Mg	P	N	K	Ca	Mg	P
<b>Nährlösung</b>										
Weizen . . . .	3,205	1,721	0,197	0,167	0,158	100	53,7	6,1	5,2	4,9
Gerste . . . .	3,327	1,770	0,467	0,222	0,169	100	53,2	14,0	6,7	5,1
Mais . . . . .	2,063	0,990	0,127	0,165	0,124	100	48,0	6,2	8,0	6,0
Fisole . . . . .	2,585	1,028	0,527	0,244	0,176	100	39,8	20,4	9,4	6,8
Erbse . . . . .	3,205	1,343	0,387	0,222	0,062	100	41,9	12,1	6,9	1,9
Sonnenblume .	2,570	1,281	0,544	0,263	0,181	100	49,9	21,2	10,2	7,0
<b>Boden</b>										
Weizen . . . .	1,613	1,064	0,115	0,093	0,019	100	66,0	7,1	5,8	1,2
Gerste . . . .	1,385	1,034	0,170	0,120	0,040	100	74,7	12,3	8,7	2,9
Fisole . . . .	1,057	0,304	0,364	0,234	0,017	100	28,8	34,4	22,1	1,6
Sonnenblume .	1,050	0,888	0,419	0,300	0,026	100	84,6	39,9	28,6	2,5

Die Gesamtzahl der in 1 kg pflanzlicher Trockensubstanz enthaltenen Grammatome der die Asche zusammensetzenden Elemente bewegt sich in den hier herangezogenen Pflanzen zwischen den Werten 0,248 (Buchweizenkörner) und 3,975 (Zuckerrübenblätter) und steht in einem ziemlich konstanten Verhältnis zu der in 1 kg Trockensubstanz enthaltenen Gewichtsmenge Reinasche. Dividiert man nämlich das Aschengewicht durch die Summe der Grammatome, zeigt es sich, daß 1 Grammatom durchschnittlich 50 g Reinasche ziemlich unabhängig von der Pflanzenart und dem Pflanzenorgan entspricht. Man erhält also, ohne einen großen Fehler zu begehen, durch Division der in der Gewichtseinheit Trockensubstanz enthaltenen Gramme Reinasche durch 50 die Zahl der darin enthaltenen Grammatome. Diese einfache Beziehung beruht auf den geringen Unterschieden in den Atomgewichten der in der Asche vorherrschenden Elemente.

Erst durch die Überführung in Grammatome ist es möglich, sich ein wirklich zutreffendes Bild von dem Verhältnis der Aschenstoffe zueinander zu bilden. Von den Aschenstoffen herrscht fast in allen Pflanzen und Pflanzenteilen das Kalium vor. J. v. LIEBIG (1, 212) nennt „Kalipflanzen“ alle jene Gewächse, die das Kali in besonders großer Menge in sich anhäufen, wie die Rüben, Kartoffeln, den Buchweizen, Tabak, Hopfen, Weinstock u. a. (vgl. auch O. VON LINSTOW S. 16ff.). Faßt man jedoch die Relativzahlen ins Auge, so könnte man die meisten Pflanzen als Kaliumpflanzen bezeichnen. Denn die Pflanzen, in denen ein anderes Aschenelement in seiner Atomzahl über die des Kaliums hinausgeht, treten relativ sehr zurück. Beispiele für eine derartige Anhäufung des Natriums bilden die Futterrüben- und Möhrenblätter in Tabelle 38, ein relatives Übergewicht des Ca tritt uns hinwieder in einigen dort angeführten Leguminosen entgegen, wo mehr als 100 Ca-Atome auf 100 Kaliumatome entfallen. Mit dem gleichen Rechte könnte man daher auch von „Natrium-“ und „Calciumpflanzen“ sprechen oder könnte die Körner und Samen als die „Phosphororgane“ der Pflanze bezeichnen. Bei den Gramineen kann das Silicium das Kalium an Menge übertreffen; J. v. LIEBIG (1, 212 u. 216) faßte unter „Kieselpflanzen“ solche zusammen, die viel aufnehmbare Silicate im Boden voraussetzen. Die Bezeichnung „Kieselpflanzen“ und „Kalkpflanzen“ wird gewöhnlich im Sinne der Abhängigkeit solcher Pflanzen von der Zusammensetzung des Bodens gebraucht.

Im folgenden gelangen die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Aschenbestandteile zueinander auf Grundlage ihrer Atomzahlen zur Besprechung. Zum

Teil beanspruchen sie auch insofern ein Interesse, als sie den Blick auf die Ionenwirkung in der Pflanze lenken. Den quantitativen Nährstoffverhältnissen in der Pflanze kommt eine ähnliche Bedeutung für das Pflanzenwachstum zu wie jenen im Boden; für die normale harmonische Entwicklung der Pflanze bestehen optimale Nährstoffverhältnisse (O. LOEW [6], P. EHRENBERG [1], M. v. WRANGELL [3], E. HILTNER, K. MAIWALD [3] u. a.). Angesichts der großen Schwankungen, von denen schon wiederholt die Rede war, ist allerdings kaum zu erwarten, daß sich zwischen den einzelnen Aschenelementen konstante Verhältnisse herausbilden, wenn auch gewisse grobe Mengenunterschiede nicht zu verkennen sind.

K:Na. Zwischen dem in den Pflanzen dominierenden Kaliumgehalt und ihrem sehr unterschiedlichen Natriumgehalt ist ein einigermaßen konstantes Verhältnis nicht feststellbar.

E. KÜSTER und S. UMBRECHT stellten entgegen einer alten Angabe fest, daß der Natrongehalt der Linse nicht höher als der von anderen Leguminosen liegt. G. BERTRAND und J. PERETZEANU fanden in den von ihnen untersuchten Pflanzen ein zwischen 1,15 (*Zostera marina*) und 1040 (*Sambucus nigra*) variierendes K:Na-Verhältnis, G. BERTRAND (1) und M. ROSENBLATT untersuchten es in Algen. So schwer im allgemeinen das Natrium in die Pflanze einzudringen scheint, so gibt es doch nicht wenige Pflanzen, in denen es sich bis zur Menge des Kaliums und darüber anhäufen kann, so in Rüben- und Möhrenblättern (Tabelle 38). J. URBAN (2) fand in der Zuckerrübe Mitte August zur Zeit der größten Blattentwicklung im Durchschnitt auf 1 kg Trockensubstanz in der Wurzel 2,08 g  $K_2O$  und 0,58 g  $Na_2O$ , in den Blättern hingegen 21,4 g  $K_2O$  und 75,4 g  $Na_2O$ . Nach G. ANDRÉ und E. DEMOUSSY (2) nimmt das Verhältnis K:Na in der Runkelrübe von außen nach innen und mit der Entfernung von den Wurzeln nach oben zu, nach Beendigung des Wachstums gleichen sich diese Unterschiede aus. In Holzgewächsen (Kastanie, Liguster, *Tamarix gallica*) sollen die Verhältnisse ähnlich liegen. Besonders hohe Natriummengen führen naturgemäß die Salzwasserpflanzen und Seestrandpflanzen (E. WOLFF [1] I, S. 130, 133; W. D. RICHARDSON; J. ZELLNER [2]; O. VON LINSTOW, S. 14). Doch kann auch in Meeresalgen und Halophyten das Kalium die Vorherrschaft vor dem Natrium behaupten. So beträgt in der bei E. WOLFF angeführten *Polysiphonia elongata* das Atomzahlenverhältnis K/Na 48/43 (s. a. AD. MAYER [1] S. 290, Fußnote 2, G. BERTRAND und M. ROSENBLATT [5]). Im Zellsaft von *Valonia macrophysa* fand BROOKS den K:Na-Gehalt wie 0,5:0,1 m (im Seewasser 0,01:0,5 m). Nach CONTEJEAN nehmen *Linaria thymifolia*, *Euphorbia Peplis* u. a. aus salzhaltigem Untergrund keine Spur von „Soda“ auf. *Salsola Kali* besitzt nach J. ZELLNER (2) eine sehr kalireiche Asche und ist keine „Sodapflanze“.

Durch eine Kalidüngung kann das K:Na-Verhältnis erweitert werden, indem der Gehalt der Pflanze an Kalium erhöht und der an Natrium herabgedrückt wird (W. SCHNEIDWIND und H. C. MÜLLER, weitere Literatur S. 238). Siehe Tabelle 52.

Ca:Mg. Die Vorherrschaft des Ca über das Mg in der Pflanze ist sehr häufig festzustellen, besonders in älteren Blättern häuft sich durch den Transpirationsstrom das Calcium oft in bedeutenden Mengen an. Doch gibt es auch Fälle, wo sich das Verhältnis umkehrt, ja in den an Magnesium besonders reichen Samen kommen auf 1 Atom Ca meist 2–6 Atome Mg (Tabelle 36 und 38; s. auch E. WOLFF [2]).

Auch O. LEMMERMANN, O. FÖRSTER u. A. EINECKE fanden, daß die Körner mehr Magnesia als Kalk enthalten, während im Stroh sich mehr Kalk als Magnesia vorfindet. Doch gibt es auch hier Abweichungen von der Regel. TH. PFEIFFER, A. RIPPEL u. C. PFOTENHAUER erhielten in Gefäßdüngungsversuchen mit Ligowohafer Körner, in denen sich das Verhältnis Ca:Mg im Durchschnitt auf 1:0,65 stellte (vgl. Tab. 38). Auch im Mohnsamen ist dieses Verhältnis infolge Anwesenheit größerer Calciumoxalattmengen unter der Epidermis 3:1. — Bei Gramineen liegt das Atomzahlenverhältnis Ca:Mg für die ganze Pflanze meist bei 3–4:2, nur bei den aus E. WOLFF (1) II entnommenen Angaben für blühenden Weizen und Mais (Tabelle 38) ist es angenähert 1. Ein sehr enges Ca-Mg-Verhältnis gibt neuerdings M. HENRICI (4) für südafrikanische Gräser an. Bei den Leguminosen stellt sich das Atomzahlenverhältnis Ca:Mg wie 2–6:1 gemäß ihrem im allgemeinen hohen Calciumgehalt, bei den von A. STRIGEL (Tabelle 39) untersuchten wildwachsenden Pflanzen, wie 2–3:1, nur bei *Rumex* wird es fast 1. Auf eine ziemliche Konstanz dieser Relation in Kartoffelblättern weist J. SEISSL (1) hin. In Futterrübenblättern kann es sogar < 1 werden. Das Verhältnis Ca:Mg bietet insofern Interesse, als es zu dem viel diskutierten Kalkfaktor O. LOEWs Beziehungen

hat. (Vgl. den Überblick bei W. KLEBERGER II 1, 92 ff.). Nach den Vorstellungen LOEWS (9) beruht die Giftigkeit im Überschuß dargebotener Magnesiumsalze auf der Verdrängung des Calciums aus dem Zellkern, die Schädlichkeit eines Übermaßes an Kalk auf der Beschränkung der Magnesiumphosphataufnahme durch die Wurzeln. Dem „Kalkfaktor“, unter dem O. LOEW ([6], LOEW und Mitarbeiter) das Mengenverhältnis der resorbierbaren Anteile Kalk und Magnesia im Nährsubstrat (Boden) versteht, müßten besonders enge Beziehungen zwischen Calcium und Magnesium im Pflanzenkörper entsprechen. Nach TAKEUCHI entspricht einem CaO:MgO-Verhältnis

im Boden	in der Wurzel	im Blatt	ein Haferertrag
1,2 : 1	2 : 1	2,5 : 1	301 g
10 : 1	3,7 : 1	4 : 1	106 g

Doch ist dieses Verhältnis auch innerhalb der gleichen Pflanzenart ohne Berücksichtigung ihrer Entwicklung durch Boden und Düngung sehr einflußbar (D. MEYER, O. LEMMERMANN und Mitarbeiter, TH. PFEIFFER, A. RIPPEL und PFOTENHAUER). Neuerdings fand auch E. HOLZAPFEL, daß das Verhältnis der aufgenommenen Calcium- und Magnesiummengen nicht für die Höhe der Erträge maßgebend ist. (Vgl. auch die neuen Arbeiten von SCHÖNBORN, DIX und BISCHOF.) Allerdings gibt uns das Ca:Mg-Verhältnis in der Asche keinen Aufschluß über das Ionenverhältnis dieser Elemente in der Pflanze.

K:Ca. Das Verhältnis der Kalium- zu den Calciumatomen beträgt bei den Gräsern 5—6:1, bei den Leguminosen 2:1—3, bei anderen Pflanzen 2—3:1 (Tabelle 38 und 39). In Möhrenblättern kann es < 1 werden. In Samen und Körnern pflegt es zufolge ihrer Calciumarmut ein sehr weites zu sein, 5—10:1, in Wickensamen erreicht es ebenso wie in den Samen der kalkfeindlichen Lupine die Höhe von 4:1 und kann in Samen mit hohem Calciumgehalt auch über 1 hinausgehen. Das K:Ca-Verhältnis in der Asche interessiert vom Standpunkt des Kalk-Kali-Gesetzes P. EHRENBERGS (2), demzufolge durch eine starke Kalkdüngung die Kaliaufnahme zurückgedrängt wird und umgekehrt.

Die Zurückdrängung der Aufnahme kann nämlich nicht nur in den absoluten Mengen, sondern auch in der Herabsetzung des prozentischen Gehaltes der Trockensubstanz seinen Ausdruck finden. Beispiele für die Herabminderung der Kaliaufnahme durch hohe Kalkgaben und umgekehrt sind wiederholt erbracht worden (z. B. W. FISCHER, W. SCHLEUSENER, A. S. SMIRNOW, J. G. LIPMAN und Mitarbeiter, L. MAUME und J. DULAC, JAKOB, B. DIRKS). P. EHRENBERG (1) bringt auch das kümmerliche Wachstum kalkscheuer Pflanzen auf Kalkboden (Seekiefer und edle Kastanie nach FLICHE und GRANDEAU), die Kalkfeindlichkeit der Lupine, die auf Kalkböden sich zeigende Gelbsüchtigkeit der Reben u. a. mit seinem Kalk-Kali-Gesetz in Zusammenhang. Hingegen konnten TH. PFEIFFER, A. RIPPEL und PFOTENHAUER eine Abnahme des Kali- und Natrongehaltes ihrer Haferpflanzen unter dem Einfluß einer vermehrten Kalk- und Magnesiumaufnahme nicht feststellen, aber vielleicht nur wegen der von ihnen verwendeten hohen Salzgaben, denn in anderen Versuchen dieser Forscher (TH. PFEIFFER und A. RIPPEL [2]) fiel mit steigenden Gaben  $K_2SO_4$  der prozentische Calciumgehalt der Haferpflanzen. Verwiesen sei noch auf die interessante Zusammenstellung bei E. WOLFF (1) I, S. 173 ff., in der er die Gehalte verschiedener Pflanzen an Aschenbestandteilen bei hohem, mittlerem und niedrigem Gehalt der Pflanzen an Alkali gegenüberstellt. Für die gegenläufige Bewegung der Alkali- und Erdalkaligehalte finden sich hier zahlreiche Beispiele. Nach E. CANALS (3) enthalten Halophyten (Suaeda, Salicornia, Salsola u. a.) nur sehr wenig Calcium und das Natrium scheint hier die dem Magnesium antagonistische Wirkung des Calciums zu übernehmen; hingegen führten in nächster Nähe der Halophyten wachsende Xerophyten (Lavandula latifolia, Crucianella maritima, Euphorbia Paralias u. a.) reichlich Calcium. A. STRIGEL hebt für die von ihm analysierten Pflanzen (Tabelle 39) hervor, daß Pflanzen mit einem engen Verhältnis zwischen Ca und Mg in der Reinasche auch ein solches zwischen K und Na aufweisen.

K:Fe. Wie besonders Tabelle 38 zeigt, ist das Verhältnis K:Fe außerordentlich variabel, auch bei miteinander verwandten Pflanzen. G. N. HOFFER behauptet, daß in den Pflanzen, besonders in der Maispflanze und hier wiederum vornehmlich in den Stengelknoten, der Eisengehalt dem Kaliumgehalt umgekehrt proportional sei (Tabelle 41).

Ob eine solche Beziehung zwischen diesen beiden Aschenstoffen besteht, aus der G. N. HOFFER Rückschlüsse auf den Kaligehalt des Bodens ziehen will, werden künftige Untersuchungen zeigen müssen (O. ECKSTEIN und A. JAKOB), ist jedoch wenig wahrscheinlich (K. SALTER und J. W. AMES).

Tabelle 41.

Mais Boden bzw. Düngung	In 1 kg Trockensubstanz					
	Fe			K		
	Blätter g	Knoten g	Internodien g	Blätter g	Knoten g	Internodien g
Kaliarmer Boden . . . . .	0,224	0,217	0,063	10,88	8,63	5,15
Kalireicher Boden . . . . .	0,140	0,112	0,049	14,28	10,79	6,31
Ungedüngt . . . . .	0,336	0,175	0,042	5,81	4,40	2,99
Mit Chlorkalium . . . . .	0,161	0,091	0,028	7,06	5,06	3,65

K:P. Das Atomzahlenverhältnis K:P beträgt bei Gramineen (Tabelle 38) 4—8:1, bei den auf gleichem Boden gewachsenen Gräsern (A. STRIGEL, Tabelle 39) ist es noch beständiger (5,2—6,0:1), bei den Leguminosen derselben Herkunft 5—6:1, bei den wildwachsenden Pflanzen dieser Tabelle 4—9:1. J. SESSL (1) gibt als eine für Kartoffellaub ziemlich konstante Relation zwischen den Gewichtsmengen  $K_2O$  und  $P_2O_5$  3—4:1 an. In Samen und Körnern, deren Phosphorreichum bereits erwähnt wurde, stellt sich K:P vielfach auf 1:1 bis 1:2 (Tabelle 38).

Ca:P. Das Verhältnis der Calcium- zu den Phosphoraten beträgt nach den in Tabelle 38 gebrachten Zahlen bei Gramineen oft 1:1—2, aber auch 5:3 (Mais), bei Leguminosen infolge ihres hohen Calciumgehaltes 3—6:1. Ähnlich hoch stellt es sich in kalkreichen Blättern, während es sich in unterirdischen Speicherorganen auf 1:2—5 umkehren kann, ebenso in den kalkarmen und phosphorsäurereichen Samen, wo es Werte von 1:4—16 erreicht. Bei den auf demselben Boden gewachsenen Gräsern und Leguminosen, die A. STRIGEL untersucht hat (Tabelle 39), beträgt es 1—1,8:1 bzw. 4—5:1, bei den wildwachsenden Pflanzen 1,5—3:1, nur bei *Malva silvestris* erreicht es fast 5:1. Um den „Kalkphosphorsäurefaktor“, unter dem M. v. WRANGELL (3) das Verhältnis der Moleküle  $CaO:P_2O_5$  in der Asche versteht, auf das Verhältnis der Atome Ca:P umzurechnen, bedarf es lediglich seiner Division durch 2; dann beträgt das Ca/P-Verhältnis bei

Roggen . . . . .	0,65:1	Klearten . . . . .	6:1
Hafer . . . . .	0,8:1	Senf . . . . .	7,5:1
Mais . . . . .	1—1,5:1	Buchweizen . . . . .	8,5:1
Wicke . . . . .	3,5:1	Hanf . . . . .	12,5:1

Im Zusammenhange mit dem Ca:P-Verhältnis, das auch u. a. in der Arbeit GÜNTHERS mit vielen Werten belegt wird, steht nach M. WRANGELL (2, 3, 4) das verschiedene Aufschließungsvermögen der Pflanzen für schwerlösliche Phosphate. Pflanzen mit einem hohen Ca:P-Verhältnis sollen Rohphosphate besser und auch bei alkalischer Reaktion und relativ hoher Beidüngung mit Kalk verwerten können. Mit der Behinderung der Phosphoraufnahme durch Kalk bringt M. v. WRANGELL weiter die bekannte Schädigung der Lupine durch Kalk, den Kalk-Magnesia-Faktor O. LOEWS und das Kalk-Kali-Gesetz P. EHRENBERS in Beziehung. Die Veränderlichkeit des Ca:P-Verhältnisses innerhalb einer Pflanzenart veranschaulichen folgende aus der Arbeit von TH. PFEIFFER und A. RIPPEL (3) entnommenen Zahlen, die den Einfluß steigender P-Gaben (in Form des Dicalciumphosphates) bei Verabreichung von  $CaCO_3$  in der Grunddüngung betreffen (M. v. WRANGELL [2]; vgl. auch JOHANSON):

Dicalciumphosphat	Ca:P-Verhältnis in				
	Gerste	Hafer	Bohnen	Buchweizen	Senf
0	10,5	6,4	5,8	(20,0)	11,5
0,1—0,125	6,2	2,5	5,1	5,6	8,9
0,3—0,375	2,7	2,4	3,3	1,6	10,1
0,6—0,75	1,7	2,9	2,7	0,9	5,6
1 —1,25	1,4	1,9	2,4	0,7	6,4

Mg:P. Nach L. BERNARDINI und Mitarbeitern (zit. bei O. LOEW) ([6], 1909) nimmt mit steigendem Magnesiumgehalt verschiedener Pflanzen (Wasserkulture ihr



Phosphorgehalt zu. Auch O. LEMMERMANN, A. EINECKE und H. FISCHER machten eine ähnliche Feststellung beim Hafer. Hingegen vermochten TH. PFEIFFER, A. RIPPEL und PFOTENHAUER, die diese Angaben zitieren, eine solche Beziehung nicht aufzufinden, auch das Ca : P-Verhältnis wollen sie (TH. PFEIFFER und A. RIPPEL [3]) nur mit äußerster Vorsicht beurteilt wissen. Neuerdings greift O. LOEW (2), veranlaßt durch die Arbeit von O. ECKSTEIN (1) seine früher geäußerte Hypothese auf, daß in der Pflanze sekundäres Magnesiumphosphat wandert, aus dem an Orten reger Nucleinbildung unter Abscheidung des schwerlöslichen tertiären Magnesiumphosphates Phosphorsäure frei gemacht wird.

P : S. Das Atomzahlenverhältnis Phosphor : Schwefel ist in den Pflanzen unserer Tabellen in der Regel  $> 1$  und beträgt meist 1—4 : 1, nur in wenigen Fällen wird es  $< 1$ . In Pflanzen, die reichlich Senfölglykoside oder andere organische Schwefelverbindungen enthalten, kann es enger werden. In Samen mit ihrem hohen Phosphorgehalt wird P : S naturgemäß weit und liegt da meist über 10 : 1. Dazu kommt jedoch, daß die älteren Ermittlungen des Schwefelgehaltes infolge der ungenauen Schwefelbestimmungsmethode oft zu niedrig ausgefallen sind; das Verhältnis P : S erscheint dann größer als in späteren Analysen (s. S. 267).

Ca : Si. F. CZAPEK (2, 449 und 420) führt an, daß zwischen Kalk und Kieselsäure ein vikariierendes Verhältnis besteht, so zwar, daß Pflanzen mit sehr niedrigem Gehalt an dem einen Konstituenten große Mengen von dem anderen enthalten. Doch handelt es sich um Elemente, die auch in derselben Pflanzenart außerordentlich schwanken können. F. CZAPEK selbst hebt als Beispiele für derartige Schwankungen die Blätter der Edelkastanie und der Weinrebe hervor.

Tabelle 42.

	In 1 kg Trockensubstanz		
	Ca g	Si g	P g
<i>Erica tetralix</i> . . . . .	1,64	1,01	0,34
<i>Calluna vulgaris</i> . . . . .	1,35	0,44	0,33
<i>Scheuchzeria palustris</i> . . . . .	6,35	1,88	1,22
<i>Phragmites communis</i> . . . . .	5,21	8,12	0,72
<i>Eriophorum vaginatum</i> . . . . .	1,98	1,91	1,27
<i>Carex acuta</i> . . . . .	17,29	3,25	1,20
<i>Carex stricta</i> . . . . .	3,89	9,12	2,02
<i>Hypnum trifarium</i> . . . . .	10,24	10,77	1,86
<i>Hypnum scorpioides</i> . . . . .	8,22	12,35	1,08
<i>Hypnum stramineum</i> . . . . .	4,29	4,19	0,67
<i>Hypnum sarmentosum</i> . . . . .	3,74	4,47	0,60
<i>Sphagnum cuspidatum</i> . . . . .	7,46	1,56	0,49
<i>Sphagnum cymbifolium</i> . . . . .	7,15	3,81	0,44
<i>Sphagnum acutifolium</i> . . . . .	2,36	3,95	0,52

So nimmt es nicht weiter wunder, daß in anderen Fällen von einer solchen gegenläufigen Bewegung der beiden Mineralstoffe nichts wahrzunehmen ist. Die nebenstehende Tabelle 42 enthält die Gehalte verschiedener torfbildender Pflanzen an Calcium und Silicium, daneben zum Vergleich auch die Phosphorgehalte auf Grund der Aschenanalysen von V. ZAILER und L. WILK.

Von dem Bestehen einer deutlichen Gesetzmäßigkeit im Ca : Si-Verhältnis ist hier kaum etwas wahrzunehmen, nicht ein-

mal bei nahe verwandten Arten. Auch innerhalb der kieselsäurereichen Gramineen der Tabellen 38 und 39 ergibt sich kein Ansteigen der Calciumatome, wenn man sie nach fallender Zahl der Siliciumatome anordnet.

Von den Coniferen besitzt die Fichte und Lärche kieselsäurereiche Nadeln, die Tanne calciumreiche. Auf der anderen Seite darf es als ein Familiencharakter gelten, wenn Gramineen, Cyperaceen, Palmen, Equisetaceen, Diatomeen viel Silicium, andere wieder, wie Leguminosen, Cruciferen, Crassulaceen u. a., viel Calcium in ihrer Asche enthalten. Bezüglich der gegenseitigen Vertretung von Kalksalzen und Kieselsäure in Zellen und Geweben der Pflanzen sei auf F. G. KOHL, F. NETOLITZKY (1) und A. FREY-WYSSLING (2) verwiesen.

Cl : Na, K. Ebensowenig wie beim Silicium ist auch bei dem gleichfalls sehr schwankenden Chlorgehalt eine gesetzmäßige Beziehung zu anderen Aschenstoffen wahrzunehmen. Oft kommt es vor, daß an Alkalien, besonders an Natrium

reiche Pflanzen einen hohen Chlorgehalt aufweisen (z. B. Rüben- und Möhrenblätter in Tabelle 38), jedoch ist eine vollkommene Äquivalenz zwischen der Zahl der Chlor- und Natriumatome in der Pflanze selten festzustellen.

In grünen Pflanzen ist oft ein Chlorüberschuß vorhanden, in Samen treten die Chloratome gegenüber den Natriumatomen häufig stark zurück. Auch V. VINCENT und J. HERVIAUX schließen aus ihren Düngungsversuchen mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid, daß das Natrium nur z. T. in Form des Chlorides in den Kulturpflanzen vorkommt; in den Blättern der Gerste fanden sie zur Blütezeit 80 % der löslichen Chloride in Form von KCl und 20 % als NaCl, in Zuckerrübenwurzeln waren gleichfalls 80—90 % der Chloride als KCl vorhanden, im Seetang *Laminaria* beträgt dieses Verhältnis 60 : 40 %. Nach B. NIKLEWSKI und Mitarbeitern nahmen junge (1 Monat alte) Gerstpflanzen in kurzfristigen Versuchen Kaliumchlorid zum Unterschied von anderen Kalisalzen ohne Änderung des Äquivalentverhältnisses seiner Ionen auf (vgl. auch HOAGLAND, A. DHEIN). Die Meinung, daß die Glimmfähigkeit der Tabakblätter von dem Verhältnis des Kaliums zum Chlor abhängt, wird bestritten (Lit. bei O. NOLTE [1] S. 63).

*Basen : Säuren.* Was endlich das Verhältnis der Summe der Basen zur Summe der Säuren anbelangt, so gilt die Regel, daß die Basen über die Säuren überwiegen, was in der Alkalität der Pflanzenasche zum Ausdruck kommt. Hinsichtlich der Bestimmung der Aschenalkalität durch Titration sei auf J. KOENIG ([1] I, S. 320ff.) verwiesen. Die überschüssigen Basen liegen in der Asche als Oxyde und Carbonate vor, deren Kohlensäure aus organisch-sauren Salzen oder organischen Metallverbindungen stammt. Auf den Carbonatgehalt läßt sich auch die von H. MOLISCH (2) entdeckte Bläuung mancher Pflanzenaschen mit Chlorzinkjod zurückführen, die nach O. DISCHENDORFER auf der Verteilung von Jod in dem entstehenden gelartigen Zinkcarbonat beruht. Bei den Oxyden dürfte es sich hauptsächlich um Magnesiumoxyd handeln, da Magnesiumcarbonat beim Glühen seine Kohlensäure sehr leicht abgibt (K. FARNSTEINER). Durch Bestimmung der Carbonate läßt sich die Trennung der Gesamtalkalität in Carbonat und Oxydalkalität durchführen (J. TILLMANNs und A. BOHRMANN).

Aus den nebenstehenden, aus E. WOLFF ([1] I, S. 15, 51 u. 55) entlehnten Beispielen (Tabelle 43) geht hervor, daß die in der Asche enthaltene Kohlen-

Tabelle 43.

	CO <sub>2</sub>	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl	Summe der	
											Basen-äquivalente	Säuren-äquivalente
<b>Roggenpflanze mit Ähren:</b>												
Gramm in 1 kg Trockensubstanz	5,855	8,009	0,177	3,069	0,687	0,073	1,633	0,420	13,398	1,064		
Grammatome . . . . .	0,133	0,205	0,008	0,077	0,028	0,001	0,053	0,013	0,477	0,030		
Äquivalente . . . . .	0,266	0,205	0,008	0,154	0,056	0,003	0,159	0,026	—	0,030	0,426	0,481
<b>Erbsenstroh:</b>												
Gramm in 1 kg Trockensubstanz	27,288	9,912	5,761	24,499	3,259	0,466	0,495	0,855	0,841	5,536		
Grammatome . . . . .	0,620	0,253	0,164	0,611	0,134	0,008	0,016	0,027	0,030	0,156		
Äquivalente . . . . .	1,240	0,253	0,164	1,222	0,268	0,024	0,048	0,054	—	0,156	1,931	1,498
<b>Wicke:</b>												
Gramm in 1 kg Trockensubstanz	12,175	18,823	1,030	9,652	2,083	0,295	2,775	0,656	0,390	2,598		
Grammatome . . . . .	0,277	0,481	0,045	0,241	0,086	0,005	0,089	0,021	0,014	0,073		
Äquivalente . . . . .	0,554	0,481	0,045	0,482	0,172	0,015	0,268	0,042	—	0,073	1,195	0,938

säure in der Regel nicht ausreichen dürfte, um den nach der Bindung der übrigen Säuren verfügbar bleibenden Basenrest abzusättigen.

Bei der Summenbildung der Säurenäquivalente wurde das Silicium nicht berücksichtigt und der Phosphor, der bei Gegenwart von Carbonaten und Oxyden nur als Orthophosphat vorliegen kann, wurde als dreiwertig in Rechnung gestellt. Der Rechnung nach überwiegt in der Asche der Roggenpflanze die Carbonatalkalität, denn die Summe der Basen und Säurenäquivalente liegen nahe beisammen. In der Asche des Erbsenstrohs und der Wicke liegt ein Teil der Basen auch als Oxyd vor, bei der Wicke genügt fast das Mg-Äquivalent, um die Differenz zwischen Basen- und Säurenäquivalenten auszufüllen (1,195 und  $0,938 + 0,172 = 1,110$ ).

Ohne Einbeziehung der Kohlensäure und der Kieselsäure und unter der Annahme, daß P als tertiäres Phosphat zugegen ist, ergibt sich aus Tabelle 39 als Äquivalentverhältnis der Basen und Säuren für Gramineen 1,56—1,72:1, für Leguminosen 1,97—3,35:1 und für die dort angeführten wildwachsenden Pflanzen 1,95—3,63:1. AD. MAYER (3) berechnete aus den WOLFFSchen Zahlen, gleichfalls unter Vernachlässigung der Kieselsäure und in der Annahme, daß alle drei Valenzen der Phosphorsäure abgesättigt sind, folgende Verhältnisse der Äquivalente an fixen Basen und Säuren:

Wiesengras . . . . .	3,6:1	Weizenstroh . . . . .	2,6:1	Weizenkörner . . . . .	0,8:1
Grünroggen . . . . .	2,0:1	Roggenstroh . . . . .	3,3:1	Roggenkörner . . . . .	0,7:1
Grünmais . . . . .	3,6:1	Gerstenstroh . . . . .	3,9:1	Gerstenkörner . . . . .	0,6:1
Rotklee . . . . .	5,2:1	Haferstroh . . . . .	4,0:1	Haferkörner . . . . .	0,9:1
Luzerne . . . . .	4,6:1	Buchweizenstroh . . . . .	3,7:1	Buchweizenkörner . . . . .	0,7:1
Kartoffelkraut . . . . .	4,8:1	Pferdebohnenstroh . . . . .	5,4:1	Pferdebohnen . . . . .	0,4:1
Kartoffelknollen . . . . .	2,6:1	Lupinenstroh . . . . .	4,2:1	Lupinensamen . . . . .	0,9:1
Zuckerrübe, Kraut . . . . .	5,2:1	Rapsstroh . . . . .	5,0:1	Rapsamen . . . . .	0,9:1
Zuckerrübe, Wurzel . . . . .	3,5:1				

J. STOKLASA (11) betonte das unterschiedliche Aneignungsvermögen unserer Kulturpflanzen für Kationen und Anionen und die Bedeutung dieses Faktors für die Fruchtfolge.

In Samen kann es zufolge ihres hohen Gehaltes an Phosphor zu einem Übergewicht der Säurenäquivalente kommen (Tabelle 38 und 44). So stehen im Senfsamen 0,520 Basenäquivalenten 0,530 Säurenäquivalente gegenüber, in Buchweizenkörnern beträgt dieses Verhältnis 0,203:0,201, wenn das P-Äquivalent zweiwertig angenommen wird; denn beim Fehlen einer Carbonat- und Oxydalkalität kann der Phosphor auch als Pyro- und Metaphosphat in der Asche vorliegen (maßanalytische Bestimmung aller drei Phosphatformen durch J. TILLMANN und A. BOHRMANN). Auch die alkalitätsfreien Mehlaschen enthalten die sauren Phosphate. Die Lecksucht der Rinder wurde wiederholt mit einem ungünstigen Basen-Säuren-Verhältnis im Futter in Beziehung gesetzt (J. KOENIG und H. KARST).

Selbstverständlich besagen diese Verhältnisse der Basen- zu den Säurenäquivalenten nur wenig über die Form, in der die Aschenelemente in der Pflanze vorkommen. Erst in Verbindung mit Untersuchungen über die Wasserlöslichkeit der in der Trockensubstanz enthaltenen anorganischen Bestandteile und mit Preßsaftanalysen sind weiterreichende Schlußfolgerungen möglich. A. RIPPEL (1) ging bei seinen Untersuchungen über die Mobilisierung der Mineralstoffe in Zweigen unserer Holzgewächse beim frühjährlichen Austreiben der Frage nach der Bindungsweise der Kationen nach. Ein Abtransport von Sulfaten und Chloriden war trotz ihrer hohen Wasserlöslichkeit weder bei *Salix* noch bei *Sambucus nigra* feststellbar. Anscheinend handelt es sich hier um im Zellsaft deponierte Exkretstoffe, die aber in physikalischer Hinsicht für die Erhaltung des Turgors bedeutungsvoll sein können. Bei *Sambucus* konnte jedoch eine Wanderung der besonders in der Rinde reichlich vorkommenden anorganischen Phosphate sichergestellt werden. Für die Basenbindung kommen hier aber auch organische Säuren

und Phytin in Betracht. (Vgl. auch O. LOEWS [2] Hypothese von der Wanderung des Magnesiumphosphates, S. 220, ferner S. 227.)

Das Basen-Säuren-Verhältnis bildete wiederholt den Gegenstand der Betrachtungen, um einen Anhalt dafür zu gewinnen, in welcher Form der *Stickstoff* von den Pflanzen aufgenommen wird. Würde nämlich sämtlicher Stickstoff in Form von Nitraten in die Pflanze eintreten, müßte die dem Nitratstickstoff äquivalente Basenmenge in der Pflanzenasche sich wiederfinden.

R. WARINGTON brachte von der auf CaO umgerechneten Menge Gesamtbasen in der Asche verschiedener Kulturpflanzen jene Basenmengen (gleichfalls auf CaO umgerechnet) in Abzug, die an Mineralsäuren ausschließlich Schwefelsäure und Kieselsäure, gebunden waren. Bei den meisten Pflanzen blieb der Basenrest weit unter der aus dem Stickstoffgehalt berechneten Basenmenge (bis herab zu 20 % bei den Cerealien), nur bei der Futterrübe entsprach die vorgefundene Basenmenge 95 % der als Nitrat in die Pflanze eingetretenen Basenmenge. Der Fehlbetrag an Basen kann darin begründet sein, daß der Stickstoff auch in anderer Form in die Pflanze eintritt, und auch darin, daß vor der Ernte Basen aus der Pflanze verlorengehen. Gegen die Anschauung WARINGTONS, daß die Basen zum Teil besonders in der Nacht in den Boden wieder zurückströmen, wandte sich E. DEMOUSSY; der gegen das Ende der Vegetationsperiode tatsächlich auch nachweisbare Verlust an Basen, besonders an Kalium, beruht auf der Auswaschung von Salzen aus den absterbenden Organen durch den Regen. G. ANDRÉ (11) beobachtete gleichfalls bei Gerste und Lein mit fortschreitender Entwicklung eine Zunahme des nicht durch Basen gedeckten Stickstoffes, hingegen wies Spörgel gerade umgekehrt einen über die dem Stickstoff äquivalente Menge hinausgehenden Basenüberschuß auf, so daß hier ein Teil der Basen als Carbonat aufgenommen worden sein muß. G. ANDRÉ (11) denkt an den Eintritt von Magnesium- und Calciumbicarbonat. Die Aufnahme von Carbonaten durch die Pflanzenwurzel folgte auch J. F. BREAZEALE aus seiner Beobachtung, daß Carbonate in der Asche von jungen Weizenpflanzen nur dann auftreten, wenn ihnen mit der Nährlösung Nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) oder Carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) verabreicht wurden.

H. ZIEGENSPECK prüfte eine große Zahl verschiedener Arten des gleichen Standortes auf „Stickstoffäquivalent“ (das ist der auf Kalium umgerechnete Stickstoffgehalt) und „Basenäquivalent“ (das sind die auf Kalium umgerechneten Basen), um einen Maßstab für die Art der Stickstoffaufnahme oder für den Grad der Salzsekretion im Sinne E. STAHL'S (1) zu erhalten. Bei autotrophen Pflanzen ohne Guttation kann der Stickstoffgehalt der Basenzahl entsprechen, wenn als Stickstoffquelle hauptsächlich Salpeter gedient hat; dies war der Fall bei Saponaria. Bei *Sedum acre*, *Lithospermum officinale* und *Phyllocactus* überwog sogar die Basenzahl infolge der Aufnahme von Bicarbonaten und Biphosphaten. In guttierenden Pflanzen können die Basen noch überwiegen (*Adoxa moschatellina*, *Papaver Rhoeas*), oder sind sie verringert (*Equisetum arvense*, *Spergula arvensis*), oder es kommt, wie in Cerealien, gar zu einem Übergewicht des Stickstoffes ( Roggen, Weizen, Gerste, Hafer, *Equisetum silvestre*). Natürlich kann auch durch Ammoniakaufnahme die Basenzahl stark herabgedrückt werden (*Lycopodium clavatum* u. a.). Während die typischen Salzparasiten noch einen Basenüberschuß haben (*Rhinanthus*, *Pedicularis*), halten sich bei *Viscum album* das Stickstoff- und Basenäquivalent die Waage, Eiweißschmarotzer (*Orobanche*) ändern dieses Verhältnis nach der Richtung eines Stickstoffüberschusses ab. Die mykotrophen Pflanzen endlich geben in dem starken Überwiegen des Stickstoffäquivalentes zu erkennen, daß sie ihren Stickstoffbedarf aus anderen Quellen als Nitraten, aus Ammoniakverbindungen, vielleicht auch Aminosäuren decken. Auch bei Leguminosen, die dank der mit ihnen vergesellschafteten Bakterien elementaren Stickstoff verwerten können, ist ein im Verhältnis zum Stickstoff geringer Basengehalt zu erwarten. A. RIPPEL und LUDWIG prüften an *Vicia Faba* in Sandkultur die Änderung des Stickstoff-Basen-Verhältnisses, wenn der Stickstoff einmal in elementarer Form, das andere Mal als Nitrat verabreicht wurde. Die Versuche zeitigten das erwartete Ergebnis: Herabsetzung des Stickstoffüberschusses in nitraternährten Pflanzen. Andererseits aber ließ eine zum Vergleich untersuchte nicht-mykotrophe Pflanze, Hafer, bei Ernährung mit Nitrat einen noch größeren Stickstoffüberschuß als *Vicia* erkennen, während ohne Stickstoff belassene Hungerpflanzen des Hafers einen Basenüberschuß aufwiesen. Wollte man mit H. ZIEGENSPECK den Stickstoffüberschuß beim nitraternährten Hafer durch eine Salzsekretion auf dem Wege der Guttation erklären, so setzt dies eine überwiegende Exkretion der Kationen und eine Aufnahme des salpetersauren Salzes ohne Bevorzugung eines seiner beiden Ionen voraus, beides unbewiesene oder unzutreffende Voraussetzungen. Vielmehr dürften sich die Pflanzen, besonders die Kulturpflanzen, an eine einseitige Aufnahme ihnen reichlich zur Verfügung stehenden Stickstoffes einseitig angepaßt haben. Aus der zeitlichen Änderung der Stickstoff-Basen-Verhältnisses soll es nach STORCK und A. RIPPEL möglich sein, die Stickstoffbindung bei

Leguminosen zu bestimmen; denn bei Nitraternahrung sinkt der Stickstoffüberschuß stetig, im Falle der Bindung elementaren Stickstoffes aber steigt er im Verlaufe der Entwicklung, so daß man aus der Analyse zweier aufeinander folgender Wachstumsstadien einen Hinweis erhält, ob und in welchem Ausmaße eine Stickstoffbindung stattgefunden hat.

Bildet man für die in Tabelle 39 angeführten Pflanzen die Summen der Basen- und Säurenäquivalente, so gibt die Differenz den Rest an freien Basen an, der im folgenden mit dem Stickstoffäquivalent dieser Pflanzen verglichen wird (Tabelle 44). Aus den Werten ist zu ersehen, daß der Stickstoff dieser von A. STRIGEL untersuchten Pflanzen meist nur zum Teil durch Basen gedeckt ist, am wenigsten bei den Gräsern, besser bei den wildwachsenden Pflanzen, unter denen Chrysanthemum Leucanthemum und Heracleum Sphondylium fast ein Stickstoff-Basen-Gleichgewicht aufweisen, wie es bei ausschließlicher Nitrataufnahme zu erwarten wäre. Auch hier zeigt sich bei den Gräsern ein größerer Stickstoffüberschuß als bei den Leguminosen. Da sich doch so hohe Stickstoffüberschüsse nur zum Teil durch Basenverluste erklären lassen, weisen sie notwendig darauf hin, daß besonders die Gräser den Stickstoff auch in anderer als der Nitratform aufnehmen. Nach Versuchen K. PIRSCHLES (2) und J. DIKUSSARS scheint sich die Versorgung der Pflanzen mit Magnesium und Calcium bei Ernährung durch Ammoniumsalze viel schwieriger zu gestalten als bei Darreichung von Nitrat als Stickstoffquelle, das durch seine Koppelung mit Basen deren Eindringen in die Pflanze erleichtert (vgl. auch W. DITTRICH).

Tabelle 44.

Angebaut	Stickstoff- äquiva- lent	Basenrest	Basen in % des N	Wildwachsend	Stickstoff- äquiva- lent	Basenrest	Basen in % des N
Trifolium pratense . . .	2,343	1,140	48,7	Chrysanthemum Leucanth.	0,932	0,976	104,7
Medicago sativa . . .	2,309	0,898	38,9	Taraxacum officinale . . .	2,028	0,954	47,0
Ornithopus sativus . . .	1,500	0,999	66,6	Centaurea Cyanus . . . .	1,014	0,692	68,2
Vicia sativa . . . . .	2,557	1,260	49,3	Heracleum Sphondylium . .	1,531	1,230	80,3
Phleum pratense . . . .	0,945	0,386	40,8	Daucus Carota . . . . .	1,557	1,140	73,2
Festuca rubra . . . . .	0,725	0,264	36,4	Campanula patula . . . .	1,092	0,814	74,5
Agrostis stolonifera . . .	0,733	0,218	29,7	Caltha palustris . . . . .	2,020	1,042	51,6
Poa pratensis . . . . .	0,718	0,246	34,3	Alisma Plantago . . . . .	1,870	0,651	34,8
Aira caespitosa . . . . .	0,952	0,303	31,8	Malva silvestris . . . . .	2,663	1,680	63,1

Wiederholt wurde der Versuch unternommen, gesetzmäßige Beziehungen des Stickstoffgehaltes zu gewissen Aschenstoffen herauszufinden, so zum Calcium (F. W. PARKER und E. TRUOG), zum Phosphor (H. LAGATU) und zum Kalium. W. R. RÜDIGER behauptet sogar, daß zwischen dem Stickstoff- und Kaliumgehalt in Wasser, Torf, Schlamm, im kolloiden Bodenanteil und in Pflanzen umgekehrte Proportionalität, also hyperbolische Abhängigkeit herrsche. Betrachtet man jedoch etwa die in Tabelle 39 und 40 zusammengefaßten Pflanzenanalysen nach dieser Richtung, so ist von einer solchen einfachen Beziehung nichts zu bemerken.

Mit dem Einfluß der Düngung auf das N:K-Verhältnis beim Rotklee haben P. EMERSON und J. BARTON sich beschäftigt. E. GODLEWSKI (2) suchte aus dem Verhältnis N:K, F. D. MÜNTER (1, 2, 3) aus dem Verhältnis des N zu K, P, S Rückschlüsse auf das Düngungsbedürfnis eines Bodens zu ziehen. Die Tabelle 39 bringt Beispiele für das Verhältnis der Aschenstoffe zum Stickstoff in der Pflanzensubstanz. Nach diesen Angaben entfallen auf 100 Atome N je nach der Pflanzenart folgende Atomzahlen:

	K	Na	Ca	Mg	P	S	Si	Cl
In Leguminosen	21—37	1—3	17—22	4,5—7	3,5—6,1	1,5—4,2	3—10	6—16
In Gräsern . .	45—59	1,8—3,3	9,6—16,5	5—7,2	8,5—9	2,1—4	33—53	15—32,6
In wildwachsenden Pflanzen .	25—80	0,5—9	12—30	5,4—10,7	4—12,4	1,5—6,6	2—20	2—19

Demnach sind die Schwankungen dieser Relativzahlen bei den auf gleichem Boden gewachsenen Kulturpflanzen (Gräsern und Leguminosen) kleiner als bei den eingesammelten wilden Pflanzen und bei allen Pflanzen für Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphor relativ klein. Ordnet man die Pflanzen der Tabelle 39 ohne Rücksicht auf die systematische Stellung nach ihrem Stickstoffgehalt an, so scheint im großen und ganzen mit fallendem Stickstoffgehalt auch der Gehalt der Pflanzen an Calcium und Magnesium abzunehmen, zu anderen Elementen ist keine Beziehung wahrzunehmen. Die Beziehungen werden auch nicht deutlicher, wenn man sich auf die Angehörigen einer Pflanzenfamilie beschränkt.

### 3. Einfluß des Entwicklungszustandes der Pflanzen auf ihren Gehalt an Gesamtasche und den einzelnen Aschenstoffen, zeitliche Änderungen.

Die großen Schwankungen im Gehalt der Pflanzen und ihrer Organe an Gesamtasche und an den einzelnen Aschenstoffen sind, abgesehen von der Art-eigentümlichkeit, auf verschiedene Faktoren zurückzuführen. Insbesondere ist es der Entwicklungszustand oder das Alter einer Pflanze, das sich hier geltend gemacht, daneben gibt es eine ganze Reihe äußerer Bedingungen, durch die die Asche in ihrer Gesamtmenge und ihrer Zusammensetzung abgeändert wird. Die Variationen der Aschenstoffmengen in Prozenten der Trockensubstanz der ganzen Pflanze oder ihrer Organe sind der zahlenmäßige Ausdruck für eine Änderung des Verhältnisses zwischen der Bildung von organischer Substanz und der Aufnahme oder Verlagerung von Mineralstoffen durch die Pflanze.

Zahlreich sind die Arbeiten, die sich mit dem Verlauf der Nährstoffaufnahme und Trockensubstanzproduktion bei den Kulturpflanzen im Verlaufe ihrer Entwicklung beschäftigen (vgl. auch die zusammenfassende Darstellung bei W. KLEBERGER II 1, S. 251), doch behandeln sie meist nur wenige Wachstumsperioden und nur die Hauptnährstoffe, auch sind die untersuchten Pflanzen zumeist den Feldbeständen entnommen worden.

Im folgenden sei ein bibliographischer Überblick über diese Arbeiten gegeben: Roggen: TH. REMY (3), B. SCHULZE (1). — Weizen: G. LIEBSCHER, J. ADORJÁN, B. SCHULZE (1), H. WILFARTH, J. G. MASCHHAUPT. — Gerste: H. WILFARTH, G. ANDRÉ (8, 11), J. BURD, TH. PFEIFFER u. A. RIPPEL (3), F. SEKERA (2). — Hafer: A. STUTZER u. L. SEIDLER (2), M. WAGNER. — Hirse: W. SCHLEUSENER. — Reis: C. VAN ROSSEM, P. E. GILL und J. O. CARRERO. — Mais: G. LIEBSCHER, DULEY und MILLER, v. SIGMOND. — Raps: PIERRE (zit. bei G. LIEBSCHER), REMY (2). — Senf: H. WILFARTH. — Mohn: G. ANDRÉ (8). — Lein: E. WOLFF ([1] I, 108/9), G. ANDRÉ (12). — Kartoffeln: G. LIEBSCHER, H. WILFARTH, TH. REMY (1), J. SESSL (1). — Rübe: TH. REMY (1), SÖLDNER. — Erbse: H. WILFARTH. — Bohnen: F. FEST, TH. PFEIFFER u. A. RIPPEL (3). — Sonnenblume: A. RIPPEL (3). — Tabak: v. SIGMOND, E. BLANCK (1). — Hopfen: J. HANAMANN und L. KOURINSKY, W. BERSCH. — Baumwolle: KUDRIN. — Tomate: F. HEYDEMANN. — Spargel: TH. REMY und F. WEISKE. — Zwiebel, Kopfsalat, Schwarzwurzel, Rosenkohl, Blattkohl, Endivie, Spinat, Sellerie, Tomate: H. LIESEGANG (2), D. LEHN. — Bäume: E. RAMANN (2, 3, 4), BAUER.

Fast aus allen diesen Arbeiten geht mehr oder weniger deutlich hervor, daß die Aufnahme der Bodennährstoffe der Trockensubstanzbildung voraneilt, wie schon von G. LIEBSCHER hervorgehoben wurde. Das hat zur Folge, daß junge Pflanzen prozentisch reicher an Asche als ältere sind. Das Absinken des Gehaltes der Trockensubstanz an den einzelnen Nährstoffen mit dem Alter erfolgt jedoch mit verschiedener Geschwindigkeit. A. RIPPEL (3) fand in einer gründlichen Studie des Aufnahmeverlaufes der Bodennährstoffe bei *Helianthus annuus* (Tabelle 45), daß der Stickstoffgehalt etwa viermal, der Kalium- und Phosphorgehalt etwa doppelt so rasch absinkt, als der Magnesium-, Calcium- und Schwefelgehalt. Die Aufnahme der drei letztgenannten Elemente eilt demnach sehr viel weniger voran, als die der ersten drei, so daß sich etwa folgende Reihenfolge ergibt:

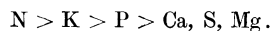


Tabelle 45 (A. RIPPEL [3]).

Die schrägen Ziffern bedeuten die relative Aufnahme in Prozenten des höchsten Gesamtgehaltes je Gefäß. Die Perioden bedeuten bestimmte Abschnitte in der Entwicklung gleichzeitig angesetzten Hafers.

Helianthus annuus	Relative Tr.-Subst. Zunahme	In 1 kg Trockensubstanz						
		N g	K g	Ca g	Mg g	P g	S g	Si g
5. Periode		51,32	64,11	33,29	6,16	4,19	4,23	3,23
	<i>1,7</i>	<i>16,1</i>	<i>8,5</i>	<i>3,8</i>	<i>3,3</i>	<i>6,0</i>	<i>3,2</i>	—
7. „		34,59	61,91	23,66	5,01	2,50	3,35	4,11
	<i>9,7</i>	<i>49,7</i>	<i>37,4</i>	<i>12,6</i>	<i>12,3</i>	<i>16,5</i>	<i>11,4</i>	—
11. „		9,49	23,63	16,48	3,72	1,59	2,38	2,56
	<i>44,5</i>	<i>76,7</i>	<i>80,3</i>	<i>46,1</i>	<i>51,2</i>	<i>59,1</i>	<i>45,5</i>	—
15. „		5,98	13,38	12,26	3,20	1,19	1,81	2,22
	<i>84,0</i>	<i>91,1</i>	<i>85,7</i>	<i>68,9</i>	<i>83,2</i>	<i>83,2</i>	<i>65,2</i>	—
20. „		5,08	13,12	14,96	3,18	1,13	2,33	2,00
	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	—

Darin drückt sich der relative Reichtum junger Pflanzen an Kalium und Phosphor neben dem Stickstoff aus.

Die lebhaftere Aufnahme der Nährstoffe durch die junge Pflanze läßt die Frage berechtigt erscheinen, ob und mit welchen Nährstoffen die Pflanze ihren Bedarf schon im Jugendstadium einzudecken vermag, so daß ein späterer Entzug dieser die weitere Entwicklung der Pflanze nicht mehr benachteiligten müßte. In Versuchen W. F. GERICKES (1) lieferten Weizenpflanzen, die nach vierwöchigem Wachstum in einer kompletten Nährlösung in unvollständige Nährlösungen ohne Phosphor, ohne Magnesium oder ohne Schwefel übertragen wurden, sogar höhere Erträge als die während der ganzen Zeit in kompletter Nährlösung verbliebenen Kontrollpflanzen; ebenso verhielten sich Pflanzen, die nach 6 Wochen in kaliumfreie Nährlösungen übertragen wurden, hingegen zeigten Pflanzen, die nach 4 oder 6 Wochen aus der vollständigen Nährlösung in eine calcium- oder stickstofffreie Lösung versetzt wurden, schwere Entwicklungshemmungen gegenüber den Kontrollpflanzen. W. F. GERICKES (2) konnte auch für den Reis die Feststellung machen, daß sein Magnesium- und Schwefelbedarf schon nach 4 Wochen gedeckt ist und ein weiterer Aufenthalt in der vollständigen Nährlösung für den Ertrag sogar nachteilig ist. Auch mit dem Phosphor deckt sich der Reis frühzeitig ein, denn die Phosphoraufnahme während der ersten 6 Wochen lieferte den höchsten Ertrag. 8 Wochen Calciumaufnahme genügte fast, um den Ertrag dauernd vollständig ernährter Pflanzen zu erreichen. Hingegen bedurfte es zur Erzielung dieses Effektes der dauernden Zuführung von Kali, Eisen und Stickstoff. Wie aus diesen beiden Beispielen zu ersehen ist, scheinen auch da die Pflanzen verschiedene Ansprüche zu stellen. Die Folgen einer zeitweisen Entziehung des Kaliums für die Maispflanze hat H. LIESEGANG (1) untersucht.

Den Aschentabellen von E. WOLFF (1) I, S. 108/9 ist das Beispiel des Leines (Tabelle 46) entnommen. Die für Blätter und Stengel getrennt angeführten Gehalte zeigen im Gegensatz zu späteren Angaben G. ANDRÉS (12) eine Abnahme fast sämtlicher anorganischer Bestandteile mit fortschreitender Entwicklung. Für die erste und letzte Ernte wurde noch der Gehalt an Grammatomen und das Äquivalentverhältnis der Basen- und Säureelemente (s. S. 221) berechnet. Am 2. und 7. Juli sind mit den Blättern die unreifen Samenkapseln analysiert worden.

Wie den Relativzahlen zu entnehmen ist, betrifft die Gehaltsabnahme mit fortschreitender Entwicklung alle Aschenstoffe, jedoch in anderer Reihenfolge als A. RIPPEL (4) für seine Gefäßversuche mit Helianthus annuus angibt. Nach fallender Abnahme geordnet, reihen sich die Aschenstoffe in folgender Weise an:

Ganze Pflanze . . . . .	Cl, S, Na, K, Fe, Ca, Mg, Si, P.
Blätter . . . . .	Fe, Na, S, Cl, Si, Mg, K, Ca, P.
Stengel . . . . .	Cl, K, S, Ca, Fe, Mg, P, Na, Si.

Die relativ geringe Abnahme des P, K und Mg im Blattmaterial hängt vielleicht damit zusammen, daß hier auch die sich bildenden Samenkapseln mit

Tabelle 46 (E. WOLF [1] I, S. 108/9).

Linum usitatissimum		Gehalt an Trock-Subst. %	In 1 kg Trockensubstanz								
			K g	Na g	Ca g	Mg g	Fe g	P g	S g	Si g	Cl g
6. Juni 6—10 Zoll	Blätter	13,40	23,21	7,93	12,37	5,80	1,22	4,57	3,77	2,98	13,05
	Stengel	10,10	39,80	5,60	12,05	4,21	0,51	3,72	2,76	0,67	17,86
	ganze Pflanze	11,92	28,61	6,13	11,32	4,80	0,81	4,23	3,39	1,65	12,95
13. Juni 10—16 Zoll Knospen	Blätter	15,78	17,08	7,93	11,46	4,66	1,24	4,26	2,44	2,97	10,33
	Stengel	16,12	22,25	2,86	4,04	1,38	0,30	1,73	0,98	0,40	7,01
	ganze Pflanze	15,20	23,55	4,23	7,05	3,22	0,93	3,22	1,99	1,44	11,59
22. Juni in Blüte	Blätter	17,03	17,32	4,74	11,12	4,17	0,57	4,45	2,77	1,30	8,84
	Stengel	25,28	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ganze Pflanze	22,91	17,28	3,49	5,06	2,61	0,32	2,80	1,60	0,53	6,52
2. Juli Fruchtbildg.	Blätter	22,29	17,85	2,31	9,70	3,45	0,22	4,35	2,35	1,35	6,91
	Stengel	32,65	11,67	1,37	3,05	1,63	0,10	1,78	0,88	0,17	3,28
	ganze Pflanze	28,67	13,74	1,87	4,37	2,13	0,14	2,48	1,11	1,07	4,07
7. Juli Unreife Sa- menkapseln	Blätter	26,79	12,91	2,66	9,01	2,63	0,31	3,43	1,50	1,34	5,52
	Stengel	35,65	9,37	2,50	3,46	1,54	0,14	1,57	0,68	0,57	3,25
	ganze Pflanze	32,15	13,23	2,37	5,38	2,29	0,39	3,36	1,21	0,80	4,60

Linum usitatissimum	In 1 kg Trockensubstanz										Summe der		
	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl	Gramm- atome	Basen- äquival.	Säuren- äquival.	
	Grammatome												
6. Juni:													
Blätter . . .	0,594	0,345	0,309	0,238	0,022	0,147	0,118	0,106	0,368	2,238	2,099	1,045	
Stengel . . .	1,018	0,243	0,301	0,173	0,009	0,120	0,086	0,024	0,504	2,481	2,238	1,036	
Ganze Pflanze	0,732	0,267	0,283	0,198	0,015	0,136	0,106	0,059	0,365	2,161	2,006	0,985	
7. Juli:													
Blätter . . .	0,330	0,116	0,225	0,108	0,005	0,110	0,047	0,048	0,156	1,144	1,127	0,580	
Stengel . . .	0,240	0,108	0,086	0,063	0,003	0,051	0,021	0,020	0,092	0,685	0,655	0,284	
Ganze Pflanze	0,398	0,103	0,134	0,094	0,007	0,108	0,038	0,029	0,130	0,981	0,918	0,530	

Relativzahlen, die Werte vom 6. Juni = 100 gesetzt

7. Juli:												
Blätter . . .	55,6	31,3	72,8	45,4	22,8	74,8	40,0	45,3	43,2	51,1	53,7	55,5
Stengel . . .	23,6	44,4	28,6	36,4	33,3	42,5	24,5	83,4	18,3	27,6	29,3	27,4
Ganze Pflanze	46,2	38,6	47,4	47,5	47,0	79,4	35,9	49,2	35,6	45,4	45,8	58,0

analysiert wurden, doch fällt auch im Stengel der P weniger ab als S und Ca. Mutmaßlich werden sich auch in dieser Hinsicht die Pflanzen je nach der Art und den herrschenden Außenbedingungen verschieden verhalten, auch wenn es eine übergeordnete Gesetzlichkeit hier gibt.

Konform mit dem Gesamtaschengehalt enthält der Stengel in der Jugend mehr Grammatome Aschenelemente als das Blatt; gegen das Ende des Wachstums kehrt sich das Verhältnis um, indem der Stengel an die sich bildende Frucht den größeren Teil seiner Mineralstoffe abgibt. Bemerkenswerterweise ändert sich dabei das Äquivalentverhältnis der Basen und Säuren nur wenig, in den Blättern fällt es leicht von 2,00 auf 1,94, in den Stengeln erhöht es sich etwas mit dem Fortschreiten der Entwicklung von 2,16 auf 2,31. Daraus geht hervor, daß an der Abwanderung der Mineralstoffe aus dem Stengel basische und saure Aschenstoffe ungefähr im gleichen Ausmaße hier beteiligt sind.

G. ANDRÉ (12), der das Verhältnis der basischen und sauren Mineralbestandteile in einigen Pflanzen untersuchte, gibt für Gerste an, daß der nicht durch Basen gedeckte Stickstoff während der Entwicklung von 45 auf 91 % des Gesamtstickstoffes ansteigt, was neben einem Basenverlust auf eine relative Senkung der Nitrataufnahme mit fortschreitendem Alter deuten könnte. Lein soll sich ähnlich wie Gerste verhalten, während Spörgel gerade umgekehrt einen Überschuß an Basen aufweist. Neuere Angaben über die zeitliche Änderung des Stickstoff-Basenverhältnisses bei Leguminosen und Gramineen finden



sich bei A. STORCK. Über die jahreszeitlichen Schwankungen der Mineralstoffe in Weidegräsern unterrichten die Arbeiten von E. M. CRUICKSHANK und WOODMAN.

Abgesehen von dem Abfall der prozentischen Nährstoffgehalte im Laufe der Entwicklung kann es, wie vielfach festgestellt wurde, besonders gegen das Ende der Wachstumsperiode zu einer Abnahme der *Gesamt mengen* gewisser Nährstoffe kommen, die mit einer teilweisen Rückwanderung dieser Mineralstoffe in den Boden erklärt wurde und noch heute erklärt wird (H. WILFARTH, H. RÖMER und G. WIMMER; G. WIMMER, A. STUTZER und L. SEIDLER [2], TH. PFEIFFER und A. RIPPEL [1], G. ANDRÉ [8, 12], J. G. MASCHHAUPT [1], F. SEKERA [12] u. a.). Schon J. SCHOLZ fiel es aber auf, daß bei Gefäßversuchen diese Verluste bedeutend kleiner ausfallen, als bei Feldversuchen und TH. PFEIFFER und A. RIPPEL (3) erbrachten schließlich durch ihre Untersuchungen an der Gersten- und Bohnenpflanze den Nachweis, daß die Aschenbestandteile ebenso wie der Stickstoff bis zum Abschluß der Pflanzenentwicklung dauernd zunehmen oder wenigstens ihrer Menge nach unverändert bleiben und daß die auf dem Felde gefundenen Verluste an Basen (K, Na und auch Ca) — Phosphor und Schwefel pflögte seine Höhe zu behaupten — auf die Auswaschung abgestorbener Pflanzenmassen und nicht auf physiologische Vorgänge (Abwanderung durch die Wurzel) zurückzuführen sind. M. HENRICI (1, 5) aber, die den Phosphorgehalt in Gräsern des Bechuanalandes im Verlaufe der Entwicklung verfolgte, konnte für die Abnahme des Blattphosphors während der Trockenheit keine äquivalente P-Zunahme in der Wurzel oder einem anderen Organ entdecken und neigt der Hypothese von der teilweisen Rückwanderung des Phosphors durch die Wurzeln in den Boden zu.

Die Änderungen im Mineralstoffbestand der *Blätter* bilden nach der herrschenden Auffassung ein Beispiel für eine mehr passive, durch den Transpirationsstrom bedingte Mineralstoffverlagerung. Während einjährige Blätter meist eine Abnahme ihres Aschengehaltes mit dem Alter aufweisen, nimmt in Blättern von Holzpflanzen die Gesamtaschenmenge häufig zu, ebenso in immergrünen Blättern (Zitate bei F. CZAPEK 2, 423 ff.). An dieser Zunahme sind vor allem Calcium, Schwefel und Silicium, also die an der Bildung des Zellhautgerüsts mitwirkenden Elemente beteiligt, aber auch das Magnesium, Eisen und andere Mineralstoff-

Tabelle 47.

	In 500 unteren Platanenblättern										
	Trocken- substanz g	Rein- asche g	K g	Na g	Ca g	Mg g	P g	S g	Si g	Cl g	N g
13. Juni . . . . .	142,53	8,699	1,617	2,338	1,778	0,144	0,570	0,595	0,301	—	5,897
15. Juli . . . . .	184,70	14,619	1,748	3,106	4,059	0,425	0,553	0,902	0,875	0,312	5,867
22. August . . . . .	182,80	17,814	1,763	3,189	5,486	0,511	0,528	1,261	1,350	0,464	4,786
7. September . . . . .	193,85	20,118	1,852	4,185	6,397	0,405	0,543	1,537	1,640	0,462	5,030
8. Oktober . . . . .	196,24	21,333	1,300	2,150	6,801	0,439	0,399	1,720	1,888	0,585	3,365
24. „ unbedeckt	148,81	17,971	0,825	1,809	5,854	0,316	0,233	1,473	1,804	0,522	1,756
24. „ bedeckt	152,84	19,378	0,912	2,382	5,984	0,414	0,275	1,988	1,601	0,541	1,802
5. Nov. unbedeckt	166,07	20,345	0,736	1,686	6,544	0,392	0,243	1,840	1,749	0,702	1,406
	Gramme in 1 kg Blatt-Trockensubstanz										
13. Juni . . . . .	61,03	11,345	1,640	12,475	1,010	4,000	4,175	2,112	—	—	41,374
15. Juni . . . . .	79,15	9,464	1,682	21,976	2,301	2,994	4,884	4,737	1,689	—	31,765
22. August . . . . .	97,45	9,644	1,745	30,011	2,795	2,888	6,898	7,385	2,538	—	26,182
7. September . . . . .	103,78	9,554	2,159	32,999	2,089	2,801	7,929	8,460	2,383	—	25,948
8. Oktober . . . . .	108,71	6,625	1,096	34,657	2,237	2,033	8,765	9,621	2,981	—	17,147
24. „ unbedeckt . . . . .	120,77	5,544	1,216	39,339	2,124	1,566	9,899	12,123	3,508	—	11,798
24. „ bedeckt . . . . .	126,79	5,967	1,559	39,152	2,709	1,799	13,009	10,475	3,540	—	11,790
5. Nov. unbedeckt . . . . .	122,51	4,432	1,015	39,405	2,360	1,463	11,080	10,532	4,227	—	8,466

bestandteile können mit dem Altern der Blätter zunehmen. Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse mögen die von G. M. TUCKER und B. TOLLENS ausgeführten Aschenanalysen von 500 Platanenblättern dienen, deren Oberfläche ziemlich gleich war (Tabelle 47).

Dem Gehalt der Trockensubstanz an Aschenstoffen ist zu entnehmen, daß mit fortschreitender Wachstumszeit ungeachtet des Anstieges des Aschengehaltes Kalium und Phosphor (ebenso wie Stickstoff) in der Gewichtseinheit Pflanzensubstanz abnehmen.

Aus der Arbeit von J. HANAMANN und L. KOURINSKY über die Änderung der Aschenzusammensetzung der Hopfenpflanze während der Entwicklung stammen die in Tabelle 48 enthaltenen Gehaltszahlen für die oberirdische Substanz. Sie zeigen eine Zunahme des Calcium- und Magnesiumgehaltes, aber eine Abnahme der übrigen Aschenstoffe mit fortschreitender Wachstumszeit. Hingegen tritt diese Gesetzmäßigkeit in den von Anfang Juni bis Anfang August sich erstreckenden Untersuchungen von W. BERSCH an Hopfenblättern nicht klar hervor. Ein anderes Beispiel für die Anreicherung von Calcium und Magnesium mit fortschreitender Wachstumsperiode ist das von H. LAGATU untersuchte Rebenblatt.

Tabelle 48.

Hopfen	In 1 kg Trockensubstanz						
	K g	Ca g	Mg g	P g	S g	Cl g	N g
Mai . . . . .	46,82	8,86	2,59	7,30	1,68	3,3	53,2
Juni . . . . .	42,51	8,93	3,26	8,65	1,24	2,7	50,9
Juli . . . . .	25,57	19,79	4,22	4,37	0,88	5,3	39,0
August . . . . .	23,99	23,08	5,49	3,84	1,00	4,9	30,9

Das gleiche stellte ANDRÉ (7) für Kastanienblätter fest, und es ließen sich noch viele andere Belege heranziehen.

Den Aschenanalysen von Blättern, z. B. den oben angeführten Aschenstoffmengen in Platanenblättern (G. M. TUCKER und B. TOLLENS) kann aber noch eine andere sehr wichtige Tatsache entnommen werden, das ist die Verminderung gewisser Mineralbestandteile am Schluß der Vegetationsperiode. Für derartige Feststellungen eignen sich die früher öfter herangezogenen prozentischen Gehalte der Asche nicht, sondern es kommen für eine einwandfreie Beurteilung nur die absoluten Mengen in Betracht, wie C. WEHMER (3) betont hat. Auch maß dieser Forscher der Auslaugung im Herbst absterbender Laubblätter durch den Regen eine große Bedeutung bei. Den in Tabelle 47 mitgeteilten Zahlen von G. M. TUCKER und TOLLENS für unbedeckt und bedeckt gehaltene Blätter ist jedoch zu entnehmen, daß die Auswaschung durch den Regen nicht immer einen solchen Umfang annimmt, daß damit der Aschenstoffverlust restlos erklärt werden könnte, und daß gerade gut wasserlösliche Bestandteile wie das Chlor bis zum Schluß weiter zunehmen können (vgl. auch A. RIPPEL [4]); vielmehr muß auf eine Abwanderung des Kaliums und Phosphors neben dem Stickstoff aus den Blättern geschlossen werden.

Zu der gleichen Schlußfolgerung gelangten C. FRUHWIRTH und W. ZIELSTORFF für Hopfenblätter und L. RICHTER für Birn- und Kirschblätter (s. auch N. F. DELEANO). A. RIPPEL (4) konnte aus den auf die Blattflächeneinheit bezogenen Aschenstoffmengen gleichfalls die Abwanderung dieser Nährstoffe für *Populus canadensis* sicherstellen, doch beginnt das Kalium des Blattes schon im August abzuwandern, wo von einer herbstlichen Vergilbung noch nicht die Rede sein kann; die Entleerung des Phosphors hingegen vollzieht sich ebenso wie die des Stickstoffes sprunghaft im Oktober. Das gleiche Verhalten des Kaliums in Blättern von *Populus nigra* gaben jüngst auch TH. SABALITSCHKA und A. WIESE (1) an. H. SÜCHTING und Mitarbeiter nehmen gleichfalls die Rückwanderung von Kalium, Phosphor und Stickstoff aus den Blättern in Holz und Wurzel für Lärche, Buche und Eiche als gesichert an. Hingegen bleiben Calcium und Schwefel als schwer bewegliche Elemente in den absterbenden Blättern zurück. Nach R. ECHEVIN kann aber auch der Calciumgehalt eine Abnahme erfahren.

Offenbar handelt es sich bei dieser Nährstoffauswanderung aus den Blättern der Holzgewächse um ein Rückströmen in den als Speicherorgan dienenden Stamm und ist daher in eine Reihe zu stellen mit der Bildung von Aschenstoffdepots in *Speicherorganen* überhaupt.

Nach J. SEISSL (2) wird der Höchstgehalt an P, K und N in den oberirdischen Teilen von *Polygonum sachalinense* Mitte Juni erreicht; diese Nährstoffe wandern hernach in die unterirdischen Teile aus, während Mg und S sich an dieser Rückwanderung nicht beteiligen und das Calcium im Sproß bis ans Ende der Wachstumszeit sogar zunimmt. J. URBAN (3) verfolgte die Abwanderung des Phosphors aus den Blättern der Zuckerrübe in die Wurzel. Für die Speicherung von Mineralstoffen in den Wurzeln von Gräsern finden sich Angaben bei Th. REMY und L. GELLER. Die mit der Reifung verbundenen Mineralstoffverlagerungen in der Küchenzwiebel und Kartoffel studierte G. ANDRÉ (5).

Auch bei der Bildung der Samen und Früchte erfolgen derartige Verschiebungen der Mineralsubstanzen zum Zwecke ihrer Bereitstellung für den Keimling. Als ein Beispiel für den Verlauf dieser Reifungsvorgänge bringt Tabelle 49 die Befunde R. AHRENDTS an Haferährchen. Aus den Gehaltsangaben je 1000 Haferpflanzen geht mit aller Deutlichkeit die Einwanderung der Aschenstoffe in den Samen hervor. Am meisten sticht hier und bei anderen derartigen Reifungsvorgängen (H. WILFARTH und Mitarbeiter, J. P. NORTON, K. PORTELE, C. AMTHOR, H. SCHJERNING, G. ANDRÉ [4], F. SEKERA [1] u. a.) die starke Zunahme des Phosphors und des Magnesiums hervor, an denen ja, wie erwähnt, der reife Samen sehr reich ist.

Weil die organische Substanz des reifenden Samens rascher zunimmt als die anorganischen Bestandteile, kommt es im Verlaufe des Reifungsvorganges zu einer Abnahme des prozentischen Gehaltes an Gesamtsache und den meisten Aschenstoffen, nur der Zustrom an Phosphor und Magnesium ist so lebhaft, daß hier auch die Prozentzahlen bis zur Reife ansteigen.

Tabelle 49 (R. AHRENDT).

	Die Ährchen von 1000 Haferpflanzen enthalten										
	Trocken-Substanz	Rein- asche	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
30. Juni . . .	403,0	15,664	4,376	0,146	1,002	0,540	0,051	1,032	0,179	2,071	0,754
10. Juli . . .	700,0	25,700	4,818	0,286	1,611	0,935	0,024	2,343	Spur	4,369	1,232
21. Juli . . .	1121,0	31,859	4,532	0,141	1,979	1,393	Spur	4,663	0,193	4,557	1,592
31. Juli . . .	1280,0	34,291	3,709	0,004	1,802	1,805	„	5,469	0,580	4,174	1,318
			Gramme in 1 kg Ährchen-Trockensubstanz								
30. Juni . . . . .	38,87	10,86	0,36	2,49	1,34	0,13	2,56	0,44	5,14	1,87	
10. Juli . . . . .	36,70	6,88	0,41	2,30	1,33	0,03	3,35	—	6,24	1,76	
21. Juli . . . . .	28,42	4,04	0,13	1,77	1,24	—	4,16	0,17	3,64	1,42	
31. Juli . . . . .	26,79	2,90	0,03	1,41	1,45	—	4,27	0,53	3,26	1,03	

Naturgemäß kommt es als Folge der Nährstoffwanderung in die reifenden Samen zu einer Verarmung der sich dabei entleerenden Speicherorgane, die sich zahlenmäßig nachweisen läßt. Beispiele bringt die zitierte Arbeit von H. WILFARTH und Mitarbeitern. S. A. KUDRIN führt an, daß in der Baumwollpflanze zur Zeit des ersten Aberntens zwei Drittel des gesamten Stickstoffes und Phosphors in den generativen Organen enthalten sind, während das Calcium in seiner Hauptmenge in den vegetativen Organen zurückgeblieben ist und das Magnesium sich ziemlich gleichmäßig auf beiderlei Organe verteilt.

Bei der *Samenkeimung* kommt es nun zur Auswanderung der Aschenstoffe aus dem Samen in die Keimpflanze. Doch auch hier ist die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Entleerung für die verschiedenen Aschenstoffe ungleich. Hierher gehören die klassischen Untersuchungen von A. F. WIEGMANN und L. POLSTORFF an *Lepidium*samen. Sehr eingehend hat J. SCHRÖDER (2) diese Verhältnisse an *Phaseolus multiflorus* studiert, indem er den Gehalt der

Keimblätter und des Embryos im Samen und nach der bis zur Ausbildung von 2—3 Internodien fortgeschrittenen Keimung neuerlich den Gehalt der Kotyledonen und der Keimpflanzen an Aschenstoffen untersuchte (Tabelle 50). Drückt man mit F. CZAPEK (2, 388) die im Embryo und die in der Keimpflanze enthaltene Aschenstoffmenge in Prozenten der in den Keimblättern enthaltenen aus, so zeigt das Verhältnis beider Relativwerte, des „Resorptions-“ oder „Wanderungskoeffizienten“, die Geschwindigkeit an, mit der die Nährstoffe aus dem Nährgewebe resorbiert werden:

K	P	Na	Mg	Fe	Ca
383	245	238	195	175	24

Oder es wandert K 15,7mal, P 10,0mal, Na 9,7mal, Mg 8,0mal und Fe 7,2mal so rasch aus dem Nährgewebe in die Keimpflanze aus als das Ca.

Tabelle 50 (J. SCHRÖDER).

Phaseolus multiflorus	In 1 kg des lufttrockenen Organes <sup>1</sup>						
	Reinasche g	K g	Na g	Ca g	Mg g	Fe g	P g
<b>Samen:</b>							
Keimblätter . . . . .	31,86	14,86	0,98	0,36	1,50	0,03	4,19
Embryo . . . . .	0,22	0,06	0,01	0,01	0,01	—	0,05
<b>Keimling:</b>							
Keimblätter . . . . .	11,40	5,84	0,37	0,34	0,60	0,03	1,03
Keimpflanzen . . . . .	19,92	8,74	0,68	0,16	0,93	0,05	2,90
Von den einzelnen Aschenstoffen entfallen in Prozenten							
<b>Samen:</b>							
Keimblätter . . . . .	99,61	99,25	98,08	99,20	100,00	98,87	98,87
Embryo . . . . .	0,39	0,76	1,92	0,80	—	1,13	1,13
<b>Keimling:</b>							
Keimblätter . . . . .	40,04	35,46	67,60	38,88	36,36	26,25	26,25
Keimpflanzen . . . . .	59,96	64,54	32,40	61,02	63,64	73,75	73,75

Auch G. ANDRÉ (2) fand ähnliche Verhältnisse bei der Schminkbohne. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß das Samennährgewebe durch die keimende Pflanze nicht gänzlich erschöpft wird. Während das rasch wandernde Kali fast vollständig entfernt wird, bleibt das schwer bewegliche Calcium zum größeren Teile in den Samen zurück. Damit mag es zusammenhängen, daß sich bei auskeimenden Leguminosen, denen man die Calciumzufuhr von außen abschneidet, die Folgen des Calciummangels so frühzeitig einstellen. Auf der anderen Seite hängt der Reichtum der Keimpflanzen an Kalium und Phosphor (neben Stickstoff) mit der leichten Mobilisierung dieser Nährstoffe zusammen (s. z. B. R. RISSMANN). J. A. LECLERC und J. F. BREAZEALE führen gleichfalls an, daß das Kalium des Weizenkornes sehr rasch vom Keimling aufgenommen wird. Zwölf Tage nach der Keimung waren im Korn nur noch 4% Kalium, jedoch noch 20% Phosphor und 17% Stickstoff der ursprünglichen Mengen vorhanden.

Die gleiche Reihung der Nährstoffe begegnet uns dann bei der Mobilisierung der Mineralstoffe aus Holz und Rinde beim *Austreiben der Winterknospen* im Frühjahr. Die Anreicherung der Mineralstoffe in austreibenden Knospen der Roßkastanie hatte G. ANDRÉ (3) untersucht, umfassende Untersuchungen aber nahm erst A. RIPPEL (1) an abgeschnittenen Zweigen von *Salix fragilis*, *Corylus Avellana* und *Sambucus nigra* vor. Am stärksten wurde außer Stickstoff Kalium und Phosphor (dieser nur bei *Sambucus*) mobilisiert, fast gar nicht Calcium, Schwefel und Chlor ungeachtet ihrer Wasserlöslichkeit.

<sup>1</sup> 12,66 % Wassergehalt.

Magnesium und Natrium nahmen eine Mittelstellung ein. Von der Auswanderung wurden Rinde und Holz ungefähr in gleichem Ausmaße betroffen, nur das Kalium erfuhr nach dem Austreiben eine deutliche Zunahme im Holz, wo es vielleicht bei der Stärkebildung gebraucht wird. Also wieder die gleiche Reihung der Elemente wie bei der Nährstoffaufnahme (S. 225) und Keimung. Ja auch hier litt beim Einstellen der Zweige in unvollständige Nährlösungen die Triebentwicklung am meisten beim Fehlen des schwer mobilisierbaren Calciums.

Die Mobilisation der Mineralstoffe beim Austreiben von *unterirdischen Organen* dürfte sich in ihrem Charakter den eben geschilderten Vorgängen anschließen. K. GREISENEGGER und K. VORBUCHNER wiesen bei der Küchenzwiebel das Abströmen der Aschenbestandteile aus den benachbarten Zwiebelteilen in die neugebildeten Wurzeln und Blätter nach. Vor allem aber hat O. LUDWIG an der austreibenden Kartoffelknolle gleichfalls die Unbeweglichkeit des Calciums sichergestellt, trotzdem es zu 76 % in wasserlöslicher Form vorhanden ist, und damit die kümmerliche Entwicklung der Kartoffeltriebe in einer Nährlösung ohne Calcium in Zusammenhang gebracht. Über die Beweglichkeit der übrigen Mineralstoffe lassen sich aus diesen Versuchen keine bündigen Schlüsse ziehen, doch scheint auch hier das Kalium leicht beweglich zu sein. Wie bei keimenden Samen werden auch die Mineralstoffe der austreibenden Kartoffelknolle nur zum geringeren Teile (16—25 %) zum Aufbau der jungen Pflanze verwendet, die daher alsbald auf den Nährstoffgewinn aus ihrer Umgebung angewiesen ist.

Da die gleiche Gruppierung der Nährstoffe auch für die Rückwanderung aus dem Blatt in den Stamm und bei Reifungsvorgängen (s. S. 230) ge-

Tabelle 51.

	In 1 kg Trockensubstanz Holz bzw. Rinde								
	Rein- asche g	K g	Na g	Ca g	Mg g	Fe g	P g	S g	Si g
<i>Fagus sylvatica:</i>									
Rinde:									
10 Jahre alt . . . . .	21,5	3,211	0,246	6,244	0,923	0,217	0,748	0,091	2,235
20 „ „ . . . . .	31,3	3,173	0,042	15,735	0,555	0,131	0,744	0,068	1,132
50 „ „ . . . . .	34,7	1,440	0,064	18,652	0,869	0,189	0,440	0,049	1,840
90 „ „ . . . . .	30,8	1,734	0,103	13,941	0,988	0,099	0,159	0,010	3,222
220 „ „ . . . . .	47,6	4,292	0,297	23,093	1,889	0,173	0,518	0,011	2,393
Holz:									
10 Jahre alt . . . . .	5,6	1,576	0,102	1,098	0,419	0,024	0,425	0,090	0,046
20 „ „ . . . . .	4,6	1,204	0,078	0,933	0,332	0,055	0,330	0,074	0,080
50 „ „ . . . . .	3,6	1,036	0,055	0,707	0,290	0,057	0,151	0,046	0,078
90 „ „ . . . . .	4,5	1,410	0,096	0,879	0,395	0,085	0,109	0,054	0,080
220 „ „ Kernholz . . .	3,7	0,824	0,058	1,125	0,435	0,029	0,073	0,012	0,013
Splintholz . .	4,2	0,851	0,094	1,041	0,509	0,062	0,242	0,020	0,025
<i>Quercus Robur:</i>									
Rinde:									
15 Jahre alt . . . . .	27,4	2,220	0,053	15,421	0,846	0,109	0,407	0,143	0,100
25 „ „ . . . . .	37,7	2,598	0,137	21,981	1,014	0,221	0,453	0,103	0,158
50 Jahre alt { Bast u. Cambium . . . . .	59,8	2,984	0,191	39,297	0,213	0,054	1,176	0,103	—
alt { Borke . . . . .	82,4	1,902	0,165	55,032	0,820	0,236	1,224	0,046	0,366
345 Jahre alt { Bast u. Cambium . . . . .	46,7	3,955	0,218	27,936	0,918	0,173	1,632	0,069	0,109
alt { Borke . . . . .	28,6	0,959	0,053	18,645	0,431	0,108	0,637	0,062	0,052
Holz:									
15 Jahre alt . . . . .	5,3	1,816	0,098	1,046	0,428	0,024	0,244	0,063	0,027
25 „ „ . . . . .	4,1	1,190	0,134	0,718	0,287	0,039	0,283	0,083	0,043
50 Jahre alt { Kernholz . . . . .	2,2	0,478	0,096	0,581	0,074	0,025	0,057	0,020	0,119
alt { Splintholz . . . . .	5,0	1,522	0,352	0,943	0,231	0,050	0,312	0,042	0,047
345 Jahre alt { Kernholz . . . . .	2,2	0,877	0,214	0,374	0,031	0,026	0,025	0,030	0,051
alt { Splintholz . . . . .	2,8	0,753	0,370	0,503	0,095	0,045	0,113	0,035	0,057

funden wurde, scheint für die Heranziehung der Mineralstoffe zum Ausbau oder zur Füllung eines Organs die gleiche Gesetzlichkeit zu obwalten, gleichgültig ob die Pflanze die Nährstoffe dem Boden entzieht oder irgendeinem Organ entnimmt. Die schwer verschieblichen Stoffe, wie das Calcium und der Schwefel, müssen also nach ihrer Aufnahme gleich an den Ort ihrer Ablagerung transportiert werden, vielleicht zum Teil rein mechanisch durch den aufsteigenden Transpirationsstrom. So beruht z. B. die am Schlusse der Vegetation zu beobachtende Kalkanreicherung in Blättern und Nadeln der Bäume, die man früher mit einer Auswanderung des Calciums aus Wurzel und Stamm zu erklären suchte, nach H. SÜCHTING und Mitarbeitern lediglich in einer verstärkten Ablagerung neu aus dem Boden aufgenommenen Kalkmengen in den Blättern.

Es bleibt noch übrig, einen Blick auf die Veränderungen des Mineralstoffbestandes in *Holz und Rinde der Holzgewächse* mit dem Alter zu werfen (E. WOLFF [1], F. CZAPEK 2, 400 und 414ff.). Die dem Werke WOLFFS ([1], II, S. 68/69) als Beispiel hierfür entnommenen Aschenanalysen für Rotbuchen und Eichen verschiedenen Alters, beide vom gleichen Standort (Rotenbuch im Spessart) ergeben nach der Umrechnung die in Tabelle 51 angeführten Gehalte.

Den Zahlen ist im großen und ganzen eine Zunahme des Aschengehaltes der Rinde und seine Abnahme im Holze mit dem Alter zu entnehmen. Bestimmend scheint hierfür der Gang des Calciumgehaltes zu sein. Die innere lebende Rinde ist kaliumreicher als die abgestorbene Borke, das noch tätige Splintholz weist für die meisten Aschenstoffe höhere Gehalte auf als das Kernholz. Allerdings sind die Mineralstoffverhältnisse in Holz und Rinde viel zu mannigfaltig als daß die hier gebrachten Beispiele als der Ausdruck einer allgemein geltenden Gesetzmäßigkeit gelten könnten.

Tagesperiodische Schwankungen im Mineralstoffgehalt von Blättern verschiedener Holzgewächse vermochte E. RAMANN (1) nicht zu entdecken, nur für den Kalkgehalt war ein nächtlicher Anstieg und ein Abfall bei Tage zu bemerken.

#### 4. Einfluß äußerer Faktoren auf den Gehalt der Pflanzen an Asche und Aschenstoffen.

Von den äußeren Faktoren vermag die Nährstoffkonzentration, wie sie sich im Boden oder in einer Nährsalzlösung der Pflanze darbietet und durch Düngung oder im Experiment beliebig abgeändert werden kann, den nachhaltigsten Einfluß auf den Aschengehalt und die Aschenzusammensetzung auszuüben.

Es ist eine seit langem bekannte Tatsache, daß der Ertrag nicht proportional mit der aufgenommenen Nährstoffmenge ansteigt, sondern in immer kleiner werdendem Verhältnis. Wird also die Aufnahme eines Nährstoffes durch Darbietung einer höheren Konzentration außerhalb der Pflanze erhöht, dann steigt auch die Konzentration an diesem Nährstoff in der Pflanze, ohne daß sie für die weitere Trockensubstanzbildung ausgewertet werden kann („Luxuskonsum“: F. HABERLANDT [1879], P. OEHMICHEN). Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Beziehungen mathematisch zu formulieren. E. A. MITSCHERLICH (1) benützte zur Darstellung der Abhängigkeit des Prozentgehaltes der Ernte an Phosphorsäure von der Phosphorsäuredüngung (Konzentrationsgesetz) die von ihm für das Ertragsgesetz verwendete Funktion. Nach TH. PFEIFFER, W. SIMMERMACHER und A. RIPPEL (1) weisen die Erträge für diejenigen Punkte von Ertragskurven, bei denen die Steigerung dividiert durch den jeweils erzielten Ertrag zu denselben Werten führt, den gleichen prozentischen Nährstoffgehalt auf (vgl. ferner B. BAULE). Das Anwachsen des Prozentgehaltes der Trockensubstanz an einem Nährstoff mit steigender Dosierung desselben ist schon von niedrigen Gaben an zu beobachten, wie z. B. aus den Wasserkulturversuchen F. W. PARKERS mit Roggen hervorgeht:

1000 cm <sup>3</sup> Nährlösung enthielten	0,00	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00	5,00
mg PO <sub>4</sub> . . . . .	0,00	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00	5,00
PO <sub>4</sub> -Gehalt der Pflanze							
a) in mg . . . . .	2,45	8,50	17,46	49,01	85,66	103,4	123,12
b) in % der Tr.-Subst. . . . .	0,26	0,37	0,40	0,59	0,73	1,00	1,17

In anschaulicher Weise läßt sich die Luxuskonsumtion graphisch darstellen, wenn man die in Prozenten der Höchsternte dargestellten Nährstofferten als Funktion der relativen

Trockensubstanzerträge (in Prozenten des Höchstertes) darstellt (vgl. z. B. Abb. 7 bei V. HÖNL). Mehrfach ist auch der Nachweis geführt worden, daß durch erhöhte Verabreichung eines Nährstoffes die Konzentration an diesem im ausgepreßten Zellsaft angewachsen ist (z. B. M. M. McCool, F. M. Eaton u. a.).

Angesichts der durch die Nährstoffgabe erzielbaren Änderung des Gehaltes der Pflanze an diesem Nährstoff ist die Frage nach den Grenzen dieser Schwankung berechtigt. Diese Grenzwerte der Nährstoffgehalte der Pflanze werden in der Natur kaum je erreicht werden, am wenigsten der obere. Wie tief der Gehalt der Pflanzen an gewissen Mineralstoffen gelegentlich auch unter natürlichen Bedingungen sinken kann, zeigt Tabelle 32. Auch die Untersuchungen M. HENRICIS (1, 5), die in Gräsern phosphorarmer Böden Südafrikas nur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{6}$  des Phosphorgehaltes europäischer Gräser fand, lehren Ähnliches. Im Experiment hingegen ist die Schwankungsbreite der prozentischen Aschenstoffgehalte eher festzulegen. Allerdings stößt auch hier die Ermittlung des Höchstgehaltes an einem Nährstoff nach den vorliegenden Erfahrungen auf große Schwierigkeiten. So fanden H. WILFARTH und G. WIMMER bei Überschreitung der Grenze, wo die Höchsternte erreicht ist, daß die Kaliprozente im Kraut und Stroh bis zu jeder Höhe ansteigen, eine Grenze konnten sie trotz enormer Düngung nicht feststellen.

Die Antwort auf die Frage nach dem *niedrigsten* Prozentgehalt der Pflanzensubstanz an einem Nährstoff gibt zugleich seine ökonomischste Verwertung für die Bildung der Pflanzensubstanz an. Grundlegende Versuche darüber verdanken wir E. v. WOLFF (4). Auf Grund von elfjährigen, in Hohenheim ausgeführten Wasserkulturversuchen mit Hafer ergab sich für die einzelnen Nährstoffe in Prozenten der reifen Haferpflanze:

	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Gesamt-Reinasche	N
Als Minimalbedarf . . . . .	0,50	0,16	0,10	0,35	0,10	1,21	0,7
Bei guter mittl. Ausbildung der Pflanze	0,80	0,25	0,20	0,50	0,20	1,95	1,7

Der geringste in diesen Versuchen beobachtete Gehalt an Reinasche, der noch eine gute Entwicklung der Haferpflanze gewährleistete, betrug 3%. Die Summe der Minima für die einzelnen unentbehrlichen Nährstoffe ist also nicht identisch mit dem für eine normale Entwicklung des Hafers ausreichenden Minimum an Gesamtasche. „Um alle Luxuskonsumption der Pflanzen und die Aufnahme nur der relativ geringsten Menge aller wesentlichen fixen Nährstoffe zu bewirken, ist es notwendig, außerdem noch eine ziemlich indifferent sich verhaltende Mineralsubstanz der Pflanze darzubieten“, z. B. Kieselsäure, Kalk u. a. (M. STAHL-SCHRÖDER [2], E. BLANCK [3]), weil eben die Nährstoffe in der Pflanze außer ihren spezifischen Nährwirkungen auch allgemeine Funktionen (osmotischer Druck, physiologisches Salzgleichgewicht, mechanische Funktionen usw.) zu erfüllen haben. So ist auch das Minimalbedürfnis an Phosphorsäure oder Kalium in Wasserkulturen, wo alle sonst entbehrlichen Nährstoffe ausgeschaltet werden, größer als in der Natur, wo der Mehrbedarf der Pflanze an Aschenstoffen aus den reichlich zur Verfügung stehenden Silicaten, dem Natrium u. a. gedeckt werden kann. Ein weiterer Ausbau dieser mühsamen Versuche unter Heranziehung in ihrer Ernährung verschiedener Pflanzentypen erscheint sehr lohnend und verspricht eine teilweise Klärung der großen Unterschiede im Gehalt und in der Zusammensetzung der Asche verschiedener Pflanzenarten.

Die Organe einer Pflanze reagieren mit der Änderung ihres Aschengehaltes und ihrer Aschenzusammensetzung auf Nährstoffunterschiede oder eine Erhöhung der Nährstoffkonzentration im Substrat ungleich. So verringerte sich z. B. in Versuchen J. G. DICKSONS mit Hafer, bei einer Herabsetzung der Phosphorkonzentration der Nährlösung auf ein Zehntel, der Phosphorgehalt der

Körner auf 46% und des Strohes auf 10% des Gehaltes der Vergleichspflanzen, während bei Calcium dieselbe Konzentrationsverminderung in der Nährlösung einen Rückgang des Calciumgehaltes auf ein Zehntel in Körnern und Stroh herbeiführte. Die große Beständigkeit im Mineralbestand der Samen und Körner auf verschiedenen Böden und bei unterschiedlicher Düngung und die relativ leichte Beeinflussbarkeit der Zusammensetzung der Strohasche durch diese Faktoren ist sehr oft festgestellt worden, ebenso daß der Mineralstoffgehalt von Rübenwurzeln und Kartoffelknollen weniger großen Schwankungen unterworfen ist als der der Blätter. In dieser Hinsicht bieten ein reiches Material die Analysen von Weizenkörnern und Stroh ROTHAMSTEDS durch J. B. LAWES und J. A. GILBERT, die Untersuchungen M. STAHL-SCHRÖDERS (2) und J. G. MASCHHAUPTS (2) über den Einfluß von Bodenart und Düngung auf den Gehalt an Aschenbestandteilen u. a. m.

Aber auch die verschiedenen Pflanzenarten antworten mit ungleicher Stärke auf Unterschiede der Nährstoffkonzentration in ihrer Umgebung. So schwankt die Zusammensetzung des Kartoffel- und Rübenblattes stärker als die des Getreidestrohs (J. G. MASCHHAUPT 2). Nach E. GODLEWSKI (2) reagieren in ihrer Zusammensetzung Bohnen, Erbsen und Kartoffeln besonders stark auf den Kaligehalt des Bodens, Gerste und Weizen stärker als Roggen und Hafer.

Zur Illustration des Gesagten mögen die den Arbeiten von H. HEINRICH und W. METZ entnommenen Zahlenangaben der Tabelle 52 dienen. Sie zeigen die Zunahme des Kalium- und Natriumgehaltes in Erbse und Kartoffel mit steigenden Gaben dieser Elemente. Sie zeigen weiter, daß diese Schwankungen der Gehaltszahlen weit mehr in den Blättern, als in den Knollen oder gar Samen zum Ausdruck kommen.

Tabelle 52.

Düngung je Gefäß mit		Erbsen (nach H. HEINRICH)						Kartoffel (nach W. METZ)					
		1 kg Trockensubst. enthält in				Trockensubst. Erträge		1 kg Trockensubst. enthält in				Trockensubst. Erträge	
		Samen		Stroh				Knollen		Kraut			
K g	Na g	K g	Na g	Samen g	Stroh g	K g	Na g	Knollen g	Kraut g	Knollen g	Kraut g		
—	—	9,47	4,91	0,88	9,96	15,18	24,63	14,74	3,69	0,41	0,97	24,66	32,95
0,311	—	9,79	9,07	0,77	6,81	28,00	34,55	14,74	4,17	0,32	0,68	45,44	31,97
0,623	—	9,48	13,58	0,86	9,04	26,24	34,88	15,50	6,52	0,56	1,29	52,98	33,30
1,245	—	9,80	15,85	0,73	6,41	33,30	49,09	17,34	11,03	0,27	1,22	69,99	37,05
2,491	—	10,83	28,85	1,53	7,64	37,79	42,70	19,78	21,60	0,64	1,09	94,81	39,72
3,736	—	10,75	33,76	0,74	7,29	41,11	41,95	24,11	42,35	0,59	2,13	95,57	42,28
2,491	—	10,83	28,85	1,53	7,64	37,79	42,70	19,78	21,60	0,64	1,09	94,81	39,72
1,868	0,366	10,45	25,37	0,95	10,61	39,42	42,19	19,19	16,46	0,53	1,68	83,01	40,16
1,245	0,733	10,49	18,93	1,03	12,15	34,38	42,96	17,85	10,16	0,67	1,83	80,04	38,86
0,623	1,099	9,27	11,84	1,12	13,00	42,54	42,85	16,64	5,60	0,94	2,83	67,20	33,06
—	1,466	7,87	4,21	1,38	11,20	30,17	35,29	14,96	5,60	1,43	3,12	55,93	32,98

Der Einfluß der gesteigerten Darreichung eines Mineralstoffes erstreckt sich nicht allein auf den Gehalt der Pflanze an diesem, sondern es werden davon auch andere Bestandteile der Pflanzenasche betroffen. Von solchen Beeinflussungen des Verhältnisses der Aschenstoffe zueinander war bereits die Rede (S. 217 ff.). Beispiele hierfür und für die Beziehungen zwischen dem N- und Aschenstoffgehalt sind in vielen Arbeiten, z. B. D. F. MÜNTER (1, 2), WELLER u. a., zu finden, ohne daß sich allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten bisher herauschälen ließen. Besonders gründlich hat A. RIPPEL (3, 5) an abgeschnittenen und austreibenden Sambucuszweigen die Veränderung ihres Mineralbestandes durch aufgenommenes NaCl verfolgt. Das Na verdrängte durch Kationenaustausch und in angenähert stöchiometrischem Verhältnis K, Mg und Ca aus der Achse zum Teil in die Kulturflüssigkeit, zum größeren Teil an Cl gebunden in die austreibenden Knospen und verursachte auch eine stärkere Mobilisierung von N und P, so daß die in NaCl-Lösung austreibenden Knospen sich stärker entwickelten, als die in destilliertem Wasser austreibenden Kontrollzweige.



Während sich der Mangel an einem Nährstoff in einem geringeren Prozentgehalt der Pflanzenmasse an diesem zu äußern pflegt, können andere Nährstoffe eine prozentische Zunahme erfahren. So fand E. GODLEWSKI (2), daß Pflanzen auf kaliarmem Boden einen größeren Prozentgehalt an anderen Nährstoffen, besonders an Calcium und Magnesium, enthalten. Der im Minimum befindliche Nährstoff wird also voll ausgewertet, kann aber durch Begrenzung der Stoffbildung eine unökonomische Aufnahme anderer Nährstoffe nach sich ziehen (z. B. W. GODDEN). Doch weisen Hungerpflanzen, die ohne Zugabe des variierten Nährstoffes gewachsen sind, häufig einen höheren Prozentgehalt an diesem Nährstoff auf, als die mit den niedrigsten Gaben desselben gewachsenen (A. RIPPEL [6], S. 61). Auch D. F. MÜNTER (2) beobachtete bei Unterlassung der Stickstoffdüngung eine Zunahme des prozentischen Gehaltes der Zuckerrüben an N, P, S und Cl; jede den Ertrag drückende Ursache soll ähnlich wirken. Den Einfluß des Calciummangels auf die Zusammensetzung der Asche der Bohne untersuchten L. PORTHEIM und M. SAMEC.

In einer Nährlösung aufgewachsene Pflanzen werden in der Regel einen höheren Aschenstoffgehalt aufweisen als im Boden gewachsene, weil diese ihre Nährstoffe aus stärker verdünnten Lösungen beziehen (J. D. NEWTON).

Welch großen Einfluß der *Boden* auf die Zusammensetzung der Pflanzenasche haben kann, zeigen viele Analysen (Zusammenfassung bei E. WOLFF [1] I, S. 186, und II, S. 165). Der Grund hierfür besteht hauptsächlich in den unterschiedlichen Nährstoffgehalten der Böden. Aber auch die physikalischen Bodeneigenschaften sind für den Mineralstoffbestand der Pflanzen insofern bedeutungsvoll, als sie die Wasserverhältnisse des Bodens bestimmen, die gleichfalls jenen zu beeinflussen vermögen. Dies zeigen z. B. die Untersuchungen J. W. BROWNS aus der jüngsten Zeit über die Beziehungen zwischen den Mineralbestandteilen der Äpfel und ihres Mutterbodens.

A. VON DASZEWSKI und B. TOLLENS führen an, daß durch einen hohen Wassergehalt im Boden der Gehalt von Kartoffelknollen an Kalium und Phosphor, auch an Magnesium und Schwefel herabgesetzt, jener an Calcium und Chlor jedoch erhöht wird. Im Kartoffelkraut hingegen führt eine gute Wasserversorgung zu einer Verarmung an Calcium und Chlor. Nach C. v. SEELHORST (2, 3) wird der Kalium- und Phosphorgehalt der Haferpflanze durch viel Wasser im Boden etwas erhöht, während der Stickstoffgehalt erniedrigt wird.

Die Beziehungen zwischen der Intensität des die Pflanze durchziehenden und von einigen Außenfaktoren abhängigen Transpirationsstromes und der Menge und Zusammensetzung der Pflanzenasche wurden mehrfach untersucht. Bei *Sequoia gigantea* stellte BR. HUBER (2) eine gleichsinnig mit der Transpirationsgröße erfolgende Abnahme des Aschengehaltes der Zweige fest. TH. SCHLOESING und R. RISSMANN fanden bei der Aufzucht von Tabak bzw. Weizen im feuchten Raum eine starke Reduktion des Gesamtaschengehaltes. P. SORAUER beobachtete zwar, daß Erbsenpflanzen im Verhältnis zum aufgesogenen Wasser um so weniger Salze aufnehmen, je lebhafter sie transpirierten, die absolute Salzaufnahme aber war bei starker Verdunstung eine größere. Ob in diesem Sinne allgemein gültige Beziehungen zur Transpirationsstärke bestehen, ist jedoch sehr fraglich, denn bei krautigen Pflanzen wurde mehrfach keine oder nur eine geringe Abhängigkeit der Mineralstoffresorption von der Stärke des Transpirationsstromes wahrgenommen (LECLERC DU SABLON [1], B. MENDIOLA, W. C. MUENSCHER, S. PRAT 1).

Nach TH. SCHLOESING (2) enthält die Asche feucht kultivierter Tabakblätter weniger Kalium und Phosphor als die normal kultivierter. Nach R. RISSMANN betrifft die starke Reduktion des Aschengehaltes feucht aufgezogener Weizenpflanzen besonders den Silicium-, aber auch den Calcium- und Magnesiumgehalt der Pflanzensubstanz; in Prozenten der Gesamtasche erscheint jedoch der Kalkgehalt bei den feuchtkultivierten Pflanzen deutlich erhöht, die Kieselsäure etwas vermindert, während der Magnesiumgehalt so gut wie gleich ist.

Was den Einfluß des *Lichtes* anbelangt, so fand H. WIESSMANN (1) in schattig aufgestellten Haferpflanzen einen gegenüber der Norm erhöhten Nährstoffgehalt und führt ihn auf eine infolge des geringen Wachstums eingetretene Luxuskonsumption zurück. Graf zu LEININGEN gibt für die Schattenblätter der Buche einen Mindergehalt an allen Mineralstoffen gegenüber den Lichtblättern pro Flächeneinheit an. Der Aschengehalt etiolierter Blätter ist im Vergleich zu grünen Blättern in der Regel verringert (R. WEBER, E. GODLEWSKI [1], W. PALLADIN [1]). Im etiolierten Hypokotyl der Lupine fand H. JUMELLE einen gegen das Lichtorgan stark erhöhten Aschengehalt, der Stengel verhielt sich gerade umgekehrt. R. RISSMANN stellte in der Vaginalzone und Wurzel der etiolierten Haferpflanze eine Stauung des Siliciums, des Calciums und Magnesiums fest, während diese Aschenbestandteile bei der Lichtpflanze in die Lamina transportiert werden. R. WEBER fand erhöhten Phosphor- und Kaliumgehalt der etiolierten Blätter bei der Erbse, W. PALLADIN [1] bei der Pferdebohne. R. RISSMANN konnte diesen Unterschied bei Weizen und Hafer nur für den Phosphorgehalt, aber nicht für den Kaliumgehalt feststellen.

Über den Einfluß der *Temperatur* auf den Aschengehalt des Hafers liegen alte Versuche BIALOBLOCKIS vor, denen zufolge der prozentische Gehalt der Pflanzen an Reinasche mit zunehmender Temperatur ansteigt.

Boden und Klima wirken demnach bei dem Einfluß des *Standortes* auf den Aschengehalt und die Zusammensetzung der Pflanzenasche mit (Zusammensetzung in E. WOLFF [1] I, S. 186, und II, S. 165) und bewirken die unterschiedliche Zusammensetzung verschiedener *Herkünfte* derselben Pflanze. Tabelle 53 bringt ein Beispiel dafür:

Tabelle 53.

Carex brizoides von sieben verschiedenen Standorten enthielt nach B. GOSSNER in 1 kg Trockensubstanz Gramm:

K . . . . .	7,68—24,65	P . . . . .	0,86— 2,03
Na . . . . .	0,16— 0,36	S . . . . .	0,65— 1,62
Ca . . . . .	1,92— 3,87	Si . . . . .	4,06—16,42
Mg . . . . .	1,07— 3,45	Cl . . . . .	1,11— 4,93
Fe . . . . .	0,20— 0,86	Reinasche . . .	42,42—77,86
Mn . . . . .	0,41— 1,15	N . . . . .	14,53—25,08

Mit der Verringerung des Standraumes pflegt die Aschen- und Nährstoffmenge in Prozenten der Trockensubstanz nach C. VON SEELHORST (5) abzunehmen.

Da, wie soeben gesagt, der Mineralstoffgehalt der Pflanze nicht nur von der Nährstoffmenge im Boden, sondern auch von einer ganzen Reihe anderer Faktoren, vornehmlich von der Jahreswitterung, abhängt, ist es ein unsicheres Beginnen, in einem bestimmten prozentischen Gehalt der Pflanze an einem Nährstoff die Grenze erblicken zu wollen, unterhalb der der betreffende Boden für einen normalen Ertrag unzureichende Mengen von diesem Nährstoff enthalten soll. Mit diesem alten Problem der „*Pflanzenanalyse*“ haben sich A. EMERLING, H. HELLRIEGEL, R. HEINRICH (1), A. ATTERBERG (1), E. HÄSSNER, A. v. DICKOW, S. HELMKAMPF, C. v. SEELHORST (1) und Mitarbeiter, M. STAHL-SCHRÖDER (2), P. WAGNER (2); TH. PFEIFFER, V. SIMMERMACHER und A. RIPPEL (1); TH. PFEIFFER, E. BLANCK, SIMMERMACHER und RATHMANN; P. LIECHT und E. RITTER, D. F. MÜNTER (1, 2, 3), J. KÖNIG, J. HASENBÄUMER und J. SCHÄFERS beschäftigt. TH. PFEIFFER, E. BLANCK und M. FLÜGEL dachten hingegen daran, aus dem Abstand von den Maximalgehalten, bei denen durch weitere Zufuhr des betreffenden Nährstoffes keine nennenswerte Ertragssteigerung erzielt werden kann, bei denen also die eigentliche Luxuskonsumption einsetzt, Rückschlüsse auf das Düngerbedürfnis eines Bodens zu ziehen. Allein auch einem solchen Versuch stellen sich große Schwierigkeiten entgegen, da der so definierte Maximalgehalt nicht eine feststehende Größe sein, sondern einen ziemlich weiten Spielraum haben dürfte.

### III. Die einzelnen Mineralstoffe.

In den vorangegangenen Erörterungen wurde der Hauptwert auf die in den Pflanzen und ihren Organen enthaltenen Aschenstoffmengen gelegt, also auf jene Elemente, die bei der üblichen Aschenanalyse ermittelt werden. Übrig bleiben noch Angaben dieser Art über die sonstigen in den Pflanzen aufgefundenen Mineralstoffe, die ihrer Menge nach meist stark zurücktretend in der Regel nicht den Gegenstand der Aschenanalyse bildeten, ferner bei diesen und bei den Aschenstoffen im engeren Sinne des Wortes die ergänzenden Angaben über die histochemische Verteilung, die Löslichkeitsverhältnisse und Formen ihres Vorkommens nebst kurzen Hinweisen auf ihre Bedeutung für die ganze Pflanze und für einzelne Teile ihres Stoffwechsels.

#### 1. Alkalimetalle (Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium).

In der Gruppe der Alkalimetalle nimmt das Kalium insofern eine Sonderstellung ein, als es das einzige für höhere und niedere Pflanzen unentbehrliche Element ist. Nur für gewisse Bakterien soll es nicht notwendig sein (FR. FRIEDLEIN). Die übrigen Glieder dieser Gruppe treten als Pflanzenbestandteile und in ihrer Bedeutung für den pflanzlichen Stoffwechsel zurück, sie sind in der Regel entbehrlich und können auch das Kalium in seinen Funktionen in der Pflanze nicht oder nur teilweise ersetzen. Eine vollständige Vertretung des Kaliums durch die ihm verwandten Elemente Na, Li, Rb und Cs gelang nie (BIRNER und LUCANUS; F. NOBBE, SCHRÖDER und ERDMANN; E. WOLFF [2]; O. LOEW [5], GAUNERSDORFER, J. ARNDT). Hingegen ist eine partielle Substituierung des Kaliums vor allem durch Natrium mehrfach angenommen worden.

Darüber hat besonders die Breslauer Schule umfangreiche Untersuchungen angestellt: TH. PFEIFFER, E. EINECKE, W. SCHNEIDER und A. HEPNER; TH. PFEIFFER und A. RIPPEL (2) bei Hafer, P. MARKWORT bei Zuckerrübe, W. METZ bei Kartoffel und H. HEINRICH bei Erbse (vgl. Tabelle 52), H. JAKOB bei Raps, Rübsen, Kohlrübe und Pferdebohne. Ferner H. J. WHEELER, J. F. BREAZEALE (1), B. L. HARTWELL und F. R. PEMPER, H. W. JORDAN und C. G. JENTER; B. SCHULZE (2). Für Zuckerrübe: J. URBAN (1), W. KRÜGER, F. STROHMER und Mitarbeiter, J. STOKLASA (1), J. G. MASCHHAUPT (2). Zusammenfassende Darstellung der älteren Literatur durch E. BLANCK (3). Möglicherweise kann das Kalium auch durch Lithium zum Teil vertreten werden (C. RAVENNA und M. ZAMORANI), vielleicht auch durch Rubidium. Insbesondere scheint bei Schimmelpilzen eine weitgehende Substituierbarkeit des Kaliums durch Rubidium, nicht aber durch Caesium möglich zu sein (W. BENECKE [1], H. J. WATERMAN, B. SOUTON u. a.), doch benötigen Pilze das Kalium zur Ausbildung ihrer Fortpflanzungsorgane (MOLLIARD). H. JAKOB und K. MAIWALD (2) kommen allerdings bei einer kritischen Besprechung aller einschlägigen Versuche, das Kalium durch Natrium zu ersetzen, zu dem Ergebnis, daß Sandkulturversuche<sup>1</sup>, wie sie das Breslauer Institut vorgenommen hat, für die Beantwortung dieser Frage ungeeignet sind, weil die mehrfach beobachtete Steigerung der Kaliumaufnahme durch Natriumsulfat auf die lösende Wirkung dieses physiologisch sauren Salzes und möglicherweise auf einen Basenaustausch im Sand zurückgeführt werden kann. Dazu kommt, daß eine Loslösung der reinen Natriumwirkung von der des anhängenden Anions (SO<sub>4</sub><sup>''</sup>, Cl') bisher nicht gelungen ist, und daß die Entwicklungsförderung durch NaCl bei den Versuchspflanzen eine recht verschiedene ist. Bei der Kohlrübe konnte eine günstige Wirkung der Natriumzugabe auf die Trockensubstanzbildung gar nicht festgestellt werden, und die übrigen geprüften Pflanzen ergeben mit abnehmender Wirkung des Natriums die Reihenfolge: Hafer, Pferdebohnen, Erbsen, Raps, Rübsen und Kartoffeln. Die von mehreren Autoren beobachtete Schiebung des Kaliums aus dem Stroh oder Kraut in die Körner

<sup>1</sup> Noch weniger eignen sich zur Klärung der Kali-Natron-Frage Feldversuche (vgl. z. B. W. SCHNEIDEWIND [3], J. BRAUN, E. HASELHOFF [2], LIEROW, A. BIEDERBECK, BAUER-WORMS, E. BLANCK und HAHNE, O. NOLTE [3], die die Frage des Düngerwertes von Natron- und Chilesalpeter im Vergleich zu anderen Salpeterformen besonders bei Rübe behandeln) mit ihren großen Unterschieden in den Wachstumsbedingungen, und auf der anderen Seite sind die vorhandenen Wasserkulturversuche (E. WOLFF [2], BIRNER und LUCANUS, S. LOMANITZ) nicht ausreichend.

oder Knollen unter dem Einfluß des Natriums dürfte erst gegen Ende der Vegetationszeit vor sich gehen; ihre Richtung hängt von der Höhe der Kaliversorgung ab, so daß auch ein reguläres Eingreifen der Pflanze statthaben dürfte. Daß eine solche Basenverlagerung aber auch in austreibenden Pflanzen durch Natrium hervorgerufen werden kann, zeigte A. RIPPEL (5) an abgeschnittenen Hollunderzweigen, die er in NaCl-Lösungen austreiben ließ; etwa 30 % der im ganzen aufgenommenen Natriummenge verdrängten K, Mg und Ca aus der Achse in die austreibenden Teile.

Es ist sehr wohl vorstellbar, daß das Natrium die Stelle des Kaliums bei der Absättigung der Säuren und der Erhaltung des osmotischen Druckes übernimmt (W. BENECKE und L. JOST, S. 143, TH. WEEVERS [2], J. G. MASCHHAUPT [1] [1923]). Ob das Natrium die dem Kalium bei der Stoffwechselregulierung (Transport und Umbildung der Kohlenhydrate?) zugesprochene Funktion verstärken kann, ist fraglich, jedenfalls scheint es das Kalium für seine wesentlichen Funktionen im Cytoplasma in erhöhtem Maße verfügbar zu machen (K. MAIWALD [2]).

Die im Vergleich zum Natrium dem Kalium eigentümliche Verteilung im Pflanzenkörper, seine Anreicherung in jungen Organen, wollten G. ANDRÉ und E. DEMOUSSY (2) mit der größeren Diffusibilität des Kaliums, die sie in Modellversuchen feststellten, erklären. Auch A. B. MACALLUM (2) sucht die öfter zu beobachtende Gebundenheit des Kaliums an die Oberfläche von Strukturelementen auf seine größere Beweglichkeit dem Natrium oder Lithium gegenüber zurückzuführen, doch erscheint G. BERTRAND und M. ROSENBLATT (5) der hohe Gehalt von Meeresalgen an Kalium aus der größeren Beweglichkeit dieses Elementes allein nicht erklärbar, so daß die beiden Forscher noch eine spezifische Aufnahmefähigkeit der Zellen für Kalium annehmen. Gleiches wird auch für gewisse Landpflanzen (Rübe, Möhre; s. Tabelle 38) zu gelten haben.

Nachdem H. ZWAARDEMAKER die Aufmerksamkeit auf die übrigens nicht unwidersprochen gebliebene (S. G. ZOUBEK) Bedeutung der Radioaktivität des Kaliums für die Erregung des Herzschlages und seine Verwendbarkeit durch Uran gelenkt hatte, suchten J. STOKLASA (7) und Mitarbeiter (1920) und J. PĚNKAVA in dieser das Kalium vor allen anderen biogenen Elementen auszeichnenden Eigenschaft den Schlüssel für die besonderen Funktionen des Kaliums in der Pflanze zu erblicken; als  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahler soll das Kalium die Photosynthese in der grünen Zelle stimulieren. Die Unmöglichkeit, das Kalium durch Uran bei der Pflanzenentwicklung zu ersetzen, bestimmte J. H. ABERSON und G. H. EVERSMANN, in der Radioaktivität des Kaliums nicht die ausschließliche Funktion dieses Elementes im Stoffwechsel der Pflanze zu erblicken (vgl. V. H. BLACKMAN). Auch das Rubidium ist ein radioaktives Element, ohne ein vollwertiger Ersatz für das Kalium, wenigstens bei höheren Pflanzen, zu sein. A. JAKOB (2) hinwiederum meint, daß das Kalium vermöge des an ihm besonders ausgeprägten „lichtelektrischen Effektes“ eine Umformung und Konzentrierung zugestrahlter Lichtenergie bewirken und so die Kohlenhydratbildung in der Pflanze begünstigen könnte.

#### a) Kalium.

Die oben mitgeteilten Untersuchungen ließen erkennen, daß das Kalium zu jenen Nährstoffen gehört, die die Pflanze schon in der Jugend in großer Menge aufnimmt und in sich anreichert, so daß der geschaffene Vorrat nach Entzug des Kaliums überraschend weit gestreckt werden kann (H. LIESEGANG [1]). Aufschlüsse über die Verteilung des Kaliums im Pflanzenkörper und allenfalls Anhaltspunkte für die Funktion dieses unentbehrlichen Elementes sind aus mikrochemischen Untersuchungen der Pflanzengewebe auf ihren Kaliumgehalt zu erwarten.

Durch den von A. B. MACALLUM (1, 2) in die Mikrochemie eingeführten Nachweis des Kaliums mit Natriumkobaltnitrit ist es möglich geworden, ein ziemlich

geschlossenes Bild von der Verteilung dieses Elementes in der Pflanze zu gewinnen. Grundlegende Untersuchungen mit Hilfe dieser Methode verdanken wir TH. WEEVERS (2). Wie schon A. B. MACALLUM fand, fehlt Kalium dem Zellkern, aber auch in Chloroplasten, Eiweißkrystallen und Globoiden ist es nicht nachzuweisen. Sonst ist es allenthalben im Cytoplasma anzutreffen, besonders viel Kalium ist in den Vakuolen gelöst. Junge plasmareiche Gewebe, wie die Vegetationspunkte, sowie Geschlechtsorgane sind am kalireichsten. Im Stamm wiederum sind es die lebendigen Zellen, die durch ihren höheren Kaliumgehalt sich von den toten prosenchymatisch-mechanischen Elementen und dem Holzparenchym unterscheiden, daher der höhere Kaliumgehalt des noch funktions-tüchtigen Splintholzes gegenüber dem Kernholz. Anschließend sei noch die Verteilung des Kaliums in einzelnen Organen auf Grund mikrochemischer Befunde von TH. WEEVERS (2), J. STOKLASA und A. MATOUŠEK, E. S. DOWDING, W. v. BREHMER und J. BÄRNER kurz besprochen.

Im Samen führt der Embryo sehr viel Kalium, besonders das Scutellum, die Plumula und Radicula des Getreidekornes (weniger die Procambiumstränge im Zuckerrübensamen). Im Getreidekorn enthält das stärkereiche Endosperm nur Spuren von Kalium, und das Perisperm im Zuckerrübensamen ist frei davon. Im Getreidekorn ist die Aleuronschicht äußerst reich an Kalium, nach 15 tägiger Keimung war dieses Kalium durch Diffusion in den Boden verschwunden. Bei der Keimung häuft sich das Kalium in den Vegetationspunkten des Stengelchens und Würzelchens an, die Wurzelhaube gibt eine schwächere Reaktion.

Im Wurzelkörper der Zuckerrübe nimmt der Kaliumgehalt gegen den Kopf zu, die Leitbündel geben durch ihre starke Reaktion ihre konzentrische Anordnung zu erkennen, größere Kaliummengen führen auch die unmittelbar unter der äußeren Korkschiebt gelegenen Gewebe; in der Nähe von Wundstellen häuft sich das Kalium an. Im Gegensatz zu den Angaben J. PRIESTLEYS, der das Kalium in den Wurzelspitzen der Weiden vermißte, fand E. S. DOWDING es in großer Menge in den Spitzen der Adventivwurzeln der Weide und anderer Pflanzen; auch pflegt sich das Kalium an den Entstehungsorten der sekundären Wurzeln anzuhäufen. In den kaliumreichen jungen Würzelchen von *Picea canadensis* kommt Kalium auch in den Tracheiden vor; der Holzkörper älterer Wurzeln ist im Winter kalifrei, nur seine Markstrahlen führen etwas Kalium, besonders beim Übertritt in die Rinde. Wie die meisten meristematischen Zellen enthält das Cambium viel Kalium, in mäßigen Mengen ist es in der sekundären Wurzelrinde anzutreffen. Im Stamme von *Picea canadensis* ist die Verteilung ähnlich, das Mark enthält nur Spuren von Kalium mit Ausnahme einzelner oder in Gruppen beisammenstehender „Kalizellen“, die sich besonders an der Peripherie des Markes häufen. Wenig Kalium führt der Holzkörper, ausgenommen die Markstrahlen. Kaliumreich ist die Rinde und besonders das Cambium. Viel Kalium enthalten auch die Harzkanäle begrenzenden Zellen in Wurzel und Stamm. Der Vegetationskegel der Knospen ist äußerst reich an Kalium, das beim Einsetzen des Streckungswachstums der Knospe dem nächstjährigen Meristem und den Blattanlagen zuströmt. — Auch im Stengel der Kartoffelstaude ist das Kalium besonders reichlich im mark- und rindenständigen Leptom, in den Markstrahlen und im Rindenparenchym anzutreffen, während es mechanischen Elementen abgeht. Sehr kaliumreich sind Grasknoten (H. PIERRE).

In der Blattspreite der Zuckerrübe fand sich das meiste Kalium in den subepidermalen Geweben; am reichsten daran ist das Palisadenparenchym in den an die Oberhaut unmittelbar angrenzenden Teilen. In der Epidermis selbst ist mit Ausnahme der Schließzellen wenig Kalium enthalten. Im Mesophyll der Nadeln von *Picea canadensis* nahm der Kaliumgehalt in den ersten Wintermonaten zu, im ersten Frühjahr ab, im Sommer bildet das in den Mesophyllzellen niedergeschlagene Kalium ein Körnchenetzwerk zwischen den Chloroplasten, im Winter, wenn die Chloroplasten dicht um den Zellkern versammelt sind, ist es gleichfalls in ihrer Nachbarschaft angehäuft. Die öfter beobachtete lokale Anhäufung des Kaliumniederschlags in Zellen kommt wahrscheinlich sekundär zustande und muß nicht im Sinne einer einseitigen Lokalisation des Kaliums in der Zelle (A. B. MACALLUM) gedeutet werden.

Zur Kennzeichnung des Kaliums im Pflanzenkörper gehören aber auch seine Löslichkeitsverhältnisse. G. BERTHELOT und J. PERIETZEANU, G. BERTHELOT und M. ROSENBLATT (1) sprachen sich für die Existenz eines Teiles des in Gramineen, in Blättern, Holz und Rinde der Eiche, in Holzkohle und humösen Stoffen enthaltenen Kaliums in wasserunlöslicher Form aus, wenn auch beispielsweise die

Eichenrinde beim Macerieren mit kaltem Wasser fast das ganze Kalium in Lösung gehen ließ. Nach G. ANDRÉ (9, 10) gaben Weizenkörner beim Auslaugen mit Wasser durch 281 Tage 99,22%, Phaseolussamen 90,97%, frische Kartoffeln binnen 13 Monaten 95,77% ihres Kaliums an Formolwasser ab. Castaneablätter konnte er sogar durch kurzes Auslaugen fast das ganze Kalium entziehen (vgl. auch L. MAQUENNE und R. DEMOUSSY [2]). S. KOSTYTSCHEW und P. ELLASBERG konnten aus Laubblättern, jungen Knospen verschiedener Samenpflanzen und dem Aspergillusmycel nach vorsichtiger Trocknung die Gesamtmenge des Kaliums mit kaltem Wasser extrahieren und in den Extrakten mittels Bleiacetat und Tannin keine kaliumhaltigen Niederschläge erhalten. Demnach kann das Kalium nicht an hochmolekulare Stoffe organisch gebunden sein, sondern ist anscheinend gänzlich in der Pflanze im Zellwasser gelöst. Das gleiche bestätigen G. JANSSEN und R. P. BARTHOLOMEW für das Kalium in der Tomate. Wasserlöslich ist auch das in einigen Senfölglykosiden enthaltene Kalium, so das „myronsaure Kalium“ im Sinigrin des schwarzen Senfs. Auf der noch durch andere Befunde sichergestellten hohen Wasserlöslichkeit des pflanzlichen Kaliums beruht seine schon erwähnte leichte Beweglichkeit und Verschieblichkeit im Pflanzenkörper. Da auf der anderen Seite organische Kaliumverbindungen nicht bekannt geworden sind, scheint hier ein Fall vorzuliegen, wo ein für die Pflanze unbedingt notwendiges Element in ihr ausschließlich in wasserlöslicher Form enthalten sein kann. In Gegensatz zu S. KOSTYTSCHEW stellt sich neuesten S. J. INOSEMZEV, der aus seinen Elektrodialyseversuchen an Erbsenpflanzen folgert, daß das Kalium in den Pflanzen zum Großteil in undialysierbarem, d. h. komplexen Zustand enthalten ist und auch der an der Anode sich ausscheidende Anteil des dialysablen Kaliums irgendwie organisch gebunden sein muß.

Auf die Rolle, die das Kalium als Neutralisator der im Zellsaft gelösten organischen und anorganischen Säuren spielt, wurde bereits oben hingewiesen. Hier sei noch an das Vorkommen von Kaliumnitrat in manchen Pflanzen und von weinsaurem Kalium in den Weinbeeren erinnert. *Amarantus atropurpureus* enthält lufttrocken 22,7% und *Amarantus melancholicus ruber* 16%  $\text{KNO}_3$ . Andere Salpeterpflanzen sind *Chenopodium*, *Urtica*, *Sambucus*, *Helianthus*, *Nicotiana* (bis 3,3%  $\text{KNO}_3$ ), *Solanum* u. a. (O. VON LINSTOW S. 74 und 17/18, W. DITTRICH). Infolge der Alkoholbildung im gärenden Traubensaft fällt das vordem darin gelöste Kalium als Kaliumbitartrat (Weinstein) aus.

Die heute am meisten verbreitete Ansicht, daß das Kalium an der Bildung und Umbildung der Kohlenhydrate in der Pflanze irgendwelchen Anteil nimmt, geht auf J. v. LIEBIG zurück. Wenn manche seiner Kalipflanzen, wie Kartoffeln, Buchweizen, Zuckerrüben u. a., viel Stärke bzw. Zucker führen, so gibt es doch auch kalireiche Pflanzen, Hopfen, Tabak u. a., die sich nicht durch besondere Anhäufung von Reservekohlenhydraten auszeichnen. Nach JOST und WEEVERS (1) soll das in jungen meristematischen plasmareichen Geweben sich anreichernde Kalium besonders mit dem Eiweißstoffwechsel zusammenhängen (s. auch O. LOEW [5]), während J. STOKLASA (2) nur bei Lichtabwesenheit dem Kalium eine Mitwirkung beim Aufbau des Proteins einräumt. Nach W. BREHMER (4) scheinen gerade die eiweißreichen Pflanzen viel Kalium zu speichern. Auch die Samen zeigen hohe Kaliumgehalte in gleicher Weise, ob sie Stärke oder Eiweiß oder Fett als Hauptreservestoff führen, ja die eiweißreichen Leguminosensamen scheinen an Kalium reicher zu sein, als die eiweißärmeren Gramineensamen (O. LOEW [2], Tabelle 29, 35, 38), deren stärkereiches Endosperm gerade sehr arm an Kalium ist. Solche Vorkommnisse sprechen gegen die allgemeine Gültigkeit der öfter aufgestellten Behauptung (z. B. W. MAYER), daß sich das Kalium an solchen Orten anhäuft, wo Kohlenhydrate gebildet oder umgebildet werden. Einseitig wäre es auch, in der Anwesenheit des Kaliums in assimilierenden

Blättern einen Beweis für die Beteiligung dieses Elementes an der Photosynthese zu erblicken, da sich in diesen Organen doch die verschiedenartigsten Stoffwechselprozesse abspielen.

Die Anschauung von der spezifischen Bedeutung des Kaliums für die Kohlenhydratproduktion wird bis heute durch Versuche zu begründen oder zu stützen gesucht, in denen durch Kalidüngung die absoluten Erträge an Stärke oder Rohrzucker gesteigert wurden (F. NOBBE, TH. SABALITSCHKA und A. WIESE [2]). Sie eignen sich hierzu ebensowenig wie etwa die Feststellung, daß solche Pflanzen die stärkste Assimilation und das kräftigste Wachstum zeigen, die in der Jugend reichlich mit Kalium versorgt wurden. Versuchen, in denen durch eine ausreichende Kaligabe der Gehalt der Pflanze an Stärke und Zucker gesteigert wurde (H. WILFARTH, H. HELLRIEGEL und G. WILFARTH, M. MÄRCKER), stehen solche gegenüber, wo diese Beziehung sich gerade umkehrt (E. J. MASKELL, MORSE, O. NOLTE [2]). Auch die neuesten an verschiedenen Kulturpflanzen ausgeführten Untersuchungen von G. JANSSEN und R. P. BARTHOLOMEW (2) lassen erkennen, daß die Beziehung zwischen prozentischem Kalium- und Kohlenhydratgehalt der Pflanze sehr schwankt und einem hohen Zucker- und Stärkegehalt nicht ein hoher Kaliumgehalt entsprechen muß. Nach O. NOLTE ([1], S. 93 und 99) spricht auch die Beobachtung, daß Kartoffeln verabfolgtes Kalium größtenteils in die Knolle einwandert, nicht zugunsten der Anschauung, daß es zur Kohlenhydratbildung in unmittelbarer Beziehung steht, da ja diese im Blatt erfolgt. Von anderer Seite wird wieder die Beteiligung des Kaliums an der Umbildung der Stärke in den Vordergrund gestellt. R. C. BURREL findet in kalifrei erzogenen Sojabohnen und Kürbispflanzen gegenüber voll ernährten eine Stärkeanhäufung in den Blättern und Stärkeverarmung in den Stengeln. Hingegen konnten D. T. ENGLIS und H. A. LUND bei Nasturtiumpflanzen keinen bestimmten Zusammenhang zwischen der Diastaseaktivität und der Menge des dargereichten Kaliums feststellen. Nach G. DOBY und R. B. HIBBARD wird Amylase schwach durch Kalium-, stark durch Chlorionen gefördert. In der Förderung des Stärkeabbaues bei Wasserpflanzen unterscheidet sich das Kalium kaum vom Na, Mg und Ca (E. STEINHOFF, A. GIESSLER). Auch BOBROWNICKA konnte für etiolierte Gerstenpflanzen keine Wirkung der Kalizufuhr auf die Stärkezerlegung, wohl aber auf die Zellstoffsynthese sicherstellen (vgl. auch T. O. SMITH und O. BUTTLER). Hingegen denkt C. E. HARTT, der die durch Kaliummangel beim Zuckerrohr hervorgerufenen Stoffwechselstörungen näher untersucht hat, an eine Beteiligung dieses Elementes am Aufbau der Invertase und Peptase (vgl. auch JAMES). W. MEVIUS (4) und J. DIKUSSAR fanden bei ihren Untersuchungen über die Beeinflussung des Stickstoffhaushaltes der Pflanze durch zugeführtes Kalium keinerlei Stützen für die Anschauung, daß das Kalium die photochemische Wirkung des Lichtes verstärken kann oder daß es an der Eiweißbildung beteiligt ist.

Schon F. NOBBE hatte betont, daß Kalimangel die Stärkebildung im Chloroplasten aufhebt, und neuerdings fanden auch F. G. GREGORY und F. J. RICHARDS bei Fehlen von Kalium eine unternormale Assimilation. Wie erwähnt, enthalten jedoch die Chloroplasten kein Kalium. Nach H. S. REED handelt es sich dabei auch keineswegs um eine pathologische Veränderung der Chloroplasten. Im Zusammenhange mit der Frage nach der Rolle des Kaliums bei der Kohlen säureassimilation wurde wiederholt einer etwaigen Beziehung zwischen Kalizufuhr und Chlorophyllgehalt nachgegangen. Es ergab sich teils eine Verringerung (J. URBAN 4, J. WLODEK nur für Chlorophyll b, C. G. DEUBER), teils eine Vermehrung des Chlorophylls beim Fehlen von Kalium (K. MAIWALD 1, F. M. SCHERTZ). In Versuchen von TH. REMY und H. LIESEGANG assimilierten mit Kalium reichlich versorgte Kartoffeln trotz vermindertem Chlorophyllgehalt stärker als die Pflanzen, die unter dem Einfluß des Kaliummangels einen hohen Chlorophyllgehalt aufwiesen. J. STOKLASA und Mitarbeiter (1920) erblickten endlich im Kalium ein unmittelbar wirkendes Agens im Mechanismus der Photosynthese. Die Behauptung J. RUSSELS, daß besonders in lichtarmen Jahren durch Kalidüngung ein Mehrertrag bei Kartoffeln erzielt wurde, findet in Versuchen von O. LEMMERMANN und H. LIESEGANG keine Bestätigung. Eine spezifisch günstige Wirkung des Kaliums gegenüber anderen Nährstoffen konnte bei schlechten Lichtverhältnissen nicht beobachtet werden und seine allfällige Rolle bei der Kohlen säureassimilation kann nicht darin bestehen, daß es den Mangel an Sonnenschein ersetzt.

Wenn noch daran erinnert wird, daß dem Kalium auch ein Einfluß auf die Mechanik der Verbrennung, also auf den Betriebsstoffwechsel in grünen und nichtgrünen Pflanzen, zugeschrieben wird (J. STOKLASA [2, 9], J. STOKLASA und J. PĚNKAVA [1], F. G. GREGORY und RICHARDS), so gibt es kaum eine Seite des pflanzlichen Stoffwechsels, die vom Kalium unbeeinflusst wäre, während das Suchen nach einer spezifischen Funktion dieses Elementes in der Pflanze bisher zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt hat.

Die Anhäufung des Kaliums in Meristemen und stark wachsenden Organen führte wiederholt zu der Auffassung, daß das Kalium auch für die *Zellteilung* benötigt wird. Nach H. S. REED werden durch Kalimangel die Zellteilungen sistiert. Vielleicht, daß eine bestimmte Menge davon zur Erhaltung der für Wachstumsvorgänge geeigneten Plasmakonsistenz erforderlich ist (O. ECKSTEIN [2]). Junge kaliumreiche Gewebe enthalten auch mehr Wasser.

Groß ist die Zahl der Arbeiten, die sich mit dem Einfluß des Kaliums auf den *anatomischen Bau der Pflanze* vor allem vom Gesichtspunkt der Lagerfestigkeit und der Faserausbildung beschäftigen (SOLACOLU, W. VON BREHMER [1], H. WIESMANN [2], W. HUXDORFF, P. STUCH, A. VOLK und E. TIEMANN, E. SCHAFFNIT und A. VOLK, G. BREDEMANN, H. FABIAN, A. JACOB [1], F. TOBLER, F. R. TUBBS). Im allgemeinen fördert das Kalium die Ausbildung der mechanischen Elemente, obwohl diese kein Kalium enthalten. Die günstige Wirkung der Kalidüngung auf die Gestaltung der Faser und Faserbündel in Textilpflanzen deutet F. TOBLER kolloidchemisch so, daß die Kalizufuhr gewissermaßen eine Quellung der oberflächlichen Schichten der Zellwände zur Folge hat und so bei gleichzeitiger Dickenzunahme einen Druck zwischen den benachbarten Elementen und das geschlossene Gefüge herbeiführt. Durch den größeren Wassergehalt der oberflächlichen Schichten wird die Faser weicher und an der Oberfläche glatter, so daß sie sich leichter verspinnen läßt. Kolloidchemisch spielt das Kaliumion auch im Wasserhaushalt der Zelle eine Rolle (B. HANSTEEN, J. KISSER), wie schon erwähnt wurde.

#### b) Natrium.

Das Natrium scheint wie im Boden so auch in Pflanzen allgemein vorzukommen, allerdings in sehr wechselnden Mengen. Hatten es schon CH. CONTEJEAN und A. GUITTEAU wie auch G. BUNGE in zahlreichen Landpflanzen nachgewiesen, findet es G. BERTRAND (1, 2) mit verfeinerter Nachweismethode allenthalben in vom Staub gereinigten Pflanzen auch dort, wo es bisher vermißt wurde, in Mengen von 0,0013—3,15% der Trockensubstanz und 0,016—16,78% der Asche. Sehr arm an Na sind die Früchte der Roßkastanie, die Blätter von Evonymus jap. und die oberirdischen Teile von Achillea millefolium, reich daran sind z. B. Pelvetia canaliculata und Zostera maritima, und vor allem die Pflanzen des Salzstrandes, der Soda- und Glaubersalzhöden (O. v. LINSTOW). Nach G. ANDRÉ und E. DEMOUSSY (1) soll das Verhältnis des Kaliums zum Natrium in Landpflanzen um so weiter werden, je jünger der betreffende Pflanzenteil und je weiter er von der Absorptionszone entfernt ist.

Wie schon erwähnt wurde, kann das Natrium in den Blättern, den Stätten der Wasserverdunstung, eine Anreicherung erfahren (G. M. TUCKER und B. TOLLENS). Der Rückgang seines Gehaltes in Blättern gegen das Ende der Wachstumsperiode beruht infolge seiner hohen Wasserlöslichkeit teils auf Auswaschung, teils auf Rückwanderung, verhält sich also in dieser Hinsicht ähnlich dem Kalium (s. Tabellen 46, 47, 49).

Trotz seiner großen Verbreitung in Pflanzen ist das Natrium als entbehrlich zu bezeichnen, obgleich in alten Arbeiten (SALM-HORSTMAR, F. STOHMANN, G. BUNGE) seine Notwendigkeit behauptet worden war. Wenn auch eine vollkommene Ausschließung dieses allgegenwärtigen Elementes unmöglich ist, so lassen doch Versuche, in denen es ohne Schädigung des Pflanzenwachstums weitgehend entzogen werden konnte, den Schluß auf seine Entbehrlichkeit berechtigt erscheinen (P. DÉHÉRAIN). Selbst die an Natrium reichen Halophyten können des Kochsalzes im Substrat entraten (WEIGELT, A. BATALIN, P. LESAGE, A. HALKET,



T. BAUMGÄRTEL, R. KOLKWITZ), doch unter Einbuße ihrer Succulenz; besonders ist dies bei *Salicornia herbacea* der Fall, für die das Kochsalz nach B. KELLER allerdings nützlich sein soll. Die Halophyten erwiesen sich nach neueren Untersuchungen (O. STOCKER [1]) als stark transpirierende Pflanzen, und ihre Succulenz dürfte ein Mittel zur ungehemmten Durchführung der Wasserdurchströmung sein. Das Problem der Salzpflanzen einfach mit ihrer Resistenz gegen hohe Salzkonzentrationen<sup>1</sup> erklären zu wollen, reicht nicht aus (R. KOLKWITZ, O. v. LINSTOW, S. 1 ff.).

Da das Natrium für höhere Pflanzen entbehrlich ist, kann es auch keine dem Kalium analogen wesentlichen Funktionen im Stoffwechsel innehaben; „eine dem Kalium ähnliche Wirkung bei der Stoffwechselregulierung kann vielleicht aus der oft beobachteten ‚Nützlichkeit‘ von Natrium neben Kalium geschlossen, aber noch nicht bewiesen werden“ (K. MAIWALD [2]).

Als lebensnotwendiges Element wurde das Natrium von O. RICHTER (4) lediglich für eine marine Diatomee und eine Leuchtbakterie erkannt. Auch M. J. V. OSTERHOUT (1) hat sich für die Notwendigkeit des Natriums bei Meeresorganismen ausgesprochen.

### c) Lithium, Rubidium, Caesium.

Besonders das Lithium wurde in Pflanzenaschen durch die Flammenfärbung und spektroskopisch oft aufgefunden. Schon R. W. BUNSEN und G. R. KIRCHHOFF wiesen es in manchen Pflanzenaschen nach. TRUCHOT, der in manchen Böden ziemlich viel Lithium feststellte, fand in der Tabakasche bis zu 0,44 % Lithium, in Raps und Rüben 0,01 %. Andere Angaben stammen von FOCKE, für Tabakblätter von F. SCHULZE und T. TRAETTA MOSCA, für Pilze von R. FRITSCH (1). Daß es auch in Zuckerrüben vorkommt, geht aus der Auffindung des Lithiums in Zuckerfabrikschlempekohlen durch O. VON LIPPMANN (2) hervor. Besonders E. TSCHERMAK hat eine große Zahl von Pflanzen auf das Vorkommen von Lithium qualitativ untersucht. Viele davon wurden Li-frei gefunden, so daß dieses Element nicht als ein ständiger Bestandteil von Pflanzenaschen, wie FOCKE meinte, angesehen werden kann. Viel Li enthalten *Carduus*-, *Cirsium*arten, *Adonis* und *Geum urbanum*. Die Gattung *Thalictrum* und *Lycium barbarum* wurden als geradezu typische Lithiumvorkommnisse bezeichnet. Nach HEIN jedoch sollen selbst *Thalictrum*arten sich nicht immer durch hohen Lithiumgehalt auszeichnen. A. R. C. HAAS beschrieb ein Fleckigwerden von Zitronenblättern bei Verabreichung von Lithium, die kranken Blätter enthielten viel weniger Calcium als gesunde.

Caesium wurde spektralanalytisch in der Wurzel- und Blattsche der Zuckerrübe (O. v. LIPPMANN [2]) und in Tabakblättern (TRAETTA MOSCA) gefunden. In diesen und in Tee, Kaffee und Citrus *Bigaradia* wurde auch Rubidium nachgewiesen (O. v. LINSTOW, S. 21).

## 2. Erdalkalien (Calcium, Strontium, Barium, Radium, Beryllium, Magnesium).

Von den Erdalkalien sind nur das Calcium und Magnesium lebenswichtige Nährstoffe für die höhere Pflanze, obwohl auch die anderen Metalle dieser Gruppe spurenweise in Pflanzen recht verbreitet sind. Bei seinen Funktionen im pflanzlichen Stoffwechsel ist das Calcium durch seine Verwandten nicht vollständig ersetzbar, doch haben E. HASELHOFF (1), G. HAGER, K. MIYAKE und K. FAACK festgestellt, daß ein namhafter Teil des Kalkes ( $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ ) durch Strontium ersetzt werden kann. Die weit giftigeren Bariumsalze eignen sich hierzu nicht (W. KNOP [5], K. MIYAKE), vielleicht auch wegen der schwierigeren Aufnahme (H. COLIN und J. DE RUFZ DE LAVISON [2]). Doch hält W. MEVIUS (2) mit Rücksicht auf die große Giftigkeit eines sehr reinen Strontiumsalzes alle Angaben über eine teilweise Ersetzbarkeit des Calciums durch dieses für nachprüfungswürdig.

Gewisse Algen und Pilze können des Calciums entraten (H. MOLISCH [8], O. LOEW [1], W. BENECKE [2], E. G. PRINGSHEIM). Auch bei Calcium benötigten Algen ist es nur zum Teil durch Strontium ersetzbar (H. MAERTENS). Der Nach-

<sup>1</sup> Sehr verschiedene Empfindlichkeit der Pflanzen gegen hohe Salzkonzentrationen: WARBOLD, gegen Alkalisalze: R. E. NEIDIG und H. R. MAGNUSON, speziell gegen Kochsalz: NOLL.

weis der Unentbehrlichkeit des Calciums für höhere Pilze (S. HORI, J. R. WEIR) zeigt, daß das Kalkbedürfnis nicht allein auf autotrophe Pflanzen beschränkt ist.

Für höhere Pflanzen konnte die von F. SESTINI behauptete teilweise Vertretbarkeit des Magnesiums durch Beryllium von W. BENECKE (1) widerlegt werden, auch bei Pilzen ist das Magnesium weder durch Beryllium noch Calcium oder ein anderes verwandtes Metall ersetzbar (W. BENECKE [1], H. MOLISCH [7]).

#### a) Calcium.

Dank zahlreicher histochemischer Untersuchungen sind wir über die Verteilung und die Formen der Calciumverbindungen in der Pflanze einigermaßen unterrichtet. Mit den Löslichkeitsverhältnissen des Calciums in der Pflanze befaßten sich K. ASO (1), sowie S. KOSTYTSCHEW und R. BERG. Sie extrahierten die vorsichtig getrockneten und fein pulverisierten Pflanzenteile nacheinander mit Wasser, 2 n-Essigsäure und 2 n-Salzsäure und entfernten durch diese dreifache Extraktion sämtliches Calcium. Die wasserlösliche Fraktion enthält das Calcium ausschließlich in Form von wasserlöslichen Kalksalzen und nicht etwa organisch gebundenes, da der nach S. KOSTYTSCHEW mit kaltem Wasser hergestellte Auszug nach dem Eindampfen und Veraschen die gleichen Mengen Calcium liefert wie bei der unmittelbaren Fällung des in Lösung befindlichen Calciums mit Ammoniumoxalat. Der salzsaure Auszug hingegen enthält nur das Calcium des Oxalates, denn durch bloße Neutralisation wird die Gesamtmenge des Calciums durch die in Lösung befindliche Oxalsäure niedergeschlagen. Von dem mit Essigsäure in Lösung gehenden Calcium ist nur ein geringer Anteil als Phosphat oder Carbonat gebunden, zum größten Teil scheint es in den Pflanzengewebe durch eine noch unbekannt Bindung festgehalten zu werden. Da sich diese Calciumfraktion ebensogut mit 10proz. Natriumchloridlösung extrahieren läßt, denkt sich S. KOSTYTSCHEW die Bindung dieser Calciumfraktion durch einen absorbierenden Komplex in der Pflanze bewerkstelligt, den sie dem bekannten Absorptionskomplex des Bodens gewissermaßen gegenüberstellt. Es wäre zu prüfen, ob nicht das in den Pektinstoffen der Zellmembranen enthaltene Calcium und Magnesium schon durch verdünnte Essigsäure in Lösung gebracht werden kann. Nach den Ermittlungen S. KOSTYTSCHEWs gelten diese Löslichkeitsverhältnisse für Blätter ebensowohl wie für chlorophyllfreie Organe. In der folgenden Tabelle 54 sind einige Angaben aus den genannten Arbeiten zusammengestellt, um ein Bild von dem zahlenmäßigen Verhältnis der verschiedenen Calciumformen zu geben. Die Übereinstimmung der Ermittlungen der beiden Autoren am gleichen Objekt ist befriedigend.

Tabelle 54.

	In 1 kg pulverisierter Pflanzensubstanz					
	Wäßriger Auszug		Essigsaurer Auszug		Salzsaurer Auszug	
	Ca g	In Proz. des Ge- samt-Ca	Ca g	In Proz. des Ge- samt-Ca	Ca g	In Proz. des Ge- samt-Ca
Nach P. KOSTYTSCHEW:						
Weißklee, Blätter . . . . .	8,9	42,4	8,1	38,6	4,1	19,0
Kartoffel, Blätter . . . . .	4,1	16,5	8,6	34,5	12,2	49,0
Mohrrübe, Samen . . . . .	4,7	19,1	10,9	44,3	8,5	34,6
Mohrrübe, Wurzeln . . . . .	2,4	30,8	4,9	62,8	0,5	6,4
Nach K. ASO:						
Klee vor der Blüte . . . . .	8,58	41,1	7,42	35,5	4,89	23,4
Kartoffelkraut vor der Blüte . . .	3,32	11,9	8,75	31,3	15,86	56,8
Gerstpflanzen vor der Blüte . . .	4,38	62,9	2,59	37,2	Spur	—
Buchweizenkraut nach der Reife . .	0,56	2,9	3,67	18,9	15,24	78,3

Den Angaben ist zu entnehmen, daß die Anteile des Gesamtcalciums an den einzelnen Fraktionen je nach der Pflanzenart sehr unterschiedlich sind.

Das *Calciumoxalat* ist bekanntlich außerordentlich im Pflanzenreich verbreitet (F. CZAPEK III, S. 66). Nur manche Gruppen, wie Cyanophyceen, Diatomeen, Laub- und Lebermoose, Schachtelhalme, Gräser, Cyperaceen, Najadaceen und Lemnaceen, darunter also die sog. Kieselpflanzen, führen keinen oder nur wenig oxalsauren Kalk (F. G. KOHL). Die Oxalatarmut der Gräser geht auch aus dem in Tabelle 54 angeführten Befund von K. Aso an Gerste hervor, hingegen gehört bei *Lemna minor* 42,6% des Gesamtcalciums der salzsäurelöslichen Fraktion an (S. KOSTYTSCHEW und R. BERG). Demgegenüber sind einzelne Flechten, Cacteen und andere Succulente enorm oxalatreich. Von den Organen der Pflanze sind es vor allem die Blätter und Rinden, die gern viel von diesem wasserunlöslichen Kalksalz führen; viel davon enthalten oft auch Fruchthüllen und Samenschalen (F. NETOLITZKY [1], MOELLER, J. GREGER [2], A. NIETHAMMER [2]). Die Krystalle des Calciumoxalates liegen am häufigsten im Zellsaft, aber auch in Zellmembranen (Gymnospermen, Nyctaginaceen), Aleuronkörnern und Zellkernen können sie auftreten. Häufig treten besondere Krystallbehälter wie Krystallsandzellen (*Sambucus*, *Beta*, Solanaceenblätter, Rubiaceen) und vor allem die Raphidenzellen auf. Die Krystallgestalt des  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ist tetragonal mit 3 oder monoklin mit 1 Mol Krystallwasser (E. E. SCHMID, A. SOUCHAY und E. LENSSEN, F. NETOLITZKY [1], A. FREY). Während die Stellung der Oxalsäure im pflanzlichen Stoffwechsel an anderer Stelle abgehandelt wird, sei hier nur erwähnt, daß der Gehalt an Oxalsäure auch durch die Art der Stickstoffernährung beeinflußt werden kann (W. BENECKE 1, W. MÜLLER). Über das Vorkommen von unlöslichen Calciumsalzen anderer organischer Säuren (Tartrat, Zitrat) in Pflanzen ist wenig bekannt (Raphiden—Calciumzitrat? C. WEHMER [1]; jedoch ZIEGENSPECK [2]. Zusammenfassung bei F. NETOLITZKY [1]).

Das *Calciumcarbonat* kommt im Pflanzenreich gleichfalls sehr häufig vor, besonders als Einlagerung oder Auflagerung der Zellmembranen. Unter den Algen geben verschiedene Cyanophyceen Anlaß zu mächtigen Kalkablagerungen. Starke Kalkablagerungen finden sich bei der Armeleuchteralge *Chara*, am bekanntesten sind die Kalkinkrustationen bei Siphoneen und Corallinaceen. Nach W. MEIGEN sollen sie bei *Halimeda*, *Acetabularia* aus Aragonit, bei *Lithophyllum*, *Lithothamnium* und *Corallina* aus Calcit bestehen. Besser als die von ihm verwendete Probe (Kochen mit verdünntem Kobaltonitrat) wird sich für die Sicherstellung der Krystallstruktur die Röntgenuntersuchung eignen (M. v. MAYNEORD). Manche dieser Algen, besonders *Lithothamnium*, führen in diesen Kalkablagerungen reichlich Magnesiumcarbonat (Dolomit). Sehr häufig schlägt sich kohlen-saurer Kalk auch auf höheren Wasserpflanzen nieder als Folge des Entzuges der Bicarbonatkohlensäure für Zwecke der Photosynthese, so bei *Elodea*, *Potamogeton*, *Ceratophyllum* u. a. (C. HASSACK, O. LOEW [4], FR. RUTNER, K. ARENS). Ferner begegnet uns kohlen-saurer Kalk nicht selten als Ausscheidungsprodukt von Wasser-, Salz- oder Kalkdrüsen (Hydathoden), so am Blatt-rand von Steinbrecharten (UNGER, W. GARDINER), an *Plumbaginaceen* (W. RUHLAND), *Tamaricaceen*, *Frankeniaceen* (VOLKENS), bei einiger Farnen u. a. Nicht selten ist auch die Ablagerung von Calciumcarbonat im Kernholz von Laubhölzern (*Ulmus campestris*, *Celtis australis*, *Sorbus torminalis*, *Pirus microcarpus*, *Fagus silvatica*). In der Asche solcher Hölzer finden sich dann aus Calciumcarbonat bestehende Abgüsse von den damit erfüllt gewesenen Gefäßen und Zellen (MOLISCH 6). Typische Beispiele von Inkrustationen mit kohlen-saurem Kalk sind die Cystolithen der *Moraceen*, *Acanthaceen*, *Cucurbitaceen*, *Cannabineen*, *Combretaceen* (F. G. KOHL, ZIMMERMANN [2], GIESENHAGEN, L. MANGIN, H. MO-

LISCH [1, 5]). Auch in Haaren scheidet sich bisweilen kohlen-saurer Kalk in der Zellmembran, aber auch im Zellinnern ab (F. NETOLITZKY [1]). Auch in Samenschalen und Fruchthüllen kann sich kohlen-saurer Kalk teils als Zellwandinkrustation, teils als Ausscheidungsprodukt im Zellinnern anhäufen und dadurch zu einem hohen Kalkgehalt der Asche führen: Lithospermum (S. HORNBERGER [2]), Celtis, Onobrychis, Cerinthe, Ruta graveolens; in den Carbonatzellen der Euphorbiaceensamen tritt Calciumcarbonat an die Stelle des oxalsauren Kalkes.

Feste Ausscheidungen von *Calciumphosphat* in lebenden Pflanzenzellen sind selten und umstritten (HÄNLEIN und COUNCLER, ZIMMERMANN [2], S. 311). Ein sehr merkwürdiges Vorkommen sind die Gefäßausfüllungen im Teakholz (*Tectona grandis*), die nach wiederholter Untersuchung zum größten Teil aus phosphorsaurem Kalk bestehen sollen (G. THOMS [2], A. WICHMANN). H. MOLISCH (5) empfiehlt ihre Nachuntersuchung. Öfter scheidet sich in der Zelle gelöster phosphorsaurer Kalk beim Einlegen der Objekte in Alkohol in Sphäriten aus (A. HANSEN, H. LEITGEB, SCHAARSCHMIDT, E. BELZUNG). Globoide hinterlassen bei der Veraschung phosphorsaures Calcium-Magnesium (W. PFEFFER, B. GRAM), es handelt sich um eine organisch gepaarte, an Calcium und Magnesium gebundene Phosphorsäure. Muthmaßlich ist die Stammsubstanz nach E. STARKENSTEIN, das besonders in Samen reichlich auftretende *Phytin*, das wasserlösliche Calcium-Magnesium-Salz der Phytinsäure (Inositphosphorsäureester) (s. auch S. 265).

Auf dieselbe Weise durch Alkoholbehandlung kann man vordem gelöstes *Calciumsulfat* zur Abscheidung bringen (A. HANSEN, N. A. MONTEVERDE [2]). Doch kommen Gipskrystalle bisweilen auch in lebenden Zellen vor. Das bekannteste Vorkommen dieser Art sind die Gipskryställchen in den endständigen Vakuolen in *Closterium* und bei einigen anderen Desmidiaceen (A. FISCHER). H. BRUNSWIK fand Krystalle von Calciumsulfat bei Tamaricaceen, RADLKOFER bei Capparideen. A. RIPPEL (1) beobachtete bei trocken kultivierten Senfpflanzen abnorme Ausscheidung von Calciumsulfat in den Spaltöffnungen.

Endlich kommt in den Zellmembranen, vornehmlich in der Mittellamelle, neben Magnesium das Calcium an Pektinsäure gebunden vor. Das aus Rübenschnitzeln von J. EHRLICH und R. v. SOMMERFELD hergestellte pektinsäure Calcium-Magnesium lieferte im Durchschnitt 5,7% Carbonatasche, die bei der Analyse etwa 60% Ca und 40% Mg neben geringer Verunreinigung durch Si, Al und Fe ergab. Aus dem mit Rübenpektin identischen Pektin der Orangenschalen gewannen J. EHRLICH und A. KOSMAHLY ein Calcium-Magnesium-Salz der Pektinsäure, das eine Asche mit 81,1%  $\text{CaCO}_3$  und 14,6%  $\text{MgCO}_3$  lieferte (Ca:Mg wie 88,5%:11,5%). Es herrscht also das Calcium in der Mittellamelle vor, das H. MOLISCH ([5] S. 58) durch Ausfällung mit Schwefelsäure in der Zwiebelschuppe von *Allium Cepa*, H. KYLIN (1) mit Ammoniumoxalat in Algenzellmembranen nachwies.

Die Antwort auf die Frage nach der Bedeutung des Calciums in der Pflanze wird nicht einheitlich ausfallen. Der oxalsaure Kalk wird trotz gelegentlicher Lösung (F. CZAPEK III, S. 77) als ein Exkret aufzufassen sein. Während man früher jedoch in seiner Bildung ein Mittel zur Unschädlichmachung der giftigen Oxalsäure erblickte (C. SPRENGEL, O. LOEW [1, 3]), neigt man heute mehr der gleichfalls schon vor langem ausgesprochenen Anschauung zu, daß die Pflanze durch die Ausscheidung von Calciumoxalat vor einem Calciumüberschuß bewahrt bleiben soll, sofern sie nicht andere Mittel hat (z. B. Guttation), sich dieses kolloidaktiven Elementes zu entledigen (M. AMAR, v. D. WOLK, E. STAHL [1], M. v. WRANGELL [4], S. 250). In gleicher Weise soll die Abscheidung von Calciumcarbonat und Calciumsulfat dienlich sein (W. RUHLAND, GRZENKOWSKI). Da die Kohlensäure des von Landpflanzen ausgeschiedenen Calciumcarbonates dem Boden entstammen

dürfte, erblickt A. FREY-WYSSLING (2) in ihm ein Defäkationsprodukt ähnlich der Kieselsäure, das durch Dehydratisierung des mit dem Transpirationsstrom als Ballaststoff aufgenommenen Calciumbicarbonates entstanden ist  $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2]$ . Im oxalsauren Kalk wäre das Calcium als Ballaststoff, die im Stoffwechsel entstandene Oxalsäure als Exkret aufzufassen.

Nach O. LOEW (3) ist das Calcium ein Bestandteil der Zellkerne und die durch seinen Entzug bewirkte Strukturänderung führt zum Absterben der Zelle. Für einen reichlichen Calciumgehalt des Zellkernes sprechen sich auch H. WEYLAND bei mykotrophen Orchideen und A. POLICARD bei tierischen Zellen aus. Die Behauptung A. F. W. SCHIMPERS, daß Calcium den Urmeristemten fehle, konnte von H. WEYLAND nicht bestätigt werden. Auch die Chloroplasten dürften Calcium führen (H. S. REED), so daß wohl eine jede Zelle im Besitze dieses Elementes stehen dürfte. Nicht übersehen werden konnte die große Bedeutung, die das Calcium für die Ausbildung der Zellmembranen hat, insbesondere leiden die Wurzeln in einer calciumfreien Lösung (B. HANSTEEN-CRANNER [1, 2, 3]; R. H. TRUE, D. PRIANISCHNIKOW [1], J. KISSER [1], W. MEVIUS [1, 2]). Bei der Verfestigung der Pektinstoffe in den Mittellamellen und der Phosphatide in den Grenzschichten der Zellmembranen wirkt es neben dem Magnesium anscheinend mehr als fällendes Agens denn chemisch. Über die sonstigen Funktionen des Calciums in der Pflanze bestehen nur Vermutungen, besondere Beziehungen wurden zum Umsatz der Kohlenhydrate wiederholt angenommen, O. LOEW (7) nahm solche zur Diastasebildung an. Kalkmangel äußert sich schon frühzeitig im Keimlingsstadium und macht sich in der Störung des Stofftransportes geltend (J. BÖHM, R. v. RAUMER und CH. KELLERMANN, A. v. LIEBENBERG). Die Kalkfeindlichkeit mancher Pflanzen könnte darin begründet sein, daß durch das Calcium im Nährsubstrat lebenswichtige Elemente, wie Eisen, unter Umständen Zink und Kupfer ausgefällt werden (W. MEVIUS [3], H. BORTELS [1]).

#### b) Barium, Strontium.

Schon SCHEELE, später FORCHHAMMER, BOEDECKER und ECKHARDT sowie S. HORNBERGER (1) haben Barium als Aschenbestandteil in einigen Holzarten (Buche, Eiche, Föhre, Birke u. a.) nachgewiesen. S. HORNBERGER (1) fand im Stammholz über 100 Jahre alter Buchen in 1 kg Holztrockensubstanz im Durchschnitt 0,028 g BaO; ungefähr die gleiche Menge BaO dürfte der von DWORZAK analysierte Nilweizen enthalten haben. Nach ARTIS und MAXWELL schwankt der Bariumgehalt je Kilogramm in Tabakpflanzen von Cuba und Sumatra in Blättern von 0,078—0,57 g, in Stengeln von 0,165—2,97 g Barium (vgl. auch MCHARGUE [4]), und von ähnlicher Größenordnung ist die in den Blättern anderer Pflanzen je Kilogramm aufgefundene Ba-Menge: 0,028 g (Olivenbaum) und 0,554 g (wilder Wein). Ein Teil des Bariums soll wasserlöslich sein. Da das Barium auch in Ackerböden sehr verbreitet ist — G. BERTRAND und L. SILBERSTEIN fanden 0,082—1,717 g Ba in 1 kg Boden —, ist anzunehmen, daß es auch in Pflanzenaschen kein seltener Bestandteil ist. Die Aufnahme von Barium durch Erbsen verfolgten H. COLIN und L. DE RUFZ (1).

Noch weniger ist vom Strontium bekannt. O. VON LIPPMANN (2) verweist auf die Analysen tropischer Eichen und Castanopsisarten von TRIMBLE. Mit strontiumhaltigem Kalkschlamm gedüngte Zuckerrüben enthielten in 1 kg Trockensubstanz 0,174 g Strontium; Rotkleeheu, gewonnen auf Schutt von Strontiumrückständen, enthielt sogar 11,2 g Sr.

Über eine besondere Bedeutung der beiden Elemente verlautet bisher nichts.

#### c) Radium.

Angeregt durch Angaben NODONS, daß Pflanzen und Tiere ähnlich wie radioaktive Stoffe auf Elektroskop und photographische Platten wirkende unsichtbare Strahlenzeit ihres Lebens aussenden, fanden E. BURKSER und Mitarbeiter in einigen Versuchen diese angebliche Bioradioaktivität zwar nicht bestätigt, doch konnten sie auf Grund von Emanationsmessungen in der Asche verschiedener Pflanzen aus der Umgebung Odessas einen unbedeutenden Radiumgehalt der Größenordnung  $10^{-13}$  g Ra pro 1 g Asche nachweisen; nur die Weinrebe aus der Umgebung von Berdjansk enthielt mehr:  $51,1 \cdot 10^{-18}$  g Ra. In pflanzlichen Nahrungsmitteln wurde eine Radiumkonzentration ähnlich der im Seewasser von  $10^{-13}$  g Ra je 1 g Asche

festgestellt, in Äpfeln etwas weniger. In der Asche von Kartoffelknollen konnte das Vorhandensein von Radium nicht nachgewiesen werden. Umgerechnet auf die Ausgangssubstanz ergibt sich ein Radiumgehalt von etwa  $10^{-15}$  g je 1 g.

#### d) Magnesium.

Für alle grünen Pflanzen ist das Magnesium schon deshalb ein unentbehrlicher Bestandteil, weil das natürlich gebildete Chlorophyll als einzigen Aschenstoff Magnesium enthält (R. WILLSTÄTTER und A. STOLL, S. 143). Dieses organisch gebundene Magnesium (Nachweis s. G. KLEIN [1]) ist acetonlöslich, kann aber auch durch Säure in Lösung gebracht werden, weil das Chlorophyll bei Einwirkung von Säuren sofort das Magnesium abgibt.

K. Aso (1) extrahierte das gleiche Blattmaterial wie in Tabelle 54 nacheinander mit kochendem Wasser, dann mit kalter 5proz. Essigsäure und zuletzt mit 5proz. Salzsäure. Durch diese Behandlung wird wie das Calcium so auch das Magnesium fast gänzlich herausgelöst. Die verschiedenen Fraktionen teilen sich wie folgt auf (Tabelle 55).

Tabelle 55.

	In 1 kg Trockensubstanz					
	Wäßriger Auszug		Essigsaurer Auszug		Salzsaurer Auszug	
	Mg g	In Proz. des Gesamt- Mg	Mg g	In Proz. des Gesamt- Mg	Mg g	In Proz. des Gesamt- Mg
Klee vor der Blüte . . . . .	2,96	75,2	0,98	24,9	Spur	—
Kartoffelkraut vor der Blüte .	9,75	67,8	3,32	23,1	1,31	9,1
Gerstenpflanze vor der Blüte .	1,85	76,6	0,57	23,6	Spur	—
Buchweizenkraut nach der Blüte	6,33	71,6	2,52	28,5	„	—

Daß fast  $\frac{3}{4}$  des Magnesiums wasserlöslich sind, dürfte gleichfalls auf die Mg-Abspaltung aus dem Chlorophyll durch die vorhandenen Pflanzensäuren beruhen. Diesem Umstande dürfte es auch zuzuschreiben sein, daß, wie ein Vergleich mit Tabelle 54 ergibt, aus Kartoffeln und Buchweizen weit mehr Magnesium als Calcium an das Wasser abgegeben wird. Die relativ größere Wasserlöslichkeit des Magnesiums bestätigte auch R. RISSMANN für Weizen. Umgekehrt ist es der schlechten Alkohollöslichkeit der pflanzlichen Calciumverbindungen zuzuschreiben, wenn J. SESSL (4) mit Alkohol mehr Mg als Ca herauslöste (s. auch G. ANDRÉ [15]). Etiolierte Blätter geben nach R. RISSMANN mehr Mg an das Wasser ab als grüne, was auf eine Magnesiumreserve im etiolierten Blatt hindeutet. Umgekehrt ging bei Behandlung der Blätter mit organischen Lösungsmitteln aus Lichtblättern stets mehr Magnesium in Lösung als aus den etiolierten. Der wasserlösliche Magnesiumüberschuß etiolierter Blätter entspricht absolut ungefähr dem Minus an aceton- oder ätherlöslichen Magnesium solcher Blätter. Ihr Gehalt an organisch gebundenem Magnesium ist jedoch größer, als dem geringen Gehalt an dem Mg-haltigen Protochlorophyll (K. NOACK und W. KIESLING) entspricht, so daß noch andere organische Magnesiumverbindungen (ungefärbte Vorstufen des Chlorophylls?) anzunehmen sind. H. EULER (2) und Mitarbeiter geben für die chlorophylldefekten Teile buntblättriger Pelargoniumsippen mehr Gesamtmagnesium als für die chlorophyllnormalen an. Im Gegensatz zum Verhalten etiolierter Pflanzen gibt Pilzmycel (*Aspergillus niger*) an organische Lösungsmittel kein Magnesium ab (A. RIPPEL und G. BEHR).

In der salzsäurelöslichen Fraktion dürfte das an Oxalsäure gebundene Magnesium enthalten sein, das seiner Menge nach dem Calciumoxalat gegenüber stark zurücktritt. Nach N. A. MONTEVERDE kommt oxalsaures Magnesium in Form von Sphäriten in den Epidermis- und Mesophyllzellen trockener Blätter zahl-

reicher Paniceen, in *Setaria viridis* u. a. auch in frischen Blättern vor, nach W. PLAHL in trockenen Pfefferfrüchten. Von dem in Kalkablagerungen gewisser Algen enthaltenen Magnesiumcarbonat, dem in den Pektinstoffen und im Phytin neben Calcium enthaltenen Magnesium war bereits die Rede. Viel Magnesium fand H. MOLISCH ([13] S. 49) in verschiedenen Milchsäften (*Ficus elastica*, *Euphorbia mamillaris* u. a.), das sich beim Eindunsten sphärokrystallinisch ausscheidet. In Zuckerrohrstämmen kann durch Alkohol Magnesiumphosphat in Sphäriten zur Ausscheidung gebracht werden (A. HANSEN). A. F. W. SCHIMPER (1890, S. 227) konnte mikrochemisch meist viel Magnesium in meristematischen Geweben und in Siebröhrensäften nachweisen.

Das aufgezählte Vorkommen, vor allem die Beteiligung des Magnesiums am konstitutionellen Aufbau des Chlorophyllmoleküls, machen die Unentbehrlichkeit dieses Metalles für die grüne Pflanze verständlich. R. WILLSTÄTTER und A. STOLL selbst glauben, daß das im Chlorophyll organisch gebundene Magnesium bei der CO<sub>2</sub>-Assimilation wesentlich nach Art der GRIGNARDSchen Synthesen beteiligt ist, während O. WARBURG in der farbenvertiefenden Wirkung des Magnesiums (Phaeophytin → Chlorophyll) seine Bedeutung erblickt (s. auch H. SCHMALFUSS). Von historischem Interesse ist, daß schon R. v. RAUMER aus der durch Magnesiummangel gehemmten Chlorophyllausbildung in Bohnenpflanzen geschlossen hat, daß Magnesium am Aufbau des Chlorophylls beteiligt ist. Die durch Magnesiumarmut des Nährsubstrates hervorgerufene Chlorose beschäftigte MAMELI, F. MAZÉ (2), W. W. GARNER (Tabak), JONES (Mais) u. a. Die streifig chlorotischen Maisblätter enthielten nach JONES nur etwa ein Drittel der Mg-Menge normal gefärbter, beim Tabak treten die Mg-Mangel-Symptome nach W. W. GARNER dann auf, wenn der Mg-Gehalt des Blattes unter 0,25% sinkt. Demgemäß mehren sich in letzter Zeit die Befunde, daß durch Magnesiumzufuhr Chlorophyllgehalt und Ertrag gesteigert werden können (Zitate bei M. ZEHENTNER, ferner SALZEWA). — Nach S. SAMKOW unterbleibt die Farbstoffbildung bei *Bacterium prodigiosum*, wenn Magnesium fehlt (s. auch A. KOSSOWICZ). Ebenso bildet *Penicillium purpurogenum* das rote Pigment nur bei Anwesenheit von Magnesium aus (W. BRENNER). S. KOSTYTSCHEW ([1] S. 273) erwägt die Möglichkeit, daß auch in chlorophyllfreien Pflanzen komplexe Magnesiumverbindungen vorhanden sein könnten.

Nach H. S. REED bleibt die Ölbildung in den Chromatophoren von *Vaucleria* infolge Fehlens von Magnesium aus. Samen mit fettreichem Nährgewebe weisen in der Asche einen höheren Magnesiumgehalt auf (Phytin?), worauf S. POSTERNAK (1) hinwies. E. CANALS (3) fand bei mediterranen Hygrophyten und Succulenten, daß der Magnesiumgehalt ihrer Asche größer ist als der nicht succulenter Xerophyten. R. RISSMANN bestätigte den hohen Magnesiumgehalt der Succulenten, deren Wassergewebe besonders reich daran ist, im Gegensatz zur Magnesiumarmut xerophytischer Pflanzen. Diese Befunde im Verein mit Angaben J. SCHRÖDERS (3), daß mit der Wasserzunahme des äußeren Holzkörpers der Fichte im Frühjahr das Magnesium namhaft zunimmt, und von K. FRITSCH, daß wasserreiche Pilze auch einen hohen Magnesiumgehalt haben, lassen R. RISSMANN vermuten, daß der Magnesiumgehalt mit der Wasserführung im Zusammenhange steht. E. CANALS (1) denkt hinwiederum an Beziehungen des Magnesiums zur Saccharase, deren Wirksamkeit von ihrem Mg-Gehalt abhängen soll.

Hinsichtlich der Dolomit- und Magnesiapflanzen, der Bittersalz- und Serpentinpflanzen sei auf O. VON LINSTOW (S. 48) verwiesen.

#### e) Beryllium.

Beryllium wurde in geringer Menge in der Asche von Pflanzen gefunden, die auf Beryll- und Turmalinböden der Insel Elba wuchsen (F. CZAPEK II, S. 491).

### 3. Kupfer, Silber und Gold.

Alle diese Metalle der ersten Gruppe konnten gelegentlich in Pflanzenaschen nachgewiesen werden, am häufigsten und in relativ größeren Mengen das Kupfer, das eine fast schon an das Mangan erinnernde Verbreitung hat. Über ihre etwaige Rolle im Pflanzenkörper ist fast gar nichts bekannt.

Das Kupfer kommt im Tierreich als Bestandteil gewisser Farbstoffe vor, im Haemocyanin, dem Blutfarbstoff der Mollusken, oder im Turacin in farbigen Flügelfedern. Bei niederen Pflanzen, und zwar bei dem bekannten Schimmelpilz *Aspergillus niger*, fand H. BORTELS (2) gleichfalls eine Beziehung des Kupfers zur Farbstoffausbildung. Bei gänzlicher Ausschaltung dieses Elementes unterblieb das Auftreten des schwarzen Huminfarbstoffes in den Conidien dieses Pilzes. Hingegen erscheint das Kupfer für die Bildung des roten Farbstoffes von *Bacillus prodigiosus* nicht notwendig zu sein. O. METZ bestätigte die Lebenswichtigkeit des Kupfers für verschiedene Pilze, bei *Aspergillus* beeinflußt es weniger die Sporenfarbe als die Sporenzahl. Nach L. K. WOLFF und EMMERIE benötigt *Aspergillus* folgende Mindestmengen an Kupfer: für das Wachstum 0,2  $\gamma$ , für die Sporenbildung 0,3  $\gamma$  und für die Ausbildung des schwarzen Sporenfarbstoffes 25  $\gamma$  Cu auf 250 cm<sup>3</sup> Nährlösung.

Möglicherweise ist das Kupfer auch für die höheren Pflanzen nicht ohne Bedeutung. Sehr auffällig ist jedenfalls die von J. HUDIG und C. MEYER entdeckte Heilung der sog. „Urbarmachungskrankheit“, die bei verschiedenen Kulturpflanzen gern auf humusreichen Böden auftritt, durch Kupfersulfat. Die Pflanze vermag in den Boden eingebrachte Kupferverbindungen durch die Wurzeln aufzunehmen (C. F. COOK [2]). A. QUARTEROLI hält das Kupfer für einen normalen Bestandteil und ein unentbehrliches Element im Leben der Pflanzen. Es soll nach Art einer Oxydase wirken. In ähnlicher Weise sprachen sich F. FLEURENT und LÉVI aus.

Als Metallionen entfalten alle drei Elemente schon in niedrigen Konzentrationen Giftwirkungen auf Pflanzen (F. CZAPEK I, S. 184ff.). Bei ihrer Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen dürften sie nach ihrer Aufnahme in der Pflanze rasch organisch gebunden werden (Kupfer-Eiweiß-Verbindungen).

Da das Kupfer ein weitverbreiteter, wenn auch meist nur in geringer Menge auftretender Bestandteil von Acker- und Gartenböden ist (V. VEDRÖDY, K. B. LEHMANN, A. TSCHIRCH), ist das Vorkommen von Kupfer in Pflanzenaschen nicht selten und fiel schon frühzeitig auf (W. MEISSNER, PHILLIPS, DUFLOS und SARZEAU).

E. FLEURENT und L. LÉVI fanden in 1 kg Trockensubstanz von

	Cu mg		Cu mg
Runkelrübe, Blätter . . . . .	13,6	Carotten . . . . .	8,0
Runkelrübe, Wurzel . . . . .	4,0	Mais . . . . .	7,4
Weißer Bohnen . . . . .	10,5	Erbsen . . . . .	7,0
Kohl . . . . .	8,3	Kartoffeln . . . . .	6,0
Roggen . . . . .	8,2	Gerste . . . . .	5,8

GUÉRITHAULT fand in Nahrungsmitteln 1,1—17,1 mg Cu pro 1 kg Frischgewicht, besonders viel im Getreide (s. R. BERG [1]). Weitere Angaben sind bei F. CZAPEK (II, S. 504) und O. VON LINSTOW (S. 56) zusammengestellt. Auf kupferhaltigem Boden (pro 1 kg 2,71—3,94 g Kupfer) fand K. B. LEHMANN in 1 kg Trockensubstanz:

	Cu mg		Cu mg
Thymus Serpyllum . . . . .	187,5—223	Viola hirta:	
Taraxacum officinale . . . . .	320	Blätter . . . . .	160,7
Galium Mollugo:		Wurzelstock mit Wurzel . . . . .	327,3
Stengel mit Blättern . . . . .	83,3	Stengel . . . . .	560
Wurzeln . . . . .	200	Festuca ovina . . . . .	395



Der Cu-Gehalt der von W. G. BATEMANN und L. S. WELLS untersuchten Pflanzen auf Kupferböden bewegte sich zwischen 46—6210 mg Cu in 1 kg Trockensubstanz. Besonders kupferreich erwies sich die Rinde.

L. MAQUENNE und E. DEMOUSSY (2) fanden Kupfer in allen lebenden Organen der Pflanzen, besonders in den stark wachsenden und in reifenden Samen. Eine Anreicherung in transpirierenden Pflanzenteilen konnten sie nicht beobachten. G. B. FRANKFORTER will in den Gewebeelementen der jüngsten Jahresringe von *Quercus macrocarpa* fein verteiltes metallisches Kupfer gesehen haben.

Geologen berichten von dem Vorkommen kleiner Mengen Silber und Gold in Pflanzen im Zusammenhang mit Lagerstätten (R. BECK, E. LUNGWITZ, zitiert nach O. VON LINSTOW). Die Behauptung, daß manche Pflanzen geradezu Indikatoren für das Vorhandensein von Erzlagerstätten sein sollen, bedarf wohl einer Nachprüfung (F. M. BAILEY, McDOUGAL). Den Goldgehalt der Gewässer untersuchte F. HABER. In Meerespflanzen konnte E. CORNEC spektroskopisch Kupfer und Silber, nicht aber Gold nachweisen.

#### 4. Zink, Cadmium, Quecksilber.

Unter den Metallen der zweiten Gruppe ragt nur noch das Zink durch die Häufigkeit seiner Auffindung in Pflanzenaschen als auch durch die relativ hohe Konzentration, die es in den Pflanzen erreicht, hervor. Dazu kommt, daß in den letzten Jahren für eine Reihe von Mikroorganismen der Nachweis seiner Unentbehrlichkeit erbracht wurde, die schon von J. RAULIN und M. JAVILLIER (1) angenommen worden war. H. BORTELS (2) lieferte den experimentellen Beweis hierfür an *Aspergillus niger*. Wenn es ihm gelang, die Pilzernte durch Zinkzusatz auf das 50fache jener zu steigern, die durch Filtration über Kohle zinkarm gemachte Lösungen ergeben, so darf wohl von der Lebensnotwendigkeit dieses Elementes im üblichen Sinne gesprochen werden. Immerhin ist es schwer, diese Wirkungen des Zinks von den begrifflich allerdings sehr unbestimmten Reizwirkungen, als welche die schon seit langem bekannten günstigen Einflüsse des Zinks auf die Pilzernte früher angesehen wurden (Literatur bei H. BORTELS [2]) oder von den antagonistischen Ionenwirkungen streng abzugrenzen (J. BUROMSKY, A. NIETHAMMER [1], G. HAGER und STOLLENBERG). Zinkzusatz bewirkte bei *Aspergillus niger* eine ökonomischere Verwertung des Zuckers und Stickstoffes (M. JAVILLIER [1], H. BORTELS [2]). Die Ergebnisse H. BORTELS wurden von M. ROBERG und O. METZ bestätigt. O. LUDWIG fand die gleichen Beziehungen für den Pilz *Ascochyta pisi*. *Bacillus prodigiosus* vermag ohne Zink nicht den roten Farbstoff auszubilden und auch die Hefe wird in Wachstum und Gärung durch Zink sehr gefördert (H. BORTELS [2], ebenso das Champignonmycel (FR. BACHMANN). Die Kalkfeindlichkeit der Pilze erklärt H. BORTELS (1) mit ihrem Unvermögen, den Bedarf an Schwermetallen, vor allem an Zink in einem alkalischen Medium zu decken.

Die Bedeutung des häufigen Vorkommens von Zink in höheren Pflanzen ist hingegen gänzlich ungeklärt. Wiederholt wurde seine große Giftigkeit festgestellt (M. GRAČANIN und die dort zitierte Literatur, W. MEVIUS [2]), bisweilen auch eine fördernde Wirkung angegeben (H. LUNDEGÅRDH). A. L. SOMMER (2) sieht im Zink ein auch für höhere Pflanzen lebenswichtiges Element. M. JAVILLIER (1) ist geneigt, im Zink, das er in allen Organen der Phanerogamen, in Coniferen relativ reichlich vorfindet, einen Biokatalysator auch für höhere Pflanzen zu erblicken. Besonders viel Zink führen die Pflanzen der Galmesböden. Den bei F. CZAPEK (II, S. 505) und O. VON LINSTOW (S. 53) angeführten Gehaltzahlen sei noch hinzugefügt: O. SPENGLER gibt 2 mg Zink im Kilogramm Zuckerrübe an, M. JAVILLIER und S. IMAS stellen eine Anhäufung des Zinks im Embryo des Weizenkornes fest, der, obwohl er nur 1,43 % des Korngewichtes ausmacht, 15 % der gesamten Zinkmenge des Kornes enthält. R. BERG (1) findet in Nahrungsmitteln sogar mehr Zink als Mangan, in Spinat und grünen Bohnen bis über 20 mg in 100 g Substanz.

A. STOCK und W. ZIMMERMANN stellten den Übergang von Quecksilber aus Trockenbeizmitteln in die wachsende Pflanze und in die Ernte in nachweisbaren Mengen fest. Sonst ist das Quecksilber und Cadmium nur toxikologisch untersucht worden (F. CZAPEK I, S. 181, 187, 823), abgesehen von einer bei GORUP-BESANEZ (2) vorkommenden Angabe.

### 5. Erdmetalle und die übrigen Elemente der 3. Gruppe (Bor, Aluminium, Thallium, Scandium).

Aus der dritten Gruppe der Elemente ist in den letzten Jahren das Bor vornehmlich durch englische Forscher (R. WARINGTON, W. E. BRENCHLEY, E. T. MASKELL und K. WARINGTON), das Aluminium durch J. STOKLASA (8) in den Vordergrund des Interesses gerückt.

#### a) Bor.

Das Vorkommen von Bor in Pflanzenaschen ist schon seit langem bekannt (Literatur bei F. CZAPEK II, S. 517). Es stammt vornehmlich aus dem Boden (Turmalin), zum Teil auch aus künstlichen Düngemitteln (Chilesalpeter, Kainit, Guano u. a.). Auf den Borgehalt der Irrigationswässer Südkaliforniens ist der zum Teil recht ansehnliche Borgehalt der dortigen Orangenfrüchte zurückzuführen (C. S. SCOFIELD und L. V. WILCOX). In Versuchen war die hohe Giftigkeit der Borsäure und ihrer Salze festgestellt worden (neuestens wieder G. H. COLLINGS für die Sojabohne), doch finden sich auch Angaben über Stimulationswirkungen des Bors (H. AGULHON, S. CUSUMANO). F. C. COOK (1) verwies auf die ungleiche Aufnahme des Bors unter den Kulturpflanzen. Bei Leguminosen und Succulenten ist sie verhältnismäßig hoch gegenüber Weizen und Hafer. Bor kommt besonders in den oberirdischen Pflanzenteilen vor, nicht in den Wurzeln. Nur die Kartoffel enthielt viel in den Wurzeln und Knollen, wenig in den Blättern, und in Tomatenfrüchten war das aufgenommene Bor nur spurenweise nachweisbar.

Schon P. MAZÉ (3) behauptete die Unentbehrlichkeit des Bors für Mais, die allerdings bis heute nicht nachgeprüft wurde. Hingegen erwies sich das Bor, in Form der Borsäure verabreicht, als unentbehrlich für einige Leguminosen und Solanaceen. Nach allem stellen die Pflanzen sehr verschiedene Ansprüche an die notwendigen Bormengen. Zunächst stellte R. WARINGTON für *Vicia Faba* in Wasserkulturen fest, daß eine möglichst weitgehende Entfernung des Bors aus der Nährlösung Schädigungen (Abfallen der Blütenknospen, Verkümmern der Wurzeln, Absterben der meristematischen Gewebe) zur Folge hat, die durch einen Zusatz von Bor (1 : 2,500 000) vermieden werden können. W. E. BRENCHLEY und R. WARINGTON unterschieden dann auf Grund sehr sorgfältiger Versuche die schon lange bekannte Reizwirkung des Bors von seiner Funktion als lebensnotwendiges Element, in der es durch keines der geprüften 52 Elemente ersetzt werden kann, auch nicht durch Mangan. Umgekehrt vermochte das Bor ebenfalls keines der lebenswichtigen Elemente zu ersetzen, doch zeigten sich gewisse Beziehungen zur Aufnahme und Verwertung des Calciums. Die Unentbehrlichkeit des Bors wurde noch für Sojabohne, Feuerbohne, einige Kleearten und die Melone erwiesen. Hingegen konnten Erbsen, Gerste und die Crucifere *Iberis umbellata* ohne Borzusatz ihre normale Entwicklung vollenden, vielleicht, daß sie von vornherein genügende Mengen Bor in ihren Samen enthielten. Möglich, daß sich mit einem Borgehalt des Samens auch die im Gegensatz hierzu stehenden Angaben G. H. COLLINGS über die Entbehrlichkeit und sogar Schädlichkeit des Bors für die Sojabohne erklären lassen. Bestätigt wurden die Befunde der Engländer durch s' JAKOB, ferner für *Esparsette* durch W. MEVIUS (2). Nach W. E. BRENCHLEY und THORNTON degenerieren die Wurzelknöllchen von *Vicia Faba* infolge Bormangels, die sie durchziehenden Tracheidenstränge werden nicht ausgebildet. Außer Leguminosen scheinen auch Solanaceen das Bor zu benötigen (Tomate [E. S. JOHNSTON und DORE], Kartoffel [E. S. JOHNSTON], Tabak [McMURTREY]). Bei der Tomate und beim Tabak führt Bormangel zu einem Absterben der Terminalknospe, auch scheint die Pflanze die Fähigkeit zum Abtransport des Zuckers aus den Blättern vielleicht als Folge der Beschädigung der Leitbahnen einzubüßen.

Nach A. R. C. HAAS (2) sind Spuren von Bor auch für die gute Entwicklung von Citrusarten unabkömmlich.

#### b) Aluminium.

Dieses Element ist in Pflanzenaschen außerordentlich viel verbreitet (Literatur bei F. CZAPEK II, S. 502 und O. v. LINSTOW S. 63 und S. 71). Es haben dies auch die mikrochemischen Befunde E. KRATZMANN'S (1) und die jüngsten Untersuchungen von O. B. WINTER und O. D. BURD gezeigt, in denen auf eine möglichst sorgfältige Reinigung der Pflanzen Rücksicht genommen wurde. Auf diese wichtige Vorbereitung der Pflanzen zur Analyse ist nicht immer geachtet worden. Mutmaßlich erklären sich mit dieser Außerachtlassung anhaftender Verunreinigungen z. T. die vielzitierten alten Angaben über hohe Tonerdeanteile in den Aschen gewisser Flechten und Lycopodiumarten (zitiert bei E. WOLFF [1] I, S. 135 und 136). Bezeichnenderweise hat A. H. CHURCH in der Asche des epiphytisch lebenden Lycopodium phlegmaria nur 0,45% Tonerde gefunden (siehe auch SOLMS-LAUBACH). Auffallend große Aluminiumhäufungen werden von gewissen Bäumen mitgeteilt. So besteht nach RADLKOFER (2) die Blattsche von Symplocos fast zur Hälfte aus Tonerde, und in den Palisadenzellen und im Rindenparenchym der Zweige finden sich feuerbeständige Inhaufkörper, die nach allem eine Tonerdeverbindung vorstellen sollen (C. WEHNERT, E. KRATZMANN [1], HALLIER, F. W. NEGER). Ja die Proteaceae Orites excelsa soll in der Stammasche bis zu 80% Tonerde enthalten, die als basisch-berneinsteinsaures Aluminium in der Pflanze vorliegt, während die ihr nahestehenden Grevillearten keine großen Aluminiummengen führen. Diese merkwürdigen Anreicherungen sollten zum Gegenstande eingehenderer Untersuchungen gemacht werden. Bei der großen Kolloidaktivität des Aluminiumions (J. SZÜCS) ist zu erwarten, daß nur verhältnismäßig kleine Mengen dieses Elementes in die Pflanze eindringen. In der Tat enthalten die meisten Pflanzenaschen nur wenig Tonerde, ja MCCOLLUM gelang nicht einmal der spektroskopische Nachweis des Aluminiums in Kartoffeln, Rüben, Baumwollsamens, Weizenkeimlingen u. a., doch wird das Fehlen des Aluminiums in biologischen Objekten von L. KAHLBERG und J. O. CLORS wieder bestritten. Nach J. STOKLASA (8) führen Xerophyten weniger Aluminium als Hydrophyten und Hygrophyte. In seinen Arbeiten, wie auch bei E. KRATZMANN (1), finden sich Angaben über die Verteilung des Aluminiums im Pflanzkörper. So pflegen die Wurzeln und die unterirdischen Organe meist mehr Tonerde zu liefern als die oberirdischen Teile, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeit, die anhaftenden Bodenpartikelchen zu entfernen, und wegen der schweren Beweglichkeit des Aluminiums (MCLEAN). Über den Aluminiumgehalt von Samen finden sich Angaben bei H. YOSHIDA. J. STOKLASA (8) hält die Existenz von organischen Aluminiumverbindungen in der Pflanze und seine Bindung an Cellulose und Nucleoproteide für wahrscheinlich. Er ist geneigt, diesem Elemente eine wichtige und vielseitige Rolle bei der Stoffaufnahme (Antagonismus des Al zu Fe und Mn) und im Stoffwechsel zuzuschreiben. In neuerer Zeit kehrt die schon 1916 von P. MAZÉ (2) für Mais ausgesprochene Behauptung von der Notwendigkeit des Aluminiums wieder: A. L. SOMMER für Hirse, A. R. C. HAAS und H. S. REED (1) für Orange. Aluminiumsalze können Pflanzenzellen entzähnen (M. FLURI). Von Aluminiumsalzen werden teils Gift-, teils Stimulationswirkungen bei verschiedener Resistenz der Pflanzen berichtet (Literatur bei J. STOKLASA [8], Y. YOSHU). W. MEVIUS (2) fand Onobrychis gegen Aluminiumsalze sehr empfindlich, die Wurzeln von Pinus Pinaster ertrugen dank ihrer Fähigkeit zur Metakutinisierung ihrer Wurzelspitzen noch eine Al-Konzentration von 1 : 250000. Neuerdings teilt F. BRAMBRING die Auffassung J. LINES und H. BOHLMANN'S, daß die Giftigkeit von Aluminiumsalzlösungen in ihrer hohen Wasserstoffionenkonzentration begründet sei.

## c. Thallium, Scandium, Yttrium, Lanthan.

Gelegentlich ist in Pflanzenaschen *Thallium* nachgewiesen worden (BÖTTGER, W. KNOP [2], R. BERG [1]), ferner *Scandium* (O. v. LIPPMANN [3]). EVANS ließ Hyazinthen Bicarbonate des *Yttriums*, *Lanthans* und das zu den seltenen Erden zählende *Cer* (4. Gruppe) aufnehmen. Während Yttrium wirkungslos war, soll Lanthan wie auch Cer die Zellteilung und Wurzelentwicklung gefördert haben.

## 6. Zinn und Blei (Thorium). Vanadium. Chromgruppe.

In diesem Abschnitt seien die in Pflanzenaschen seltener nachgewiesenen Metalle der 4., 5. und 6. Gruppe vereinigt, während die mehr oder weniger ausgesprochenen Metalloide dieser Gruppen weiter unten behandelt werden sollen.

*Zinn* wurde von FORCHHAMMER in einigen Holzarten und im Torf nachgewiesen, und es ist anzunehmen, daß es in Pflanzen der Zinnerzhalden (O. v. LINSTOW, S. 64) nicht selten anzutreffen ist.

*Blei* kann gleichfalls und in nicht gerade kleinen Mengen in Pflanzen bleihaltiger Böden angetroffen werden. Nach G. HATTENSAUR betrug der Bleianteil in der Gesamtasche von *Molinia altissima* aus Raibl (Kärnten) 2,041 %, nach O. EMMERLING und R. KOLKWITZ in der Asche von Gräsern aus dem Innerstetal (Oberharz) 3,56 %, *Armeria Halleri* aus dieser Gegend enthielt sogar 1,6 g Pb in 1 kg der lufttrockenen Substanz. In kleinen, eben noch nachweisbaren Mengen fand R. BERG (1) Blei in verschiedenen Nahrungsmitteln, nur in Roggen, Weizen und Hafer soll es sich bis zu 10 mg Pb pro 1 kg Substanz anhäufen. Ferner ist Blei in der Fruchthülle und den Samen von *Randia dumetorum* nachgewiesen (VOGTHERR). Die Aufnahme von Blei durch die Wurzel studierten F. NOBBE, A. BÄSSLER, W. KNOP (2), in jüngster Zeit S. PRÁT (2) und F. S. HAMMET. Der zuletzt Genannte stellte fest, daß das Blei vornehmlich in der Teilungszone der Wurzel fixiert wird, wo es die Kernteilungen hemmt. Auch G. von HÉVESY untersuchte die Bleiaufnahme durch die Pferdebohnenwurzel aus einer Nährlösung, und zwar mit der Methode der radioaktiven Indicatoren (durch das Radioelement ThB indiziertes Bleinitrat). Nur aus konzentrierteren Lösungen dringt das Blei bis in die Blätter vor, das meiste wird schon in der Wurzel festgelegt. Die von der Wurzel aufgenommenen indizierten Bleiatome können durch die Bleiatome einer konzentrierteren inaktiven Bleinitratlösung wieder nach außen verdrängt werden.

*Thorium* konnte von E. BURSKER und Mitarbeitern in Pflanzen anfänglich nicht aufgefunden werden. In ihrer letzten Veröffentlichung aber geben sie den Thoriumgehalt von Pflanzenaschen mit  $0,18-3,6 \cdot 10^{-3} \%$ , von lebenden Pflanzen mit  $0,4-19,02 \cdot 10^{-5} \%$  (RUPPIA) an. Auch der Thoriumgehalt des Meerwassers beträgt im Durchschnitt  $10^{-5}$  g in 100 cm<sup>3</sup>.

*Vanadium*, *Molybdän* und *Chrom* gab E. DEMARÇAY für die Asche einiger Holzarten, A. B. GRIFFITHS für Eiche und Ratanhia an. Vanadium fand O. VON LIPPMANN (2) in der Schlempekohle der Rübenzuckerfabrikation.

Das radioaktive Element URAN wurde in jüngster Zeit zum Gegenstand biologischen Studiums durch J. STOKLASA und J. PĚNKAVA (2) gemacht. Sie geben fördernde Wirkungen kleiner Uranmengen an, die sich bis in die vierte Generation erstrecken. Urandüngung soll auch die Widerstandsfähigkeit der Pflanzen gegen parasitische Pilze erhöhen.

## 7. Mangan und die Eisengruppe.

Von diesen Metallen der 7. und 8. Gruppe ist vor allem das Vorkommen des Eisens und Mangans in den Pflanzenaschen seit alters her bekannt, desgleichen die Unentbehrlichkeit des Eisens. Aber erst in den letzten Jahren wurde die Erkenntnis angebahnt, daß auch das Mangan nach allem ein lebensnotwendiger Bestandteil der Pflanzen ist.

Im allgemeinen halten sich die Anteile dieser Mineralstoffe an der Gesamtasche in niedrigen Grenzen. Gelegentlich kommen aber größere Anhäufungen von Eisen und Mangan in den Aschen vor, und zwar dort, wo die Pflanzen die Fähigkeit haben, Hydroxyde des Eisens und Mangans in oder auf der Membran niederzuschlagen. Besonders Wasserpflanzen, niedere und höhere, lagern Eisenoxydhydrat gern und reichlich in die Zellmembranen und Gallerten ein (H. MOLISCH [8]; betreffs Algen vgl. auch E. E. USPENSKI [1, 2], J. GICKLHORN, K. HÖFLER), über Eisenorganismen (N. CHOLODNY [1] und L. G. M. BAAS BECKING). S. PEKLO gibt Manganspeicherung für eine Meeresdiatomee, O. ADLER für die Stiele von Antho-

Tabelle 56. (Nach E. WOLFF [1] I und II.)

	In 1 kg Trocken- substanz			In 1 kg Trocken- substanz	
	Fe g	Mn g		Fe g	Mn g
<i>Sprosse.</i>			<i>Blätter.</i>		
Festuca elatior . . . . .	3,16	0,75	Kiefernadeln, 1 jährig . .	0,72	0,965
Carex remota . . . . .	0,68	0,49	„ 2 „ . . . . .	1,38	0,803
Eriophorum vaginatum . . .	0,24	0,78	„ 3 „ . . . . .	1,10	1,063
Pastinaca sativa . . . . .	0,72	0,325	„ 4 „ . . . . .	1,18	1,915
Apium graveolens . . . . .	1,09	1,48	Birkenblätter, 30. April . .	0,193	4,241
Linum usitatissimum . . a)	0,28	0,19	„ 14. Sept. . . . .	0,361	6,428
„ „ . . . . . b)	0,85	0,67	„ im Herbst a)	0,281	1,71
Erica vulgaris . . . . .	0,37	0,627	„ „ „ b)	0,645	1,27
Equisetum arvense . . . . .	0,94	0,029	Vogelkirsche, 28.—29. April	0,518	2,399
Equisetum Telmateja . . . .	2,66	0,27	„ 3. Juli . . . . .	0,659	2,855
			„ 7. September . . . . .	0,523	2,329
			„ 2. Oktober . . . . .	0,603	6,676
<i>Holz und Rinde:</i>			Rotbuchenblätter . . . . a)	0,375	0,50
Kiefer, Holz . . . . .	0,026	0,183	„ „ . . . . . b)	0,316	3,42
Fichte (172jährig), Holz . .	0,077	0,002	Eichenblätter . . . . .	0,289	1,66
Tanne, Holz . . . . .	0,008	0,032	Ilex aquifol., Blätter . . .	0,183	0,288
Birke, Holz . . . . .	0,182	0,134	Rettigblätter . . . . .	7,62	5,86
Birkenstamm, Holz . . . . .	0,016	0,254	<i>Samen und Früchte.</i>		
Rotbuche, Holz . . . . .	0,026	0,084	Taumelloch . . . . .	0,26	0,73
Maulbeerbaum, Holz . . . . .	0,056	0,145	Leinsamen . . . . .	0,37	0,225
Prunus Mahaleb, Holz . . . .	0,056	0,091	Zuckerrübensamen . . . . .	0,24	0,22
Fichte (172jährig), Rinde . .	0,293	0,073	Hopfenzapfen . . . . .	1,66	1,70
Birkenstamm, Rinde . . . . .	0,077	1,006	Bucheln, Schale . . . . .	0,10	0,97
Eichenrinde . . . . .	0,091	0,575	„ Kern . . . . .	0,25	1,98
<i>Wurzel.</i>			Edelkastanie, Kern . . . . .	0,023	0,029
Zuckerrübe . . . . .	0,41	0,026	„ Schale . . . . .	0,102	0,169

physa vegetans an. Auch manche Flechten (besonders Lecideaarten) auf Urgestein bedecken sich mit Körnchen von Eisenoxydverbindungen, die der Oberfläche der Hyphen so dicht anhaften, daß die Flechte rostbraun gefärbt erscheint. Über eisenspeichernde Hyphomyceten ist bei R. LIESKE nachzulesen. Bekannt ist die starke Einlagerung von Eisen in den Gallertscheiden der Eisenbakterien (H. MOLISCH [9], N. CHOLODNY [2]), das durch Mangan ersetzt werden kann, wenn man diesen Bakterien statt Eisen Mangan darbietet (vgl. auch D. D. JACKSON). Auch höhere Wasserpflanzen speichern in analoger Weise wie das Eisen Manganhydroxyde, wenn man sie in Mangansalzlösungen am Lichte hält (H. MOLISCH [10, 11], PERUŠEK, E. KÜSTER). E. E. USPENSKI fand in der Natur die von H. MOLISCH (10) beschriebenen Manganablagerungen auf Elodea. Ein einzigartiges Vorkommen ist die ungewöhnlich hohe Eisen- und Mangananhäufung in Trapa natans, besonders in den gerbstoffreichen Fruchtschalen der Wassernuß, die nach GORUP-BESANEZ (1)<sup>1</sup> auf 1 kg Trockensubstanz umgerechnet enthalten:

	Fe g	Mn g
Trapa natans, Pflanze im Mai . . .	52,93	13,92
„ „ „ „ Juni . . . . .	22,40	14,50
Fruchtschalen „ „ Vorjahre . . . .	37,18	5,38

In Tabelle 56 sind die Gehalte verschiedener Pflanzen und Pflanzenorgane an Eisen und Mangan aus den bei E. v. WOLFF (1) enthaltenen Angaben berechnet worden. Da das Atomgewicht dieser beiden Metalle nur wenig verschieden ist

<sup>1</sup> Vgl. auch THOMS.

(Fe — 55,84, Mn — 54,93), gibt das Verhältnis der in der Einheit der Pflanzensubstanz enthaltenen Gewichtsmengen Eisen und Mangan auch ungefähr das Verhältnis der Grammatome an. Der Mn-Gehalt ist in den herangezogenen Beispielen meist größer als der Fe-Gehalt, doch kann sich dieses Verhältnis auch umkehren. Nach MCHARGUE (6) enthalten Körner des Hafers, Weizens und anderer Gräser etwa gleiche Mengen Eisen und Mangan, während Leguminosensamen viel weniger Mangan führen. Angesichts der großen Schwankungen der Gehaltszahlen kann man sich allerdings nicht des Eindrucks erwehren, daß das Fe/Mn-Verhältnis ähnlich wie etwa das K/Na-Verhältnis — ein mehr oder weniger zufälliges ist.

Die beiden Elemente sind als ähnlich wirkende Katalysatoren der Sauerstoffübertragung (neben dem Kupfer, s. A. QUARTAROLI) wohl bekannt (Literatur bei W. BIEDERMANN und C. JERNAKOFF), trotzdem kann die Rolle des Eisens bei der Ernährung und Chlorophyllbildung der höheren Pflanze nicht vom Mangan oder einem anderen verwandten Element übernommen werden (Literatur bei F. CZAPEK II, S. 500). Ja das Mangan wirkt der Eisenfunktion bei der Chlorophyllbildung in der Pflanze entgegen, so daß Chlorose eintreten kann (TOTTINGHAM und BECK, A. PUGLIESE, A. RIPPEL [6]). Bei der für gewisse Algen angegebenen Vertretbarkeit des Eisens durch zugesetztes Mangansalz (K. BORESCH [2], E. NOGA) könnte nach E. USPENSKI (1) auch ein In-Lösung-gehen niedergeschlagenen Eisens infolge der Acidität des hydrolytisch gespaltenen Mangansalzes in Frage kommen.

Gegenüber diesen Schwermetallen treten Nickel und Kobalt als Bestandteile der Pflanzenaschen ganz zurück, scheinen aber verbreiteter zu sein, als man früher angenommen hat.

#### a) Mangan.

Die fast allgemeine Verbreitung des Mangans in niederen und höheren Pflanzen wurde von P. PICHARD, J. GÖSSL, F. JADIN und A. ASTRUC (2), MCHARGUE (4), K. ASO (3), W. B. S. BISHOP u. a. nachgewiesen. J. GÖSSL vermißte es in *Cuscuta epilinum*, MCHARGUE (4) in der Eichel. Sonst aber findet es sich fast überall, allerdings in sehr wechselnden Mengen.

Nach J. GÖSSL speichern Sumpf- und Wasserpflanzen das Mangan reichlicher als Landpflanzen, auch sollen Nadelhölzer es leichter aufnehmen als Laubhölzer. Trotz des hohen Anteiles des Mangans in der Asche des Holzes und der Rinde von Nadelbäumen ist infolge der Aschenarmut dieser Organe der Gehalt der Trockensubstanz an diesem Element gering (Tabelle 56). W. B. S. BISHOP gibt für Eucalyptusarten einen Gehalt von 1 Teil Mn in 9000—1900000 Teilen Holz-trockensubstanz an. Hohe Mangangehalte können grüne Blätter erreichen (s. Tabelle 59). Nach J. SCHRÖDER (1) enthalten Tannennadeln als die manganreichsten Pflanzenorgane über 0,78 % Mn in der Trockensubstanz, doch nähern sich ihnen hierin auch manche Laubblätter, wie die Herbstblätter der Birke und Vogelkirsche, Tabelle 56. Angaben über den Mangangehalt verschiedener Gemüse finden sich bei H. W. PETERSON und C. W. LINDOW. Sie fanden keine Beziehungen zwischen diesem und der Varietät, dem Ertrag oder dem Erntezeitpunkt, nehmen aber eine solche zum Mangangehalt des Bodens an. Auch C. BODE und K. HEMBD fanden in derselben Kartoffelsorte auf einem brandenburgischen Felde 1,5mal soviel Mangan als auf einem braunschweigischen. C. BERTRAND und M. ROSENBLATT (2) geben für *Nicotiana rustica* und *Lilium lancifolium* höhere Mangangehalte der Blätter als der Stengel an, noch größere Manganmengen fanden sie in den Samen vor. Samen wurden wiederholt untersucht. Der Mangangehalt der von D. H. WESTER (3) analysierten holländischen Samen schwankte zwischen 0,004 g (Erbse) und 0,678 g Mn (gelbe Lupine) in 1 kg Trockensubstanz. W. P. HEADDEN (1) fand in allen untersuchten Weizenkörnern der verschiedensten Herkünfte Mangan ungefähr in der gleichen Menge wie Eisen vor, obwohl dieses im Boden vorherrschte. Nach M. JAVILLIER und S. IMAS enthielten die untersuchten Weizenkörner bis zu 0,047 g Mn in 1 kg Trockensubstanz, der Keimling barg etwa 11 % der gesamten Manganmenge im Korn, obwohl er nur 1,43 % des Korngewichtes ausmachte. Relativ reich an diesem Element sind die Schalen und Spelzen der Getreidekörner (vgl. auch MCHARGUE [6], W. B. BISHOP), daher auch die Kleie; arm daran ist das Endosperm. Über das Vorkommen und die Verteilung des Mangans in Früchten berichten auch C. BERTRAND und M. ROSENBLATT (3), die Fruchtkerne führen mehr davon als die Fruchthüllen.

Nach W. B. S. BISHOP sind die chemisch aktivsten Pflanzenteile am manganreichsten, vor allem die Fortpflanzungsorgane, dann Blattstiele, Blätter und Wurzeln. Kohlblätter führen mehr Mangan in den Randpartien als in den Rippen. Über die Manganmengen in Blütenblättern machte D. H. WESTER (2) Angaben.

Für die Änderung des Mangangehaltes der Pflanzen mit fortschreitender Entwicklung gelten keine einheitlichen Gesetze. Nach C. BERTRAND und M. ROSENBLATT (4) nimmt der Mangangehalt der Blätter beim wilden Wein und Judenbaum während der ganzen Wachstumsperiode zu, wie bei den in Tabelle 56 angeführten Vogelkirschlorbellen. Auch in den Kiefernadeln scheint er mit dem Alter anzusteigen. Oder er kann nach anfänglichem steilen Anstieg sogar unter den der jüngsten Blätter fallen, wie bei Flieder, Holunder, Liguster, Kastanie u. a. Bei wieder anderen (Eibe, Efeu, Goldregen, Bauertabak, Stockrose, Buchsbaum, Schwertlilie) nimmt er mit fortschreitendem Wachstum ab, um gegen das Ende wieder mehr oder weniger zuzunehmen (s. auch DUBUISSON).

Erhöhung der Mangankonzentration im Boden durch Düngung mit Mangansalzen kann sich in einer Erhöhung des Mangangehaltes der Pflanzen auswirken (z. B. P. EHRENBURG und O. NOLTE). Mangelnde Wasserableitung im Boden erhöhte in Versuchen W. GODDENS und R. E. R. GRIMMETS den Mangangehalt der Pflanzen, besonders des Hafers namhaft, während der Eisengehalt nicht sonderlich beeinflusst wurde.

In welcher Form das Mangan im Pflanzenkörper enthalten ist, ist unbekannt. K. Aso (3) untersuchte seine Löslichkeit (Tabelle 57).

Tabelle 57. (K. Aso [3].)

	Von 100 Teilen des Gesamt Mangans sind			
	wasserlöslich	löslich in n-HCl nach der Wassereextrakt.	löslich in verd. NH <sub>4</sub> OH nach HCl-Extraktion	im Rückstand verblieben
Grüner Tee . . . . .	26,33	71,25	0,94	1,45
Oenanthe stolonifera . . . . .	30,35	67,34	1,05	1,24
Polygonum tinctoria . . . . .	16,96	79,63	0,44	2,95
Reisstroh . . . . .	67,65	30,90	0,14	1,29

Demnach ist fast das gesamte Mangan der Pflanzen in Wasser und verdünnter Salzsäure löslich. Außer dem Vorkommen von Mangan in anorganischer, wasserlöslicher Form glaubt K. Aso (3) auch organische (eiweißähnliche) Manganverbindungen annehmen zu können.

Die weite Verbreitung des Mangans im Pflanzenreiche und die zahlreichen Berichte über ertragssteigernde Wirkungen einer Düngung mit Mangansalzen (O. LOEW und Mitarbeiter, Zusammenfassendes bei TH. PFEIFFER und E. BLANCK, W. E. BRECHLEY [3]) führten schon frühzeitig zu der Auffassung, daß dem Mangan eine wesentliche Bedeutung im pflanzlichen Stoffwechsel zukomme. G. BERTRAND (2) bezeichnete es als einen Ergänzungsdünger. Von den meisten Forschern wurden die Manganwirkungen als Reizwirkungen angesprochen (F. CZAPEK I, S. 183). Für *Aspergillus niger* erklärten schon G. BERTRAND und M. JAVILLIER das Mangan als notwendig, wenn der Pilz zur Conidienbildung schreiten soll; es wirkte noch in einer Verdünnung von 1 mg in 10000 Liter Nährlösung auf das Wachstum des Pilzes ein. Seitdem P. MAZÉ (1) die Notwendigkeit des Mangans für Mais ausgesprochen hatte, verdichten sich die Angaben von seiner Unerläßlichkeit immer mehr für die verschiedensten Pflanzenarten: MCHARGUE (6), O. SCHREINER und P. R. DAWSON, L. P. MILLER, W. B. S. BISHOP und in jüngster Zeit G. SAMUEL und C. S. PIPER (1). Die Letztgenannten stellten für Weizen, Hafer, Gerste, Roggen, Mais und andere Gramineen, für Erbse, Pferdebohne, Luzerne und andere Leguminosen, ferner für Tomate fest, daß diese in Wasserkultur gezogenen Versuchspflanzen sehr zurückblieben oder eingingen, wenn das Mangan aus der Nährlösung sorgfältig ausgeschaltet wurde. Es genügt aber für eine gesunde Entwicklung des Hafers Mn-Konzentrationen von 1 : 1,000000—5,000000 bei 2—3maligem Wechsel der Nährlösung während der Wachstumszeit. Die für Hafer unter diesen Bedingungen unzureichende Mn-

Konzentration 1 : 50,000 000 genügte noch dem Roggen, der darin zur Reife kam. Keines der zehn geprüften z. T. seltenen Elemente, wie B, Al, Zn, Cu, Co, Ni, Ba, Sr, Y, Si, vermochte Mn zu ersetzen, ebensowenig wie die Kombination Zn, Cu, B, Al.

Die Symptome des Manganismangels werden von allen oben genannten Autoren als eine „Chlorose“ beschrieben. Die Blätter werden gelb, und da die Nerven noch längere Zeit grün bleiben, erhalten sie ein gesprenkeltes bzw. gestreiftes Aussehen. Zuletzt treten Nekrosen mit brauner Verfärbung auf, die Pflanzen stellen das Wachstum ein, und die Spitzen sterben ab. G. SAMUEL und C. S. PIPER (2) halten die Symptome des Manganismangels für identisch mit jenen der Dörrfleckenkrankheit, die von J. HUDIG 1905 als „Moorkoloniale Krankheit“ (dänisch „Lyse Plettsyge“, englisch „Grey Speck disease“) beschrieben wurde. Gerade im Mangansulfat fand J. HUDIG (1) ein Heilmittel für diese Haferkrankheit (vgl. auch L. HILTNER und G. KORFF, E. RIEHM, E. HILTNER, H. WAGNER). G. SAMUEL und C. S. PIPER (1) beziffern den für ein gesundes Wachstum erforderlichen Mindestgehalt auf 14 Teile Mn in 1,000 000 Teilen Hafertrockensubstanz zur Zeit der Blüte. Nach E. GILBERT und F. T. McLEAN besitzen manganchlorotische Pflanzen bei gleich hohem oder sogar höherem Eisengehalt weniger Mangan als normal grüne Pflanzen. Wie beim Eisen wird auch die Manganaufnahme durch einen hohen Kalkgehalt und alkalische Reaktion des Bodens erschwert, so daß dadurch das Auftreten dieser Krankheit begünstigt wird (vgl. E. HILTNER, J. HUDIG [2], O. ARRHENIUS, E. GILBERT und F. T. McLEAN). Umgekehrt kann durch Sterilisierung des Bodens die Manganaufnahme erhöht und dadurch die Dörrfleckenkrankheit beseitigt werden (F. EVERSMANN und J. H. ABERSON). Auch bei anderen Pflanzen wurden natürlich vorkommende Manganmangelkrankheiten festgestellt, so eine Art von Chlorose beim Spinat (McLEAN und E. GILBERT [1], E. GILBERT und F. T. McLEAN), das Fehlschlagen von Tomaten auf sehr kalkreichen Böden (O. SCHREINER und R. P. DAWSON), von Pferdebohnen auf gewissen Böden Nordcarolinas (L. G. WILLIS), endlich die als „Pahala blight“ bezeichnete Krankheit des Zuckerrohrs, die sich gleichfalls durch Manganzufuhr zu den manganarmen Pflanzen heilen läßt (LEE und McHARGUE). Mit dem verschieden hohen Gehalt der Böden an aufnehmbarem Mangan und dem geringen Bedarf der Pflanzen daran mag es zusammenhängen, daß Düngungen mit Mangansalzen auch wirkungslos ausfielen (z. B. TH. PFEIFFER [2], H. G. SÖDERBAUM). Ja bei der Giftigkeit des Mangans sind selbst nachteilige Wirkungen nicht ausgeschlossen. So beobachtete McHARGUE (1) auf sauren Böden Ertragsminderungen auf Zusatz von Mangansulfat und W. P. KELLEY erblickte in dem hohen Mangangehalt die Ursache für die Unfruchtbarkeit hawaiischer Böden für den Ananas (s. auch O. M. JOHNSON).

Die eigentliche Funktion des Mangans im pflanzlichen Stoffwechsel ist noch unbekannt. Naheliegender ist es, in diesem Element einen Katalysator zu erblicken. Vor allem war es G. BERTRAND (1), der Beziehungen des Mangans zu den Oxydasen (Laccase) angenommen hatte und im Mangan geradezu den wirksamen Bestandteil der Oxydase, den Sauerstoffüberträger, erblickte. Doch stellte VAN DER HAAR präparativ eine normale Oxydase aus Efeu her, der in einer manganfreien Nährlösung aus Samen herangezogen worden war, so daß das Mangan für das Oxydasemolekül entbehrlich zu sein scheint. Hingewiesen sei hier auf die sauerstoffübertragende Wirkung von Mangansalzen in den Modellversuchen NOACKS und anderen Reaktionen (Literatur bei W. BIEDERMANN und C. JERNAKOFF). McHARGUE (1, 6) sprach dem Mangan eine wichtige Rolle bei der Stickstoffassimilation und Chlorophyllsynthese zu, später sprach er (McHARGUE [2, 3]) sich für eine Beziehung zwischen dem Vorkommen von Mangan und Vitaminen aus.

#### b) Eisen.

Bezüglich des Eisengehaltes von Pflanzen und Pflanzenorganen sei auf die Tabellen auf S. 213/4 und Tabelle 41, 46, 51, und 56 verwiesen, die zugleich ein



Bild von den großen Schwankungen der Eisenmengen im pflanzlichen Organismus geben. Ergänzend sind noch die Untersuchungen von A. MOUNEYRAT und E. HAENSEL über den Eisengehalt verschiedener Gemüsepflanzen zu erwähnen, denen zufolge Kopfsalat und Spinat am eisenreichsten sind. Angaben über die in verschiedenen Organen enthaltenen Eisenmengen finden sich auch bei M. LUCIEN und D. LÉROUX, L. MAQUENNE und R. CERIGHELLI. Auf die schwere Beweglichkeit des Eisens innerhalb der Pflanze schließen P. L. GILE und J. O. CARRERO (2) aus Beobachtungen an Reis und Ananas. Daß bei mangelhafter Zufuhr von Eisen die jungen Blätter chlorotisch werden, zeigt gleichfalls, daß das in den älteren grünbleibenden Blättern enthaltene Eisen nicht abtransportierbar ist.

Die Pflanzen nehmen das Eisen sowohl aus Ferri- wie auch aus Ferrosalzen auf (L. G. W. BAAS BECKING, P. H. BREWER und R. H. CARR), aber auch in Form komplexer eisenhaltiger Ionen kann es assimiliert werden (W. KNOP [3], P. WAGNER 1870). Doch schließt E. F. HOPKINS aus seinen Versuchen über den Einfluß einer kombinierten Einwirkung von Eisensalzen mit Alkalizitrat auf das Wachstum von Chlorella, daß das Eisen nur als Ion und nicht in komplexer Bindung wirken kann. In der Pflanze bleibt ein Teil des aufgenommenen Eisens in Ionenform liegen und läßt sich mit Blutlaugensalzen nachweisen. Ein besonders interessantes Vorkommen ionisierten Eisens fand H. MOLISCH (4) in den Procambiumsträngen der Keimblätter von Cruciferensamen, das während der Keimung, offenbar infolge Bildung eines komplexen Ions, verschwindet. In Getreidekörnern ist fällbares Eisen nur im Scutellum und in der Aleuronschicht nachweisbar. Intensive Eisenreaktionen gibt bei den meisten Familien der Embryo in den Procambiumsträngen, vermißt wurde sie bei den untersuchten Ranunculaceen. Auch in den jungen Gefäßbündeln der Zwiebschuppen der Küchenzwiebel, in Kartoffelknollen und im Irisrhizom gelang der Eisennachweis. Von den Fällen intensivster Speicherung von anorganischen Eisen, vornehmlich in den Zellmembranen, war bereits die Rede (S. 255).

Mittels der empfindlichen Hämatoxylinmethode A. B. MACALLUMS (1) wies B. MOORE im farblosen Teil der Chloroplasten anorganisches Eisen nach. Auch KURT NOACK (2) und H. GRIESMEYER sprechen sich auf Grund ihrer analytischen und mikroskopischen Befunde dahin aus, daß zumindest ein beträchtlicher Teil des Chloroplasteneisens in einfacher Form und locker gebundenem Zustand (adsorbiert) sich vorfindet. Durch eisenabfangende Assimilationsgifte wie schweflige Säure und nitrose Gase kann dieses Eisen aus dem Stroma eluiert, wasserlöslich werden. Infolge Behandlung mit diesen Giften wie auch durch Kochen des getrockneten Blattpulvers (Gerstenblätter) mit Wasser wird der wasserlösliche Anteil des Gesamteisens von etwa 6 auf 12% erhöht. Mutmaßlich handelt es sich um jenes Eisen, das bei der Photosynthese (BLACKMANsche Reaktion) nach O. WARBURG (1925) und E. NEGELEIN (1925) katalytisch wirkt.

In weit niedrigerer Konzentration kommt das als Atmungsferment in der Zelle wirkende Eisen vor. Dieses ist nach O. WARBURG und E. NEGELEIN (1928/29) organisch gebunden und gehört einem Häminfarbstoff (Tetrapyrrol-derivat) an. In 1 g Hefetrockensubstanz ist weniger als  $4 \cdot 10^{-7}$  g Fermenteisen, das ist  $\frac{1}{250}$  des Gesamteisens enthalten. In einer späteren Untersuchung von *Micrococcus candidans* geben O. WARBURG und F. KUBOWITZ diese Konzentration mit  $3 \cdot 10^{-8}$  Fe an. Vom Atmungsferment verschieden sind andere auch in Pflanzenzellen aufgefundene Eisenporphyratine, so das von H. KELLIN entdeckte Cytochrom in Hefen und Schimmelpilzen und auch höheren Pflanzen (H. FISCHER, O. SCHUMM, R. MAYER, H. TAMIYA). Sicherlich wird es noch andere organische Eisenverbindungen in der Pflanze geben, auf die ältere Angaben (J. STOKLASA [5],

M. SUZUKI, P. J. TARBOURIECH und P. SAGET) hindeuten. Daß der Eisengehalt der Peroxydase mit fortschreitender Reinigung trotz Erhöhung ihrer Wirksamkeit schließlich abnehmen kann, zeigte R. WILLSTÄTTER und A. STOLL.

Außer den eben erwähnten Funktionen, die das Eisen als Katalysator bei der Kohlensäureassimilation, der Atmung und Gärung innehat, ist noch seine altbekannte Rolle bei der Chlorophyllbildung zu erwähnen, bei der es vermutlich als Photooxydationskatalysator wirkt (K. NOACK und W. KIESSLING). Am Aufbau des Chlorophyllmoleküls ist es nicht beteiligt (H. MOLISCH [4], R. WILLSTÄTTER und A. STOLL). D. RUNEHJELM findet in den weißen Teilen panachierter Tradescantiablätter einen höheren Gehalt an Gesamteisen als in den grünen. Alle diese Aufgaben, die das Eisen im Stoffwechsel der Pflanze zu erfüllen hat, erklären seine Unentbehrlichkeit für höhere und niedere Pflanzen (für die letztgenannten vgl. H. BORTELS [2], M. ROBERG, G. E. USPENSKI [1], K. BORESCH [1]).

Zufolge seiner in der Natur sehr wechselnden Konzentration, die sich von kaum zureichenden bis giftig wirkenden Mengen erstreckt, erblickt E. E. USPENSKI (1) im Eisen einen wichtigen Faktor für die Verbreitung niederer Wasserpflanzen. Da die Eisenaufnahme der Pflanzen in hohem Maße vom  $p_{\text{H}}$ -Wert des Substrates abhängt (E. F. HOPKINS und E. B. WANN), die Ansprüche (z. B. O. RICHTER [1] für Reis, P. S. MARSH und J. W. SHIVE für Sojabohne) und die Resistenz der Pflanzen dem Eisen gegenüber aber verschieden sind, ist das Problem der kalkscheuen und kalkholden Gewächse mit der Eisenfrage sehr eng verknüpft (H. MEVIUS [3]). Auch der Eisengehalt der Pflanze kann durch Düngung mit löslichen Eisensalzen erhöht werden (v. CZADEK, M. SIDORINE und T. KOSLOF).

### c) Nickel, Kobalt.

FORCHHAMMER fand im Eichenholz neben Fe, Mn, Cu, Sn, Pb und Zn Kobalt und wahrscheinlich auch Nickel. SMITH (zit. bei F. CZAPEK II, S. 504) gibt das Vorkommen von Kobalt in australischen Protaceen an. W. J. VERNADSKY fand beide Elemente in allen hierauf untersuchten Pflanzen in der Umgebung von Kiew. MCHARGUE (5) wies sie gleichfalls in vielen Pflanzen nach. G. BERTRAND und F. MOCRAGNATZ (1) stellten in allen daraufhin untersuchten Pflanzen Nickel fest. Kobalt, gleichfalls sehr verbreitet, war in Hafer und Möhre nicht nachzuweisen. In 1 kg Trockensubstanz fanden sie folgende Mengen in Milligramm:

	Ni	Co		Ni	Co
Tomaten . . . . .	0,008	0,005	Haferkörner . . . . .	0,40	—
Kartoffeln . . . . .	0,06	0,015	Maiskörner . . . . .	0,12	0,010
Möhrenwurzeln . . . . .	0,030	Spuren	Reis, poliert . . . . .	0,015	0,005
Möhrenblätter . . . . .	0,175	0,030	Buchweizenkörner . . . . .	1,10	0,300
Spinat . . . . .	0,16	0,005	Weißbohnsamen . . . . .	0,54	0,010
Weizenkörner . . . . .	0,30	0,010	Erbsen . . . . .	2,00	0,025

Der Ni-Gehalt ist in der Regel höher als der Co-Gehalt. Am meisten führen von diesen Elementen die Blätter, dann die Samen, besonders die Samenschalen. Die Stämme enthalten davon mehr im Holz als in der Rinde (G. BERTRAND und M. MOCRAGNATZ [3]). Nach A. MARTINI sind die Blätter von *Laurus nobilis* und *Brosia serra* besonders nickelreich. R. BERG (1) gibt sogar bis 2 mg Ni je 100 g Substanz an, Co tritt zurück. Hinsichtlich der großen Verbreitung des Nickels in Böden, wenn auch nur in Spuren, sei auf die Bestimmungen von G. SCHRECKENTHAL und G. BERTRAND u. M. MOCRAGNATZ (2) hingewiesen. Die letztgenannten fanden 5,5—38,6 mg Ni und 0,26—11,7 mg Co je 1 kg Boden verschiedener Herkunft. Auch in Meeresalgen wurden die beiden Elemente spektroskopisch nachgewiesen (CORNEC).

## 8. Silicium, Titan.

Aus der Gruppe des Kohlenstoffs sind hier nur noch die beiden im Pflanzenreich allerdings weit verbreiteten Elemente, Silicium und Titan, zu besprechen.

## a) Silicium.

Über den sehr schwankenden Siliciumgehalt der Pflanzen und ihrer Organe unterrichten viele der vorangegangenen Tabellen. Die Kieselsäure dürfte mutmaßlich keiner Pflanze vollkommen fehlen. Auch von ihrer Anreicherung in einzelnen Pflanzengruppen war bereits kurz die Rede (S. 202; vgl. auch F. CZAPEK II, S. 449 ff.). Die Fähigkeit, Silicium in hohem Maße zu speichern, kommt den Diatomeen, Equisetaceen, Marattiaceen und einigen anderen Farnen, vielen Coniferen, von dikotylen Familien den Aristolochiaceen, von Monokotylen den Cyperaceen, Gramineen, Musaceen, Marantaceen, Orchideen und vielen Palmen zu. Auch unter unseren Laubbäumen treten Birke, Erle, Eiche, Ulme und Esche durch den Siliciumreichtum ihrer Blätter hervor (F. G. KOHL, F. NETOLITZKY [1]). Ausscheidung von Kieselsäure aus Pflanzenzellen kommt verhältnismäßig selten vor. Das auffallendste Vorkommen dieser Art sind die als Tabaschir bekanntgewordenen Kieselsäurekonkremente in den Stengelinternodien tropischer Bambuseen (F. COHN). Verwundung scheint ihre Abscheidung zu begünstigen (H. MOLISCH [5] S. 77). Bisweilen ist Silicium auch den Ausscheidungen von Wachs und kohlensaurem Kalk beigemischt.

Eine übersichtliche Darstellung über die Lokalisation des Siliciums in der Pflanze gibt H. MOLISCH ([5] S. 76 ff.), von dem selbst viele Funde dieser Art gemacht wurden. Es kommt sehr häufig in der Membran vor, doch findet es sich auch in Form von Kieselkörpern im Innern von Zellen. Verkieselte Zellmembranen hinterlassen beim Veraschen Kieselstele, ebenso bleiben die Kieselkörper erhalten, so daß das mikroskopische Aschenbild charakteristische Details erkennen läßt (H. MOLISCH [12], KISSER [3]). Besondere Arten der Membranverkieselung bieten die Trichome, die in der Hauptsache mit Calciumcarbonat inkrustierten Cystolithen, die von E. HEINRICHER (1) beschriebenen Membranpfropfen in den Epidermiszellen von *Campanula persicifolia* und die in die Wand der Oberhautzellen von Bromeliaceenblättern eingesenkten Kieselkörper (K. LINSBAUER). Oft ist die Imprägnierung der Membran mit Silicium auf die Epidermis beschränkt. Ein Vorkommen von Kieselsäure im Innern von Zellen stellen die Ablagerungen amorpher Kieselsäure dar, mit denen nach H. CRÜGER Rindenparenchymzellen (auch Interzellularen) der *Chrysobalanee Moquilea* (Cautorinde), nach H. MOLISCH (14) die palisadenförmigen Kieselzellen im Endokarp der Steinröhre (*Phytelephas macrocarpa*) gänzlich ausgefüllt sind, die Stegmata oder Deckzellen der Palmen, Orchideen und Marantaceen, die Kieselkörper bei Podostemonaceen, *Angiopteris*, *Callisia*, *Campelia*, *Loranthus*, *Aristolochia* u. a. (Siehe die zusammenfassende Darstellung F. NETOLITZKYS [1]). Nach H. PFEIFFER sind die Kieselkurzzellen der Gramineen mit den Kegelzellen der Cyperaceen homolog, die Ablagerung der  $\text{SiO}_2$ -Gallerten faßt er als eine Dehydratation in die Zellen eindringender Sole auf.

Über die Form, in der das Silicium von der Wurzel aufgenommen wird und in der Pflanze enthalten ist, herrscht keine Klarheit. W. WINDISCH schließt aus Versuchen über elektroosmotische Entsalzung des Wassers, daß die Kieselsäure nicht als Silicat, sondern als  $\text{SiO}_2$  im Wasser enthalten ist. WALTER THOMAS neigt auch hinsichtlich der Kieselsäure der Anschauung zu, daß sie nicht in kolloidaler Form von der Pflanzenwurzel aufgenommen wird. Nach W. LANGE soll das als Kieselsäurehydratlösung aufgenommene Silicium auch in der Pflanze in dieser Form vorkommen. Jedenfalls gibt es Kieselsäureformen, die sehr leicht in die Pflanze eindringen (H. MIETH; K. BORESCH, J. SACHSE und R. KREYZI). A. LADENBURG dachte an die Existenz organischer Siliciumverbindungen in der Pflanze. Bemerkenswert ist das regelmäßige Vorkommen von Kieselsäure neben der Phosphorsäure in Stärkekörnern (SAMEC); ihre Stellung oder Bindung steht noch nicht fest.

Das Silicium gilt seit den Untersuchungen von J. SACHS selbst für die kieselsäurereichen Gramineen und nach v. HÖHNEL (2) auch für *Lithospermum* als entbehrlich, das bei siliciumfreier Aufzucht Kalk statt Kieselsäure in die Membranen der Teilfrüchtchen einlagert. Bei Pandanaceen, Palmen und Farnen kann Kieselsäure auch durch oxalsaurer Kalk vertreten werden (F. NETOLTZKY [1]). A. FREY-WYSSLING (1) faßt auf Grund des Umstandes, daß die meisten Kiesel-pflanzen der subtropischen und tropischen Flora angehören, wo im Bodenwasser mehr Kieselsäure gelöst ist als in kühleren Zonen, und daß die Kieselsäure vornehmlich in den peripheren Geweben der Transpirationsorgane und längs der Leitungsbahnen ausgeschieden wird, die Ausscheidung der Kieselsäure als Defäkation eines unbrauchbaren, nicht assimilierbaren Stoffes auf, der nur als Ballast im Transpirationswasser mitgeschleppt worden ist. Er verweist auf die auffällige Übereinstimmung, die zwischen Kieselsäure und Kalksalzen bei der Ausscheidung durch die Pflanze besteht: Guttation, Membraninkrustation in den peripheren Geweben der Transpirationsorgane, Ablagerung in Zellreihen längs der Leitungsbahnen und vollständige Ausfüllung funktionsloser Holzgefäße und anderer Hohlräume.

V. JODIN zog Mais durch vier Generationen in kieselsäurefreier Nährlösung ohne Nachteil. Die Anschauung, daß infolge mangelnder Verkieselung der Membranen die Festigkeit der Gewebe leidet und bei Getreide das Lagern bewirkt werde, ist längst abgetan. Später erblickte man in der Verkieselung der Epidermiszellen einen Schutz gegen den Befall durch Schädlinge (E. STAHL [2]; F. G. KOHL, S. 302). Wiederholt wurde auch auf eine ertragsteigernde Wirkung der Kieselsäure hingewiesen, in jüngster Zeit besonders durch O. LEMMERMANN und H. WIESSMANN, die nicht nur bei Gramineen, sondern auch bei Leguminosen und Cruciferen durch Kieselsäuregaben, besonders bei einer unzureichenden Phosphorsäureversorgung höhere Erträge erzielten, nachdem schon ähnliche Beziehungen in Rothamsted für Gerste von A. D. HALL und C. G. T. MORISON für Cerealien festgestellt worden waren (vgl. ferner W. S. BUTKEWITSCH, D. R. NANJI, C. J. SCHOLLENBERGER, A. NĚMEC, W. E. BRENCHLEY, E. T. MASKELL und K. WARRINGTON und die Literaturzusammenstellung über die Kieselsäurefrage bei O. LEMMERMANN). Hatte O. RICHTER (2) schon 1906 die Unentbehrlichkeit des Siliciums für eine Diatomee gefunden, so spricht er (O. RICHTER 3) dieses Element neuerdings auf Grund vorläufiger Wasserkulturversuche auch für die Reis-pflanze als wahrscheinlich notwendig an. Zu dem gleichen Ergebnis gelangte A. L. SOMMER, die außerdem bei Hirse eine Ertragssteigerung besonders der Samen auf Kieselsäurezusatz beobachtete. J. STOKLASA (6) berichtet über einen auffallenden Rückgang in der Entwicklung bei Weizen, der durch mehrere Jahre unter Ausschluß des Siliciums kultiviert worden war. Welche Rolle diesem Elemente im pflanzlichen Stoffwechsel zukommt, ist unbekannt.

#### b) Titan.

Da das Titan in Böden allgemein verbreitet ist (GELLMANN), wird dieses Element kein seltener Bestandteil der Pflanzenaschen sein. GELLMANN selbst hat eine Reihe von Pflanzen auf ihren Titangehalt untersucht.

Umgerechnet ergeben sich die in Tabelle 58 angeführten Gehaltszahlen aus seinen Angaben.

Mit nur einer Ausnahme konnte überall Titan nachgewiesen werden, doch von erheblichen Schwankungen. Die Assimilationsorgane scheinen mehr davon zu enthalten als die übrigen.

In Melasseschlempekohle aus Zuckerrohr ägyptischer Herkunft wies O. v. LIPPMANN (3) spektroskopisch Titan nach, das offenbar aus dem daran reichen Nilschlamm stammt

Tabelle 58.

1 kg lufttrockene Substanz enthält:

	Ti g		Ti g
Equisetum arvense . . . . .	0,108	Pferdebohne . . . . .	0,023
Urtica dioica . . . . .	0,053	Galega officinalis . . . . .	0,026
Kartoffelkraut . . . . .	0,112	Birnen . . . . .	0,001
Kartoffelknollen . . . . .	Spur	Birnblätter . . . . .	0,023
Lupinenkraut . . . . .	0,027	Birnholz . . . . .	0,002
Mais . . . . .	0,021	Äpfel . . . . .	0,002
Futterrüben . . . . .	0,007	Kohl, Rotkraut . . . . .	0,003
Futterrübenblätter . . . . .	0,025	Kakaobohnen . . . . .	—
Haferpflanze . . . . .	0,002	Gras . . . . .	0,011
Winterweizen . . . . .	0,002		

(GRIFFITHS-JONES). Im ägyptischen Zuckerrohr war es auch von H. PELLET und CHR. FRIBOURG aufgefunden worden (0,17 % der Asche), während nordfranzösische Zuckerrüben trotz verhältnismäßig hohem Titangehalt des Bodens frei davon waren. R. BERG [1] gibt für Nahrungsmittel Titanmengen von höchstens 1 mg in 100 g Substanz an. Ältere Befunde stammen von Ch. E. WAIT und Ch. BASKERVILLE.

In jüngster Zeit haben G. BERTRAND und C. VORONCA-SPIRT höhere und niedrigere Pflanzen auf Titan untersucht und es überall aufgefunden, nur bei einigen Pilzen konnte keine positive Titanreaktion (unter 0,025 mg) erhalten werden. Sie fanden in Phanerogamen bis 4,6 mg Titan je 1 kg Frischgewicht. Während der Mehlkörper von Getreidekörnern nur Spuren von Titan führt, birgt die Kleie namhafte Mengen davon, z. B. 25 mg Titan je 1 kg in Reiskleie. Relativ titanreich sind die grünen Blätter; bleiche chlorophyllarme Blätter, wie die inneren Blätter des Kohls und Salats, enthalten weniger von diesem Element, so daß eine Beziehung zwischen Chlorophyll- und Titangehalt zu bestehen scheint. Sie teilen dem Titan eine ähnliche Rolle zu wie dem Eisen und Magnesium; schon T. MOSCA erblickte im Titan einen Oxydationskatalysator. Auch A. NĚMEC und V. KÁŠ sprechen sich auf Grund ihrer Feststellung, daß das Eisen, der Oxydations- und Reduktionskatalysator der Pflanzenzellen, durch gesteigerte Titanresorption ersetzt werden kann, für seine Beteiligung an den Assimilationsprozessen aus.

### 9. Phosphor und Arsen.

Die anorganischen Stickstoffverbindungen des Pflanzenkörpers werden an anderer Stelle dieses Handbuches abgehandelt, so daß von den phytochemisch in Betracht kommenden Elementen der Stickstoffgruppe nur die obengenannten zur Besprechung verbleiben. Der für den Stoffwechsel unentbehrliche Phosphor ist durch Arsen nicht ersetzbar (H. MOLISCH [9], J. STOKLASA [10]). Von seiner teilweisen Vertretbarkeit durch Silicium wurde bereits besprochen (S. 263).

#### a) Phosphor.

Aus den vorangegangenen Tabellen sind die im Vergleich zu anderen Mineralstoffen relativ geringen Schwankungen des Phosphorgehaltes der Pflanzensubstanz zu ersehen. Auch die gelegentlichen Ausscheidungen von Kalkphosphat in der Pflanze wurden bereits erwähnt (S. 247).

Der Phosphor wird von der Pflanzenwurzel aus dem Boden als Phosphat nach Maßgabe der Löslichkeit bzw. Zersetzung des Phosphates (D. PRIANISCHNIKOW [2], M. v. WRANGELL und E. KOCH, UNGERER u. a.) und entsprechend dem Aufnahme- und Aufschließungsvermögen der Pflanze (D. PRIANISCHNIKOW [2], M. v. WRANGELL [1], Th. PFEIFFER, W. SIMMERMACHER und W. RATHMENN; E. A. MITSCHERLICH [2], P. EHRENBURG [2], M. DOMONTOWITSCH und A. SCHESTAKOW) aufgenommen. Entgegen anderen Angaben fanden Iw. SCHULOW sowie H. W. PIERRE

und F. W. PARKER, daß Pflanzen organische Phosphorverbindungen nicht aufnehmen, während sie anorganische Phosphate quantitativ absorbieren. Nur das Phytin soll aufnehmbar sein (Iw. SCHULOW, A. F. HECK und A. L. WHITING). Die aufgenommene Phosphorsäure, deren Menge der Trockensubstanzbildung der wachsenden Pflanze voranläuft, wird allmählich in organische Phosphorverbindungen derart übergeführt, daß der Anteil des organisch gebundenen Phosphors am Gesamtphosphor im Laufe der Entwicklung ansteigt (L. SEIDLER[2]). Von phosphorhungrigen Pflanzen aufgenommenes, anorganisches Phosphat erscheint zuerst im Sproßgipfel und häuft sich gern an Orten gesteigerten Verbrauches an, sofern es nicht sofort assimiliert wird (A. F. W. SCHIMPER, L. IWANOFF, G. KLEIN [2]).

Wie in tierischen Geweben wies K. LOHMANN auch in einigen Pflanzen *Pyrophosphat* nach. Hefen wiesen den höchsten Gehalt an dieser leicht hydrolysierbaren Phosphorfraktion auf, 1,6—1,8 mg  $P_2O_5$  je Gramm Feuchtschubstanz, während Keimwurzeln der Erbse nur 0,09 mg enthielten. Pyro- und Metaphosphate sollen erst nach Hydratisierung zu Orthophosphorsäure von der Pflanze verwertet werden (G. C. EGGERTZ und C. F. NILSON).

Die organischen Phosphorverbindungen des Pflanzenkörpers sind erst zum Teil bekannt. Es handelt sich um Phosphorsäureester, die wahrscheinlich unter der Einwirkung phosphorylierender Enzyme entstehen (J. BODNÁR; H. K. BARRENSCHEEN und W. ALBERS). Dahin gehört die Glycerinphosphorsäure in den Lecithiden, die Inositolphosphorsäure des Phytins (PASTERNAK [2]), die Pentosephosphorsäure der Nucleinsäuren und Nucleoproteide, ferner die Zymophosphate und wahrscheinlich auch die Phosphorsäure in den Stärkekörnern (M. SAMEC, A. W. THOMAS, NORTHROP und NELSON, J. KERB, C. NEUBERG und Mitarbeiter, M. LÜDTKE [1] und die dort angeführte Literatur). Dazu dürften noch einige andere phosphorhaltige Stoffe kommen, die bisher erst aus tierischen Geweben isoliert, in Pflanzen aber noch nicht aufgefunden wurden (H. THIERFELDER und E. KLENK). Neben den mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Lecithiden oder Phosphorlipoiden sind durch B. HANSTEEN-CRANNER (1, 3) Phosphatide bekannt geworden, die schon bei Lebenstemperaturen aus den verschiedenen Pflanzen während des Lebens an Wasser abgegeben werden und als Baustoffe der plasmatischen Grenzschichten große Bedeutung für das Zellenleben besitzen sollen. Diese von V. GRAFE, H. MAGISTRIS und anderen Mitarbeitern näher untersuchten, sehr labilen Körper sollen in ihrem Molekülkern das Lecithin führen, an das verschiedene Gruppen gebunden sind. Von F. C. STEWARD wird allerdings die Existenz dieser Phosphatide in Zweifel gezogen.

Am häufigsten wurden die Samen auf die verschiedenen Phosphorfraktionen hin untersucht (W. ZALESKI, LEWONIEWSKA, S. KÖHLER, S. MINKOWSKA, LINDENBAUM). Den größten Anteil hat fast stets der Phytin-P, der die Hälfte und mehr des Gesamt-P betragen kann, den geringsten der Lipoid-P und der anorganische P (siehe auch A. F. W. SCHIMPER, L. IWANOFF, E. SCHULZE und N. CASTORO). Besonders die Globoide der Aleuronkörner enthalten viel Phytin (W. PALLADIN [2], E. STARKENSTEIN). Nach J. E. WEBSTER verteilt sich der Phosphor in Samenkörnern wie folgt:

	In 1 kg Trockensubstanz:						
	Asche g	Fett g	Ges.-P g	Phytin-P g	Lipoid-P g	Anorg. P g	Anderer P g
Sojabohne . . . . .	55,4	169,0	5,469	—	0,966	0,178	—
Weizen . . . . .	17,7	23,3	4,274	3,033	0,283	0,210	0,748
Gerste . . . . .	29,6	23,9	3,937	1,794	0,220	0,222	1,701
Hafer . . . . .	39,9	49,4	3,453	1,905	0,290	0,149	1,109
Reis . . . . .	18,7	19,9	2,947	2,059	0,325	0,197	0,366

Eine Beziehung zwischen dem Gesamt-P und seinen Fraktionen ist ebensowenig festzustellen wie bei den einzelnen Fraktionen untereinander. Eine gesetzmäßige Relation besteht auch nicht zwischen Fett und Phosphorlipoiden, zwischen Aschengehalt und anorganischem Phosphor. Nach TÖPLER beträgt der Lecithingehalt von *Vicia faba* 18,75 % des Fettes, nach H. JACOBSEN sogar 64,04 %. P. HALÁSZ fand in verschiedenen Erbsensorten ein Verhältnis von 6,0—7,13:1 für Gesamt-P:Lecithin-P. Bei der Reifung von Erbsensamen beobachtete W. ZALESKI Umwandlung des anorganischen P in Eiweiß-P (für Gerstenkörner vgl. H. WILFARTH, H. RÖMER u. G. WIMMER), während bei der Keimung gerade umgekehrt eine Vermehrung des anorganischen Phosphates infolge der Wirkung der Phosphatasen erfolgt (L. IWANOFF, E. SCHULZE und N. CASTORO, BALICKA-IWANOWSKA).

Wie B. REWALD (2) an Sojabohnen festgestellt hat, ändert sich der Phosphatidgehalt der Keimpflanzen während der ersten 4—5 Wochen nicht, es tritt nur eine Abwanderung dieser Stoffe aus den Keimblättern in die grünen wachsenden Teile ein. Die Erhöhung des Gesamt-P im Keimling gegenüber den Samen ist wahrscheinlich den caseinähnlichen P-haltigen Stoffen der Sojabohne zuzuschreiben.

Nach S. TSUDA gestaltet sich die Verteilung des Gesamt-P im Rotklee vor der Blüte in folgender Weise:

Rotkleeheu enthält	In 1 kg Trock.-Subst. g	in Proz. des Gesamt-P
Gesamt-P . . . . .	5,54	—
Anorganischer P . . . . .	0,70	13
Phytin . . . . .	3,0	54
Lecithin . . . . .	0,50	9
Nuclein . . . . .	0,50	9
Andere organische P-Verbindungen . .	0,84	15

B. REWALD (1) stellte für frische Salatblätter (96,2% Wasser) einen Gehalt von 0,046 % Lipoid-P oder 1,1 % Phosphorlipoide fest, vorausgesetzt, daß aller mit Alkohol und Aceton herausgelöster Phosphor Lipoiden angehört. J. SEISSL (3) verfolgte für die Blätter verschiedener Pflanzen die Änderung des Verhältnisses von alkohollöslichem P zum Gesamt-P. Es ergab sich meist im Juli oder August ein Maximum. Die Abnahme des wasserlöslichen P im Gesamt-P in Kastanienblättern während der Wachstumsperiode studierte G. ANDRÉ (7). W. STANISZKIS untersuchte die Umwandlungen der Phosphorsäure in der wachsenden Hirse-pflanze. Bis zur Rispenbildung entsteht meist Lecithin neben P-haltigen Eiweißstoffen, Phytin wird erst in der Periode des Samenansatzes reichlich gebildet.

W. HENRICI (2) fand in den Gräsern von Armoedsvlakte (Südafrika) keine anorganischen Phosphate, und da der Phosphor hauptsächlich nur in dieser Form wandert, so wird damit die Beobachtung erklärt, daß bei der Bildung der Halme der Phosphorgehalt nicht abnimmt. Die starke Zunahme des Phosphates im Gefäßsaft der Bäume gegen den Frühling zu deutet F. G. ANDERSEN mit dem Freiwerden der Phosphorsäure bei der Stärkehydrolyse.

Die konstitutive Beteiligung des Phosphors an den genannten Verbindungen erklärt seine Unentbehrlichkeit und zugleich die Beziehungen der Phosphorsäure zu Kohlenhydraten, Eiweißstoffen und Lipoiden. Die Synthese der erwähnten besonders reichlich im Samen vorkommenden organischen Phosphorverbindungen erheischt eine ausreichende Versorgung der Pflanze mit Phosphorsäure, die bekanntlich von großer Wichtigkeit für eine gute Körnerausbildung ist. Nach M. HENRICI (1) fällt das Stärkeminimum in den von ihr untersuchten Gräsern Südafrikas mit dem Phosphorminimum zusammen, was in Übereinstimmung mit der Anschauung von der Rolle der Phosphorsäure bei der Stärkebildung stünde (M. SAMEC). Ein Zusammenhang zwischen Diastaseaktivität und Phosphorsäuregehalt konnte nicht festgestellt werden (D. T. ENGLIS und GERBER). Hingegen scheinen Beziehungen der Vitamine zur Phosphorsäure zu bestehen (R. BERG [2], GRAFE). Aber auch am dissimilatorischen Stoffwechsel, am Zucker-

zerfall ist die Phosphorsäure beteiligt, ohne daß der Sinn der dabei erfolgenden Phosphorylierung des Zuckermoleküls bisher klargestellt werden konnte. Ungeklärt ist auch der bekannte reifebeschleunigende Einfluß einer Phosphordüngung.

### b) Arsen.

Das Vorkommen von Arsen in den Pflanzen ist teils auf den nicht seltenen Arsengehalt des Bodens (Literatur bei F. CZAPEK II, S. 513), teils auf die Gegenwart dieses Elementes in Kunstdüngern (J. STOKLASA [10]) und Schädlingsbekämpfungsmitteln (H. REMMLER) zurückzuführen.

Ausgedehnte Untersuchungen über den Arsengehalt der verschiedensten Pflanzen und pflanzlichen Nahrungsmittel haben F. JADIN und A. ASTRUC (1) angestellt. Aus ihrer 1914 erschienenen Arbeit stammen die Angaben der Tabelle 59, in der auch die von ihnen ermittelten Mangangehalte aufgenommen wurden.

Tabelle 59.

	In 1 kg Trockensubstanz	
	Arsen mg	Mangan mg
Medicago sativa . . . . .	0,50	50,0
Hedysarum humile . . . . .	0,56	43,3
Vicia sativa . . . . .	0,54	26,8
Trifolium pratense . . . . .	0,37	53,8
Solanum tuberosum, Knollen . . . . .	0,31	1,4
Beta vulgaris, Wurzeln . . . . .	0,61	16,3
Populus nigra, Blätter . . . . .	0,19	174,6
Castanea vulgaris . . . . .	0,11	15,6
Oryza sativa . . . . .	0,08	9,3
Zea Mays, Körner . . . . .	0,36	19,4
Zea Mays, Stengel und Blätter . . . . .	0,27	41,3
Hordeum distichum . . . . .	0,55	37,8
Avena sativa . . . . .	0,62	49,7
Kleie . . . . .	0,12	85,9
Wiesenheu . . . . .	0,53	169,3

Neuere Angaben über den Arsengehalt von Lebensmitteln und besonders mit Bleiarseniat gespritztem Obst sind bei TH. VON FELLEBERG (3) einzusehen. Alte Blätter enthalten in der Frischsubstanz mehr Arsen als junge, deren Asche jedoch arsenreicher ist als die alter Blätter. J. BANG führte den Arsengehalt des Harnes auf die mit der Nahrung aufgenommenen As-Mengen zurück. Aus dem im Seewasser gelösten Arsen stammen die wiederholt in Meeresalgen aufgefundenen Mengen dieses Elementes (H. MARCELET, JONES). H. S. READ und How finden in chinesischen Algen gleichsinnige Unterschiede im Jod- und Arsengehalt.

Über eine besondere Funktion des Arsens im pflanzlichen Stoffwechsel ist nichts bekannt.

## 10. Schwefel und Selen.

Die hier noch abzuhandelnden Elemente der 6. Gruppe des periodischen Systems sind Verwandte des Sauerstoffs, den selbst zu besprechen sich erübrigt, da er nur in Verbindung mit anderen Elementen (Phosphat, Sulfat) dem Mineralbestand der Pflanzen angehört. Wie überall ist auch beim Schwefel eine Vertretung durch das ihm nahestehende Selen nicht möglich entgegen älteren Vermutungen C. CAMERONS.

### a) Schwefel.

In den vorstehenden nach den WOLFFSchen Aschenanalysen berechneten Tabellen ist zwar auch überall der Schwefelgehalt angeführt, doch erfährt gerade der Schwefel beim gewöhnlichen Veraschen größere Verluste, so daß die meisten der dort angeführten Werte zu niedrig sind (S. BOGDANOW). Mit Hilfe der brauchbaren Peroxydmethode fanden E. B. HART und W. H. PETERSON weit höhere Schwefelgehalte (Tabelle 60).



Tabelle 60.

In 1 kg lufttrockener Substanz (E. B. HART und W. H. PETERSON) bzw. Trockensubstanz (E. WOLFF [1]):

	E. B. HART und W. H. PETERSON g S	E. WOLFF (1) g S		E. B. HART und W. H. PETERSON g S	E. WOLFF (1) g S
Luzerneheu . . . . .	2,87	1,70	Sojabohne . . . . .	3,41	0,34
Luzernesamen . . . . .	2,92	—	Weißer Gartenbohne . . . . .	2,32	0,52
Gerstenkörner . . . . .	1,53	0,19	Buchweizen . . . . .	1,36	0,12
Gerstenstroh . . . . .	1,47	0,83	Reis . . . . .	1,26	—
Haferkörner . . . . .	1,80	0,22	Zwiebel . . . . .	5,68	1,15
Haferstroh . . . . .	2,18	0,92	Kartoffeln . . . . .	1,37	0,99
Roggenkörner . . . . .	1,23	0,11	Zuckerrübe . . . . .	1,28	0,64
Roggenstroh . . . . .	0,49	0,76	Turnips . . . . .	7,40	3,58
Weizenkörner . . . . .	1,64	0,03	Timothee . . . . .	1,90	0,78
Weizenstroh . . . . .	1,60	0,53	Kohlrübe . . . . .	8,17	—

Demgemäß macht die dem Boden mit den Ernten entzogene Schwefelmenge für mittlere Erträge an Getreidekörnern und Stroh etwa zwei Drittel der hierfür benötigten Phosphormenge aus, bei Wiesengräsern ist sie dieser etwa gleich und bei Leguminosen kann sie sogar größer sein. Nach G. BERTRAND und L. SILBERSTEIN (2) ist das Verhältnis S:P selten  $< \frac{1}{3}$ , häufig  $> 1$ , meist schwankt es zwischen 0,3 und 1,7, in oberirdischen Teilen zwischen 0,44 und 1,56. Da das Schwefelerfordernis der Kulturpflanzen somit durchaus nicht so gering ist, als man früher annahm, und weil andererseits der Boden an aufnehmbarem Schwefel arm sein kann, verdienen die vielfach günstigen Erfahrungen der Amerikaner mit der Schwefeldüngung (BACON und LINT) auch bei uns erhöhte Beachtung.

R. S. MARSH untersuchte die zeitlichen Veränderungen des Schwefelgehaltes in Organen des Apfelbaumes, wo gleichfalls die vorgefundene Schwefelmenge den Phosphorgehalt sogar übertreffen kann. Das Minimum des Schwefelgehaltes der Zweige und Blätter zweier Apfelsorten fiel in den Mai, das Maximum in den Oktober (0,32 % der Trockensubstanz). Der Gehalt der Rinde wies zwei Maxima (Januar und Mai) und zwei Minima (Juli und September) auf. Bei Schwefelmangel tritt Chlorose ein und der Stärkegehalt erfährt eine Verringerung.

Nach L. DULK nimmt der Schwefelgehalt von Buchenblättern mit fortschreitender Wachstumsperiode in folgender Weise ab:

Buchenblätter	Schwefel (S) in		Buchenblätter	Schwefel (S) in	
	1 kg Trockensubstanz g	1000 Blättern g		1 kg Trockensubstanz g	1000 Blättern g
26. Mai . . . . .	13,27	0,448	26. September . . . . .	6,88	0,348
26. Juni . . . . .	9,39	0,460	26. Oktober . . . . .	5,68	0,308
26. Juli . . . . .	7,12	0,392	7. November . . . . .	5,64	0,236
25. August . . . . .	7,72	0,492			

Aus den in Tabelle 47 wiedergegebenen Analysen von Platanenblättern von G. M. TUCKER und B. TOLLENS ist gerade umgekehrt ein ständiger Anstieg des Schwefelgehaltes bis zum Ende der Vegetation zu ersehen. Hierzu macht auch E. TIEGS einschlägige Angaben. Inwieweit die dort angeführten täglichen Schwankungen des Schwefelgehaltes von Blättern zufälliger Art sind, läßt sich nicht ersehen.

Über die Fraktionen des Schwefels im Pflanzenkörper und zugleich über den Einfluß der Düngung auf ihr Mengenverhältnis unterrichtet die nach Angaben H. W. PETERSONS zusammengestellte Tabelle 61.

Der Gesamtschwefel ist in der frischen Substanz bestimmt worden, im Trockenschrank erleiden grüne Pflanzen einen Verlust an flüchtigem Schwefel. Welcher Art die im Rotklee, Gras und Zuckerrüben vorkommenden flüchtigen Schwefelverbindungen sind, ist unbekannt. In Cruciferen sind es die Senföle, in Alliumarten die ihnen nahestehenden Lauchöle. Auch in Leguminosen wurden

Tabelle 61.

	Schwefel (S) in 1 kg Trockensubstanz					
	Gesamt-S g	Lösli. Sul- fat-S g	Pflichtiger S g	Unoxydierter S		S-Verlust b. Trocknen g
				löslich g	unlöslich g	
Kohl . . . . .	8,18	1,95	0,77	4,09	1,11	—
Zuckerrüben . . . . .	0,53	0,18	—	0,15	0,20	0,06
Luzerneheu . . . . .	3,61	1,79	—	0,75	1,08	0,15
Raps ungedüngt . . . . .	4,22	0,51	—	1,93	0,75	—
„ gedüngt mit N, P, K . . . . .	1,60	—	—	1,06	0,71	—
„ „ „ N, P, K + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	9,40	6,00	—	2,00	0,76	—
„ „ „ N, P, K + CaSO <sub>4</sub> . . . . .	7,94	3,04	—	2,53	0,78	—
Radieschen gedüngt mit N, P, K . . . . .	1,73	—	0,10	0,90	0,09	0,34
„ „ „ N, P, K + CaSO <sub>4</sub> . . . . .	8,20	4,20	0,38	2,30	1,46	0,71
Klee „ gedüngt mit N, P, K . . . . .	1,12	—	0,04	0,24	0,92	0,08
„ „ „ N, P, K + CaSO <sub>4</sub> . . . . .	2,35	0,71	0,14	0,93	0,63	0,21

lauchähnlich riechende Stoffe beobachtet (F. CZAPEK II, S. 183 ff.). Der flüchtige Schwefel wird beim Radieschen und Klee durch Düngung mit Sulfaten gesteigert (siehe auch E. MAURIN, D. H. WESTER [1], DAFERT und THOMA). Auch die anorganischen Sulfate, deren sich die höhere Pflanze als ausschließlicher Quelle der Versorgung mit Schwefel bedient, erfahren durch die Düngung mit schwefelsauren Salzen eine Vermehrung. In manchen Pflanzen kann der Sulfatschwefel weitaus überwiegen. So konnte A. RIPPEL (1, 4) aus ganzen Pflanzen von *Tropaeolum maius* nahezu den gesamten Schwefel mit Wasser extrahieren und mit Bariumchlorid fällen. Auf das Vorkommen von Gips in Pflanzen wurde bereits hingewiesen (S. 247). Von den organisch gebundenen Schwefelformen wären einmal die Ätherschwefelsäuren zu nennen, wie sie der Tierkörper produziert, die aber nach der Auffindung der Sulfatase durch C. NEUBERG (2) in Pilzen zu schließen, auch im Pflanzenreich mehr verbreitet sein dürften. Eine Esterschwefelsäure haben C. NEUBERG und H. OHLE im Agar aufgefunden (M. LÜDTKE [2]). Einem anderen Typus gepaarter Schwefelsäuren gehört die in Senfölglykosiden vorkommende Schwefelsäure (Myronsäure) und das Sulfon im Cheirolin des Goldlacksamens (W. SCHNEIDER) an. Die Bindung des Schwefels in den Senfölen entspricht der Isothiocyansäure. Rhodanide fand KOOPER im Coniferensamen und im Zwiebelsaft. Den Hauptteil des organisch gebundenen Schwefels der Pflanzen macht jedoch der Cystinschwefel der Eiweißstoffe aus. Die pflanzlichen Proteine enthalten stets unter 2% Schwefel (F. CZAPEK II, S. 23 und 55). Auf das Vorkommen von SH-Gruppen in manchen Eiweißstoffen deutet die Purpurfärbung mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung hin (C. GOLA).

#### b) Selen.

Das Vorkommen dieses Elementes in Pflanzen ist strittig. Die Angaben TH. GASSMANN'S über verbreitetes Vorkommen von Spuren seleniger Säure in Pflanzen und Tieren wurden von FRITSCH (2) nachgeprüft und verneint. Über die Einwirkung des Selens auf den Bau- und Betriebsstoffwechsel der Pflanze stellte J. STOKLASA (3) umfassende Untersuchungen an (vgl. auch TARINA und LEVINE).

### 11. Halogene.

Fluor, Chlor, Brom und Jod sind alle als Bestandteile von Pflanzenaschen bekanntgeworden. Besonders das Chlor kann sich entsprechend dem hohen NaCl-Gehalt mancher Böden in der Pflanze anhäufen. Früher war es das Chlor, heute ist es das Jod, dem sich das Interesse im Hinblick auf eine ihm allenfalls zukommende Bedeutung für die Pflanze zuwendet.

## a) Chlor.

Über den Chlorgehalt der Pflanzen und ihrer Organe sowie seine großen Schwankungen geben die vorangegangenen Tabellen Aufschluß. A. J. VANDELVELDE untersuchte den Chlorgehalt der Blätter verschiedener Pflanzenarten, die sich ihrer Herkunft und ihrem Alter nach unterschieden. Er fand ganz unregelmäßige Schwankungen, so daß sich gesetzmäßige Beziehungen daraus nicht ableiten ließen. Besonders reich an Chlor sind die auf kochsalzhaltigem Boden wachsenden Halophyten, die zum Teil ihre Chlorbegierigkeit auch auf salzarmen Böden bewahren (A. F. W. SCHIMPER). Eine umfassende mikrochemische Studie über die Verbreitung des Chlors im Pflanzenreiche liegt von J. JUNG vor. Als chlorfeindlich sind Blau- und Grünalgen des Süßwassers — Valonia als Repräsentant der Meeresalgen ist hingegen für Chloride sehr permeabel (HÖBER) —, Flechten, Moose, Lycopodiaceen, Coniferen, Betulaceen, Salicaceen, Rosaceen, Ericaceen und Orchideen anzusprechen, als chlorhold Equisetaceen, Cannabaceen, Ulmaceen, Urticaceen, Euphorbiaceen, Polygonaceen, Chenopodiaceen, Amarantaceen, Cruciferen, Tamaricaceen, Malvaceen, Umbelliferen, Primulaceen, Compositen, Liliaceen und Iridaceen. Bekannte Halophyten gehören in diese Familien, doch können Angehörige ein und derselben Familie ein abweichendes Verhalten aufweisen. Über die Empfindlichkeit mancher Kulturpflanzen gegen Chloride handelt eine größere Literatur (AD. MAYER [1], S. 282; O. NOLTE [1], A. BECKER), die noch durchaus nicht zu einer Klärung der sehr verworrenen Sachlage geführt hat. M. v. WRANGELL (2) bezeichnet den Senf als chloempfindlich. Der Chlorgehalt der Tabakblätter ist neben anderen Aschenbestandteilen für ihre Glimmfähigkeit bedeutungsvoll, indem ein hoher, etwa durch chloridhaltige Düngemittel bedingter Chlorgehalt sie herabsetzt. NESSLER suchte diese Erscheinung mit der Einhüllung der Kohlenpartikeln in die bei der Verbrennung schmelzenden Chloride zu erklären. Die meisten der hier einschlägigen Arbeiten sind bei BODNÁR und BARTA sowie bei W. W. GARNER (2) angeführt, der gezeigt hat, daß kleine Chloridgaben dem Tabak sogar zuträglich sein können.

Was die Verteilung des Chlors in der Pflanze anbelangt, so häuft es sich gern ähnlich wie das Natrium in den Blättern (s. Tabelle 29 und 38) an, doch gibt es auch Fälle, wo der Chlorgehalt von Blättern und Stengeln wenig unterschiedlich ist. Im Stengel nimmt der Chlorgehalt nach oben zu, besonders viel Chloride sind im Zellsaft der parenchymatischen Gewebe gelöst.

Das Chlor wird heute trotz seiner großen Verbreitung als ein für die Pflanze entbehrliches Element angesehen. Die alten Versuche F. NOBBES (mit BÄSSLER und SIEGERT), der die Notwendigkeit des Chlors für die Stärkeabwanderung aus den Blättern des Buchweizens folgerte, haben im ganzen eine ablehnende Kritik erfahren und werden heute mit Unterschieden in der Zusammensetzung des verwendeten Nährstoffgemisches erklärt (A. MAYER [1], S. 280 und [2]; P. KÖNIG, J. ARNDT; O. NOLTE [1], S. 32—35 und 81). Nach W. SCHNEIDEWIND, D. MAYER und F. MÜNTER sollen allerdings Chloride der Stärkeverzuckerung durch Diastase förderlich sein (siehe auch HIBBARD). Für einen geringen Chlorbedarf des Buchweizens sprechen sich TH. PFEIFFER und W. SIMMERMACHER, des Hafers und der Gerste F. FARSKY, des Maises und der Bohne C. ASCHOFF aus. Ja selbst für einen Halophyten, *Psamma arenaria*, ist die Entbehrlichkeit des Chlors durch W. KNOP (3) erwiesen worden. So bedürfen denn auch die verschiedentlichen Angaben über spezifische Wirkungen des Chlors auf Ertrag und Qualität der Kulturpflanzen einer sorgfältigen Durcharbeitung.

## b) Fluor.

Die weite Verbreitung des fluorhaltigen Minerals Apatit in den Gesteinen erklärt das häufige Vorkommen kleiner Mengen dieses Elementes in Boden, Wasser und Organismen.

Den Fluornachweis in Pflanzen führten Fürst zu SALM-HOLSTMAR, N. ALVISI, A. GAUTIER und P. CLAUSMANN. Die Letztgenannten fanden in Blättern 30—140 mg Fluor, in Zweigen 3,6—17 mg F pro 1 kg Trockensubstanz. Besonders fluorbedürftige Pflanzen oder besonderer Fluorreichtum in pflanzlichen Organen waren nicht festzustellen, auch war keine einfache Beziehung zwischen Fluor- und Phosphorgehalt zu erkennen — bekanntlich ist Fluor ein regelmäßiger Bestandteil der Knochen (Methodisches bei A. MAYRHOFER und A. WASITZKY).

Manche Forscher (SALM-HOLSTMAR, P. MAZÉ [3]) erblickten im Fluor ein lebenswichtiges Element für die Pflanze. Jedoch fanden diese Angaben bei ihrer Überprüfung keine Bestätigung (G. TAMMANN, TH. PFEIFFER und Mitarbeiter).

## c) Jod.

Der Kreislauf dieses allgegenwärtigen Elementes in der Natur ist vor allem durch die Arbeiten von TH. VON FELLEBERG (2) und K. SCHARRER aufgeklärt worden. Eine wichtige Etappe in diesem Kreislauf bedeutet das Vorkommen von Jod in der Pflanze. Von älteren Arbeiten über den Jodgehalt der Pflanzen sei auf AD. CHATIN, A. GAUTIER und P. BOURCET hingewiesen, nach denen die Chenopodiaceen und Liliaceen viel mehr Jod aufnehmen als die Solanaceen und Umbelliferen. Aber erst durch die Mikrojodbestimmung TH. v. FELLEBERGS (1) ist es möglich geworden, ein Bild von der Verbreitung und Verteilung des Jods in Pflanzen zu gewinnen. Der erwähnten Arbeit TH. v. FELLEBERGS (1) sind die Angaben der Tabelle 62 entnommen.

Tabelle 62.

	In 1 kg urspr. Substanz		In 1 kg Frisch- substanz
	$\gamma$ J		$\gamma$ J
Feldsalat . . . . .	20—30	Helianthus tuberosus:	
Brunnenkresse . . . . .	448	Blätter . . . . .	29
Rhabarberblätter . . . . .	21—28	Stengel . . . . .	3,2
Rhabarberstengel . . . . .	3—10	Wurzeln . . . . .	22
Kartoffel ungeschält . . . . .	11—18	Knollen . . . . .	12
„ geschält . . . . .	4—7	Helianthus annuus:	
Apfel, Frucht . . . . .	2	Blätter . . . . .	77
„ Kerngehäuse . . . . .	19—32	Stengel . . . . .	78
Orange, Frucht . . . . .	15	Wurzeln . . . . .	68
Zitrone, Frucht . . . . .	106	Blüten . . . . .	14
Weizenkörner . . . . .	2—27	Samen . . . . .	42
Agar-Agar . . . . .	1660		
Meerestang getrocknet . . . . .	900000		

Im allgemeinen darf man sagen, daß die angeführten Zahlen mehr oder weniger Zufallswerte sind, da die Jodaufnahme der Pflanzen vom Gehalt ihrer Umgebung

Tabelle 63.

	Jod (J) in $\gamma$ -% Trockensubstanz		
	ohne Jod- düngung	0,5 mg J pro Gefäß	1,0 mg J pro Gefäß
Rotklee . . . . .	63	125	200
Luzerne . . . . .	56	130	575
Erbsen, Samen . . . . .	11	15	24
„ Stroh . . . . .	61	250	260
Wiesenhafer . . . . .	75	450	990
Wiesenfuchsschwanz . . . . .	57	90	125
Hafer, Körner . . . . .	13	19	32
„ Stroh . . . . .	36	60	205
Sommergerste, Körner . . . . .	9	24	22
„ Stroh . . . . .	95	150	280

abhängt. (Weitere Angaben bei W. GAUS und R. GRIESSBACH. Über den Jodgehalt von Tabakblättern siehe SCHWAIBOLD.) Durch Beidüngung von Jod (KJ) kann die Jodresorption sehr gesteigert werden, wie u. a. Gefäßdüngungsversuche K. SCHARRERS und J. SCHWAIBOLDS mit einem Boden von 10  $\gamma$ -% löslichem Jod und verschiedenen Kulturpflanzen ergab (Tabelle 63).

Verhältnismäßig jodreich sind die Blätter, jodarm die Samen, eine Verteilung, die nicht gerade für eine funktionelle Betätigung dieses Elementes in der Pflanze spricht. Die in obiger Tabelle 62 angeführten Kulturpflanzen lassen ein verschiedenes Jodaufnahmevermögen erkennen. Besonders viel Jod speichern die Wasserpflanzen, höhere und niedere. Vor allem sind die Meeresalgen seit langem als sehr jodreiche Organismen bekannt (neuere Angaben bei C. SAUVAGEAU). Auch sie verhalten sich in Hinblick auf die Jodaufnahme verschieden. Besonders große Jodmengen finden sich in Laminarien. Kürzlich erst fand H. KYLIN (2) in *Laminaria digitata* und *L. Cloustonii* 0,23, in der Rhodophyceae *Trilliella intricata* sogar 0,53% des Frischgewichtes an Jod vor. Das Jod kommt in Meeresalgen teils in anorganischer, teils in organischen Verbindungen unbekannter Art vor. Oberflächlich ausgeschiedene Jodid-oxydasen zersetzen Jodide, so daß es zu einer Verflüchtigung des Jods kommen kann (P. DANGEARD). Etwa 90% des in Blättern und Stengeln von *Laminaria* enthaltenen Jods sind wasserlöslich und reagieren „jodidartig“; von dem unlöslichen Jod ist ein Teil an Alginsäure, ein anderer an Kalk gebunden (LUNDE und CLOSS). Der Jodgehalt der Laminarien soll zu ihrem Arsengehalt in Beziehung stehen (B. E. READ und G. K. HOW). Die Bindungsweise des Jods in der tierischen Schilddrüse ist durch die Konstitutionsermittlung des Thyroxins als eines jodierten 4-(4'-Oxyphenyl)-Tyrosins (CH. R. HARRINGTON) weitgehend aufgeklärt.

Das Jod wurde von P. MAZÉ (3) als ein für die Maisentwicklung in Spuren notwendiges Element bezeichnet. In neuerer Zeit erblickt J. STOKLASA (4) im Jod einen unentbehrlichen Faktor für die Stoffbildung bei Halophyten und schrieb ihm einen besonderen Einfluß auf die Atmung, den Abbau organischer Säuren, auf die Bildung der Furfuroide und des Chlorophylls zu. Doch herrscht wohl die Anschauung von der Entbehrlichkeit des Jods vor.

#### d) Brom.

Das Vorkommen von Brom im menschlichen Körper (H. BERNHARDT und H. UCKO) läßt auf einen Bromgehalt der pflanzlichen Nahrungsmittel schließen. Doch ist das Vorkommen von Brom in höheren Pflanzen noch nicht untersucht worden. In Meeresalgen dürfte Brom nicht selten vorkommen (C. SAUVAGEAU [1926], H. KYLIN [2]).

#### Literatur.

- ABERSON, J. H., u. F. EVERSMAAN: Landbouwk. Tijdschrift **1**, 161 (1924). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. **B. 4**, 262 (1925). — ADLER, O.: Zbl. Bakter. II **11**, 218 (1903). — ADOBJÁN, J.: J. Landw. **50**, 193 (1902). — AGULHON, H.: Ann. Inst. Pasteur **24**, 321 (1910); C. r. **150**, 288 (1910). — AHRENDT, R.: Landw. Versuchsstat. **1**, 50 (1860). — ALEXANDROW, W.: Bull. Univ. Tiflis **1923**. — ALVISI, U.: Gazz. chim. ital. **42 II**, 450 (1912). — AMAR, M.: C. r. **136**, 1301 (1903); Ann. des Sci. natur. bot. **19**, 195 (1904). Ref. Jber. Agrik.chemie **1904**, 235. — AMTHOR, C.: Z. physiol. Chem. **6**, 227 (1882). — ANDERSEN, F. G.: Plant Physiol. **4**, 459 (1929). — ANDRÉ, G.: (1) Bull. Soc. Chim. France **25**, 610 (1919). Ref. Chem. Zbl. **1**, 499 (1921); (2) C. r. **129**, 1262 (1900); **133**, 1011 (1901); **167**, 1004 (1918); (3) Ebenda **131**, 1222 (1900); (4) Ebenda **138**, 1510, 1712 (1904); (5) Ebenda **146**, 1420 (1908); **150**, 713 (1910); (6) Ebenda **147**, 1485 (1908); (7) Ebenda **149**, 45 (1909); **156**, 564 (1913); (8) Ebenda **151**, 1378 (1910); (9) Ebenda **153**, 1234 (1911); (10) Ebenda **154**, 1103 (1912); **155**, 1528; **156**, 564; (11) Ebenda **154**, 1627, 1817 (1912); (12) Ebenda **156**, 1164 (1913); Jber. Agrik.chem. **1913**, 171; (13) C. r. **156**, 1914 (1913); Bull. Soc. Chim. France **21**, 258 (1917); (14) C. r. **172**, 563 (1916); (15) Ebenda **162**, 563 (1916). — ANDRÉ, G.,

- u. E. DEMOUSSY: (1) Bull. Soc. Chim. biol. **9**, 861 (1927). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A. **13**, 198 (1929); (2) C. r. **184**, 1501 (1927). — ARENS, K.: Planta **10**, 814 (1930). — ARNAUDOV, N.: Jb. Univ. Sofia **23**, 3 (1927). Ref. Ber. Biol. **13**, 602 (1930). — ARNDT, J.: Die Ernährg d. Pflanze **18**, 177, 191 (1922). — ARRHENIUS, O.: Medd. Centralanst. försöks. jordbr. Stockholm Nr 244, 3 (1923), Nr 256, 3 (1924). Ref. Z. Pflanzenernährg Düngg B. **5**, 43 (1926). — ARTIS, B., u. H. L. MAXWELL: Chem. News **114**, 62. Ref. Chem. Zbl. **1916 II**, 1167. — ASCHOFF, C.: Landw. Jb. **19**, 113 (1890). — Aso, K.: (1) Bull. Agric. Coll. Tokyo **5**, 239, 263 (1902/3); (2) Ebenda **4**, 81 (1900); (3) Ebenda **4**, 387 (1902); (4) Festschrift für Julius Stoklasa, S. 145. Berlin 1928. — ATTERBERG: (1) J. Landw. **1901**, S. 97; (2) Landw. Jb. **15**, 415 (1886); **16**, 757 (1887).
- BAAS BECKING, L. G. M.: Tijdschr. nederl. dierkd. Vermgg. **1**, 10 (1928). Ref. Ber. Biol. **10**, 186 (1929). — BACHMANN, FR.: Jb. Bot. **61**, 372 (1922). — BACKOFEN, F.: Chemikerztg **24**, 16 (1900). — BACON u. LINT: Amer. Fertilizer **59**, 10 (1923). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. B. **5**, 279 (1926). — BAILEY, F. M.: Rep. Mines Watsonville. Ref. Bot. Zbl. **76**, 104 (1898). — BALICKA-IWANOWSKA, G.: Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**, 616. Ref. Chem. Zbl. **1907 I**, 1700. — BANG, J.: Biochem. Z. **165**, 377 (1925). — BARNES, C. R.: Science **15**, 460 (1902); ref. Bot. Zbl. **95**, 638. — BARRENSCHEEN, H. K., u. Mitarbeiter: Ebenda **197**, 261 (1928); **219**, 364 (1930). — BARTH: Mitt. dtsh. Landw.-Ges. **14**, 15 (1899). — BASKERVILLE, CH.: J. amer. chem. Soc. **18**, 402 (1896). — BATALIN, A.: Regels Gartenflora **25**, 136 (1876); Bot. Zbl. **21**, Nr 8 (1885); **27**, 92 (1886). — BATEMAN, W. G., u. L. S. WELLS: J. amer. chem. Soc. **39**, 811 (1917); Chem. Zbl. **1921 I**, 31. — BAUER, H.: Naturwiss. Z. f. Forst- u. Landw. **1911**, 409; **1912**, 188. — BAUER-WORMS: Hess. Landw. Z. **97**, 271. — BAULE, B.: Landw. Jb. **59**, 341 (1924); **62**, 139 (1925). — BAUMGÄRTEL: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **126**, 41 (1917). — BECHMANN, EU.: Z. Bot. **22**, 289 (1929). — BECK, R.: Lehre von den Erzlagernstätten, 3. Aufl., Bd 2, S. 497. Berlin 1909. — BECKER, A.: Angew. Bot. **12**, 73 (1930). — BELZUNG, E.: J. de Bot. **7**, 221 (1893). — BENECKE, W.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **12**, 105 (1894); Jb. Bot. **28**, 487 (1895); Bot. Ztg **54 I**, 97 (1896); (2) Ebenda **56**, 83 (1898); (3) Ebenda **1903**, 79. — BENECKE, W., u. L. JOST: Pflanzenphysiol. **1**, 4. Aufl., 1924. — BERZELLER, L., u. H. WASTL: Biochem. Z. **177**, 168 (1926). — BERG, RAGNAR: (1) Ebenda **165**, 461 (1925); (2) Die Vitamine. Leipzig. — BERNHARDT, H., u. H. UCKO: Biochem. Z. **155**, 174 (1925); **170**, 459 (1926). — BERSCH, W.: Z. Moorkultur u. Torfverw. **7**, 109 (1909). — BERTHELOT: (1) C. r. **141**, 433, 793, 1182; Chem. Zbl. **1905 I**, 142, 476; (2) Ebenda **142**, 313, 249. Ref. Chem. Zbl. **1906 I**, 68, 859. — BERTRAND, (1) G.: Ann. Agron. **22**, 116 (1896); **23**, 385 (1897). Ref. in Zbl. Agrik.chem. **27**, 825 (1898); C. r. **120**, 266; **121**, 166; **122**, 1132, 1215; **124**, 1032, 1355 (1897); (2) Intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 1903, Ber. III, 839. — BERTRAND, G., u. M. JAVILLIER: C. r. **152**, 1337 (1911); **154**, 381, 616 (1912); Bull. Pharm. **19**, 193 (1912). — BERTRAND, G., u. M. MOCRAGNATZ: (1) C. r. **175**, 458 (1922); Bull. Soc. Chim. de France **37**, 554. Ref. Chem. Zbl. **1925 II**, 829; (2) C. r. **175**, 112 (1922); **179**, 1566 (1924); (3) C. r. **190**, 21 (1930); Ann. Inst. Pasteur **44**, 543 (1930). Ref. Ber. Biol. **14**, 9; **15**, 517. — BERTRAND, G., u. J. PERIETZEAU: Ann. Sci. agron. franç. **45**, 77, 86 (1928). — BERTRAND, G., u. M. ROSENBLATT: (1) Ebenda 431; (2) Bull. Soc. Chim. de France (4) **31**, 125 (1922); C. r. **173**, 1118 (1921); (3) Bull. Soc. Chim. de France (4) **29**, 910 (1920). Ref. Chem. Zbl. **1922 I**, 358; C. r. **173**, 333. Ref. Chem. Zbl. **1921 III**, 1034; (4) C. r. **174**, 491 (1922); (5) Ebenda **187**, 266 (1928); (6) Ebenda **190**, 985 (1930). — BERTRAND, G., u. L. SILBERSTEIN: (1) Ebenda **186**, 477 (1928); (2) Ebenda **189**, 1045 (1929). — BERTRAND, G., u. C. VORONCA-SPIRIT: Ebenda **188**, 1199 (1929); **189**, 73 (1929); Ann. Inst. Pasteur **44**, 270 (1930). — BIALOBLOCKI, v.: Landw. Versuchsstat. **13**, 424. — BIEDERBECK, A.: Zuckerrübenbau **1927**, H. I. — BIEDERMANN, W., u. C. JERNAKOFF: Biochem. Z. **149**, 309 (1924). — BIRNER u. LUCANUS: Landw. Versuchsstat. **7**, 363 (1864); **8**, 128 (1865). — BISHOP, W. B. S.: Austral. J. exper. Biol. a. med. Sci. **5**, 125 (1928). Ref. Ber. Biol. **9**, 410 (1929). — BLACKMAN, V. H.: Ann. of Bot. **34**, 299 (1920). — BLANCK, E.: (1) Landw. Versuchsstat. **64**, 243 (1906); (1) Fühlings landw. Ztg **65**, 533 (1916); (3) Ebenda **65**, 441, 508 (1916). — BLANCK u. HAHNE: Unters. u. Vers. mit Kalksalpeter B.A.S.F. — BOBROWNICKA-ODRZYWOLSKA: Bull. Acad. Pol. Sc. Lett., Cl. Math. B. **1925**, 801. Ref. Z. Pflanzenernährg Düngg A. **10**, 369 (1928). — BODE, G., u. K. HEMBD: Biochem. Z. **124**, 84 (1921). — BÖDECKER u. EKDARDT: Ann. Chem. u. Pharm. **100**, 294 (1856). — BODNÁR, J.: Biochem. Z. **165**, 1 (1925). — BODNÁR, J., u. L. BARTA: Ebenda **227**, 428 (1930). — BOGDANOW, S.: J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 407. Ref. Chem. Zbl. **1899 II**, 489. — BOHLMANN, H.: Über die angeblich „giftige“ Wirkung des Aluminiumions auf das Pflanzenwachstum. Jena 1926. — BÖHM, J.: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **71 I**, 287 (1875). — BOLLEN, W. B., u. R. E. NEIDIG: Soil Sci. **24**, 69 (1927). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **13**, 195 (1929). — BORESCH, K.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **38**, 287 (1920); (2) Ebenda **42**, 284 (1924). — BORESCH, K., J. SACHSE u. R. KREYZI: Stoklasa-Festschr. S. 167 (1928). — BORGREVE, B., u. HORNBERGER: Z. Forst- u. Jagdwesen **10**, 154 (1886). — BORTELS, H.:

(1) *Angew. Bot.* **11**, 285 (1929); (2) *Biochem. Z.* **182**, 301 (1927). — BOURCET, P.: C. r. **129**, 768 (1899); **130**, 1721 (1900); **132**, 1364 (1901). — BRAMBRING, F.: Z. Bot. **73**, 241 (1930). — BRAUN, I.: Fortschr. Landw. **2**, 776 (1927). — BREAZEALE, J. F.: J. agricult. Res. **26**, 303 (1923). — BREAZEALE, J. E.: Soc. Amer. Chem. J. **28**, 1013 (1906). — BREDEMANN, G., u. H. FABIAN: Fortschr. Landw. **3**, 406 (1928). — BREHMER, W. v.: (1) Arb. biol. Reichsanst. Land- u. Forstw. **1921**, 274; Die Ernährg d. Pflanze **18**, 82 (1922); (2) Zit. bei ECKSTEIN. — BREHMER, W. v., u. J. BÄRNER: Die Ernährg d. Pflanze **15**, 300 (1929). — BRENCHLEY, W. E.: (1) Brit. med. J. **2**, 9 u. 10; Chem. Zbl. **1924 II**, 1105; (2) Inorganic plant poisons and stimulants, 2. ed. Cambridge: Univ. Press 1927. — BRENCHLEY, W. E., E. T. MASKELL u. K. WARINGTON: Ann. Biol. **14**, 45 (1927). — BRENCHLEY, W. E., u. THORNTON: Proc. roy. Soc. B **98**, 373 (1925). — BRENCHLEY, W. E., u. Warington: Ann. of Bot. **41**, 167 (1927); Ber. Biol. **4**, 431 (1927). — BRENNER, W.: Sv. bot. Tidskr. **12**, 91 (1918). — BREWER, P. H., u. R. H. Carr: Soil Sci. **23**, 165 (1927). Ref. Z. Pflanzenernährg, usw. A **13**, 127 (1929). — BRIEGER: Zit. bei FLÜGGE. — BRIEGER, F.: Jb. wiss. Bot. **69**, 295 (1928). — BROOKS, S. C.: Proc. roy. exper. Biol. a. Med. **27**, 25 u. 409 (1929/30). Ref. Ber. Biol. **14**, 599; **15**, 392. — BROWN, J. W.: Ann. of Bot. **43**, 817 (1929). Ref. Ber. ges. Physiol. **55**, 324 (1930). — BROWNE, C. A.: Pennsylv. Dep. Agric. Bull. **58**, 46; Rep. **1899**, 534. Ref. in Exp. Stat. Rec. **12**, 555 (1901). — BRUNSWIK, H.: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. I **129**, 115 (1920). — BUNGE, G.: Liebigs Ann. **172**, 16 (1874). — BURD, J. S.: J. agric. Res. **18**, 51 (1919). — BURKSER, E., J. BRUN u. K. BRONSTEIN: Biochem. Z. **181**, 144 (1927). — BURKSER, E., M. SCHAPIRO u. K. BRONSTEIN: Ebenda **211**, 323 (1929). — BURKSER, E., W. KONDOGURI, W. MILGEWSKA u. K. BRONSTEIN: Ebenda **233**, 58 (1931). — BUROMSKY, J.: Zbl. Bakter. II **36**, 54 (1912). — BURRELL, R. C.: Bot. Gaz. **82**, 320 (1926). — BÜSGEN, M., u. E. MÜNCH: Bau und Leben unserer Waldbäume. Jena 1927. — BUTKEWITSCH, WL. S.: Biochem. Z. **161**, 468 (1925); **204**, 303 (1929).

CAMERON, C.: Roy. Dublin Soc. Proc. **1879**, S. 231. — CANALS, E.: (1) Bull. Soc. Chim. biol. **10**, 1260 (1928); **11**, 14 (1929). Ref. Ber. Biol. **13**, 415/16 (1930); (2) Bull. Soc. Chim. de France **31**, 917 (1922). Ref. Chem. Zbl. **1923 I**, 459; (3) Du rôle physiologique du magnésium chez les végétaux. Montpellier 1920. — CHATIN, AD.: C. r. (1852—1860) **82**, 128 (1876). — CHOLODNY, N.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **46**, 317 (1928); (2) Ebenda **40**, 326 (1922); Die Eisenbakterien. Jena 1926. — CHURCH, A. H.: (1) Proc. roy. Soc. Lond. **44**, 121 (1888); (2) J. chem. Soc. **1879**, 1886. — COHN, F.: Beitr. z. Biol. d. Pflanzen **4**, 365 (1887). — COLBY, G. E.: Calif. Exp. Stat. Rep. **1898**, S. 143. Ref. Exp. Stat. Rec. **12**, 946 (1901). — COLIN, H., u. J. DE RUFZ DE LAVISON: (1) C. r. **150**, 1074 (1910); (2) Rev. gén. Bot. **22**, 337 (1910); C. r. **150**, 1074 (1910). — COLLINGS, G. H.: Soil Sci. **23**, 83 (1927); Z. Pflanzenernährg, usw. B **8**, 158 (1929). — CONTEJEAN, CH.: Géographie botanique. Influence du terrain sur la végétation. Paris 1881. — CONTEJEAN, CH., u. A. GUILTEAU: C. r. **86**, 1151 (1878). — COOK, F. C.: (1) J. agricult. Res. **1916**, 877. Ref. Chem. Zbl. **1916 I**, 944; (2) J. agricult. Res. **22**, 281 (1921). — CORNEC, E. U.: C. r. **168**, 513 (1919). — COSTER, CH.: Ref. Bot. Zbl. **4**, 205 (1925). — COUNCLER: Bot. Zbl. **40**, 123 (1889). — CRÜGER, H.: Bot. Ztg **15**, 281 (1857). — CRUICKSHANK, E. M.: J. agricult. Sci. **16**, 89 (1926). Ref. bei LINTZEL. — CUSUMANO, S.: Staz. sperim. agr. Ital. **58**, 440 (1925). — CZAPEK, VON: Z. landw. Versuchsstat. Österr. **7**, 65 (1904). — CZAPEK, FRIEDRICH: Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I, Jena 1913. Bd. II, Jena 1920. Bd. III, Jena 1921.

DAFERT u. THOMA: Z. landw. Versuchsw. Österr. **24**, 1 (1921). — DAHLEN: Landw. Jb. **1874**, 321. — DANGEARD, P.: C. r. **186**, 1371 (1928); Bull. Soc. bot. France **75**, 509, 980 (1928/29). — DASZEWSKI, A. v., u. B. TOLLENS: J. Landw. **48**, 223 (1900). — DAUBE: Forstl. Blätter **7**, 177 (1883). Zit. bei BÜSGEN-MÜNCH, S. 325. — DÉHÉRAIN: Ann. des Sci. natur. (6) **6**, 340 (1878). — DELEANO, N. F.: Etude sur le rôle et la fonction des sels minéraux dans la vie de la plante. Univ. Genève. Inst. Bot. **1908**. — DEMARÇAY, E.: C. r. **130**, 91 (1900). — DEMOUSSY, E.: Ann. Agron. **26**, 251 (1900). Ref. Jber. agr. Chem. **42**, 247 (1900). — DEUBER, C. G.: Bot. Gaz. **82**, 132 (1926). Ref. Ernährg d. Pflanze **23**, 126 (1927). — DHEIN, ALF.: Landw. Jb. **70**, 255 (1929). — DICKOW, A. v.: J. Landw. **39**, 134 (1891). — DICKSON, J. G.: Amer. J. Bot. **8**, 256 (1921). Ref. Zbl. Agrikulturchem. **53**, 230 (1924). — DIKUSSAR, J.: Landw. Jb. **1930**, 79. — DIRKS, B.: Z. Pflanzenernährg usw. A **12**, 65 (1928). — DISCHENDORFER, O.: Z. wiss. Mikrosk. **38**, 138 (1921). — DITTRICH, W.: Planta **12**, 99 (1930). — DIX, W., u. ST. BISCHOF: Z. Pflanzenernährg usw. A **18**, 158 (1930). — DOBY, G., u. R. P. HIBBARD: J. of biol. Chem. **73**, 405 (1927). — DOMONTOWITSCH, M., u. A. SCHESTAKOW: Z. Pflanzenernährg usw. A **11**, 108 (1928). — DOWDING, E. S.: Ann. of Bot. **39**, 459 (1925). — DUFLOS u. SARZEAU: Ann. Chim. et Phys. (2) **44**, 334 (1830). — DUBUISSON, M.: Ann. de Physiol. **5**, 845 (1929). Ref. Ber. Biol. **14**, 421 (1930). — DULEY, F. L., u. M. F. MILLER: Missouri Agr. Exp. Stat., Res. Bull. **42**, 66 (1921). Ref. Chem. Abstr. **16**, 429 (1922) und Zbl. Agrik. chem. **51**, 188 (1922). — DULK, L.: Landw. Versuchsstat. **18**, 188 (1875). — DUTT, N. L., u. K. V. GOPALA AYYAR: Agricult. J. India **25**, 31 (1930). Ref. Ber. Biol. **15**, 521. — DWORZAK: Ebenda **17**, 398 (1874).

- EATON, F. M.: Amer. J. Bot. **14**, 212 (1927). — EBERMAYER: (1) Forstl. naturwiss. Z. **2** (1893), zit. bei BÜSGEN-MÜNCH; (2) *Physiol. Chem. d. Pflanzen* **1**, 737, Berlin 1882. — ECHEVIN, R.: Rev. gén. Bot. **39**, 405, 488 (1927). — ECKSTEIN, O.: (1) Ernährung d. Pflanze **26**, 386 (1930); (2) *Z. angew. Chem.* **40**, 42 (1927). — ECKSTEIN, O., u. A. JAKOB: *J.-Stoklasa-Festschrift*. Berlin: Parey 1928. — EGGERTZ, C. G., u. C. F. NILSON: Ref. Zbl. Agrik. chem. **1893**, 378. — EHRENBERG, P.: (1) *Landw. Jb.* **54**, 1 (1920); *Fühlings landw. Ztg* **70**, 418 (1921); (2) *Z. Pflanzenernährg usw.* **B 2**, 73 (1923). — EHRENBERG, P., u. O. NOLTE: *Landw. Versuchsstat.* **90**, 139 (1917). — EHRLICH, F., u. A. KOSMAHL: *Biochem. Z.* **212**, 162 (1929). — EHRLICH, F., u. R. v. SOMMERFELD: *Ebenda* **168**, 263 (1926). — ELSEER, E., u. J. GANZMÜLLER: *Z. physiol. Chem.* **194**, 21 (1931). — EMERLING: Zit. bei HELMKAMPF, S. 102. — EMERSON, P., u. J. BARTON: *J. amer. soc. Agron.* **14**, 182 (1922). *Ref. Exp. Stat. Rec.* **47**, 530 (1922). — EMMERLING, O., u. R. KOLKWITZ: *Mitt. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene* **H. 19**, S. 167, Berlin 1914. — ENGELS, O.: Ernährung d. Pflanze **19**, 66 (1919). — ENGLIS, D. T., u. H. A. LUNT: *Soil Sci.* **20**, 459 (1925). — EULER, HELLSTRÖM u. RUNEHJELM: *Z. physiol. Chem.* **187**, 127 (1929). — EULER, H., u. P. LINDNER: *Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung*. Leipzig 1915. — EVERSMAAN, G. H., u. J. H. ABERSON: *Landbouwk. Tijds.* **39**, 270 (1927); *Landw. Jb.* **65**, 649 (1927).
- FAACK, K.: *Mitt. landw. Lehrk. Hochsch. f. Bodenkultur Wien* **2**, 175 (1914). — FABIAN, H.: *Faserforschg* **7**, H. 1. — FARNSTEINER, K.: *Z. Unters. Nahrungsmitt. usw.* **13**, 305 (1907). — FARSKY, F.: *Z. landw. Versuchswes. Österr.* **21**, 161 (1918). — FELLEBERG, TH. V.: (1) *Biochem. Z.* **139**, 371 (1923); (2) *Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods*. *Erg. Physiol.* **25**, 176 (1926) u. München: J. F. Bergmann 1926; (3) *Biochem. Z.* **218**, 300 (1930). — FEST, F.: *J. Landw.* **56**, 1 (1908). — FISCHER, A.: *Jb. Bot.* **14**, 133 (1884). — FISCHER, H.: *Z. physiol. Chem.* **159**, 120 (1925); *Chem. Ber.* **60**, 2611 (1927). — FISCHER, W.: *Landw. Jb.* **58**, 1 (1923). — FLEURENT, E., u. L. LÉVI: *Bull. Soc. Chim. de France* **27**, 440 (1920); *Chem. Zbl.* **1920 III**, 256. — FLICHE, P., u. L. GRANDEAU: *Ann. Chim. et Phys.* (5) **2**, 354 (1874). — FLURI, M.: *Flora* **99**, 81 (1909). — FLÜGGE: *Die Mikroorganismen*, 3. Aufl. **1**, 98 (1896). — FOCKE: *Bot. Ztg* **1873**, 94; *Justs Jber.* **1873**, 291; *Verh. naturwiss. Ver. Bremen* **5**, 451 (1876). — FORCHHAMMER: *Liebigs Ann.* **95**, 84 (1855). — FRANKFORDER, G. B.: *Chem. News* **79**, 44 (1899). — FREUNDLICH, H., u. K. SÖLLNER: *Biochem. Z.* **203**, 3 (1928). — FREY, A.: *Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich* **1**, 70 (1925). *Ref. Z. Pflanzenernährg usw.* **A 8**, 382 (1926/27), und im *Handbuch der Pflanzenanatomie Bd III/1a* (1929). — FREY-WYSSLING, A.: (1) *Ber. dtsh. bot. Ges.* **48**, 179 (1930); (2) *Ebenda* **48**, 184 (1930). — FRIEDLEIN, FR.: *Biochem. Z.* **194**, 273 (1928). — FRITSCH, K.: *Jb. Agrik. chem.* **1889**, S. 109. — FRITSCH, R.: (1) *Arch. Pharmaz.* **1889**, 193; (2) *Z. physiol. Chem.* **104**, 59 (1918); **109**, 186 (1920). — FRUWIRTH, C., u. W. ZIELSTORFF: *Landw. Versuchsstat.* **55**, 9 (1901).
- GARDINER, W.: *Quart. J. microsc. Sci.* **21**, 407 (1881). — GARNER, W. W., u. Mitarbeiter: (1) *J. agricult. Res.* **23**, 27; **40**, 145 (1930); (2) *Ebenda* **40**, 627 (1930). — GASSMANN, TH.: *Z. physiol. Chem.* **98**, 182, 255 (1917); **100**, 209 (1917); **108**, 38 (1919). — GAUNERSDORFER: *Landw. Versuchsstat.* **34**, 175 (1887). — GAUS, W., u. R. GRIESSBACH: *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 13**, 321 (1929). — GAUTIER, A.: *C. r.* **128**, 643, 1069; **129**, 189 (1899); **170**, 261 (1920). — GAUTIER, A., u. P. CLAUSMANN: *Ebenda* **158**, 1389 (1914); **160**, 194 (1915); **162**, 105 (1916). — GEIGER, M.: *Jb. Bot.* **67**, 635 (1928). — GEILMANN: *J. Landw.* **68**, 107 (1920). — GERICKE, W. F.: (1) *Bot. Gaz.* **80**, 410 (1925); (2) *Soil Sci.* **29**, 207 (1930). — GERLACH: *Z. Pflanzenernährg usw.* **B 5**, 497 (1926). — GICKELHORN, J.: *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien* **129 I**, 187 (1920). — GIESECKE, F.: (1) *J. Landw.* **74**, 231 (1926); (2) *Landw. Versuchsstat.* **104**, 109 (1924). — GIESSLER, A.: *Flora* **123**, 133 (1928). — GILBERT, B. E., u. W. L. ADAMS: *Plantphysiol.* **4**, 529 (1929). — GILBERT, E., F. T. McLEAN u. L. J. HARDIN: *Soil Sci.* **22**, 437 (1926). — GILBERT, E., u. F. T. McLEAN: *Ebenda* **26**, 27 (1928). — GIESENHAGEN: *Ber. dtsh. bot. Ges.* **8**, 74 (1890). — GILE, P. L., u. J. O. CARRERO: (1) *J. agricult. Res.* **5**, 357 (1915); (2) *Ebenda* **7**, 83 (1916); *Chem. Zbl.* **1917 I**, 93. — GODDEN: *J. agricult. Sci.* **16**, 98 (1926). — GODDEN, W., u. R. E. R. GRIMMETT: *Ebenda* **18**, 363 (1928). *Ref. Z. wiss. Biol.* — GODLEWSKI, E.: (1) *Bot. Ztg* **37**, 81 (1879); (2) *C. r. Acad. Agric. France* **9**, 404 (1923). *Ref. in Zbl. Agrikulturchem.* **54**, 295 (1925). — GOLA, G.: *Malpighia* **16** (1902); **18**, 467. *Ref. Naturw. Rdsch.* **20**, 243. — GORUP-BESANEZ: (1) *Chem.-pharm. Zbl.* **1861**, 794, zit. bei WOLFF **1**, 133; (2) *Liebigs Ann.* **127**, 248 (1864). — GÖSSL, J.: *Beih. z. bot. Zbl.*, I. Abt. **18**, 119 (1905). — GOSSNER, B.: *Naturwiss. Z. f. Forst- u. Landwirte* **5**, 261 (1907). — GRAČANIN, M.: *Biochem. Z.* **194**, 215 (1928). — GRAFE, V. u. Mitarbeiter: *Ebenda* **159**, 444, 449; **162**, 366 (1925); **187**, 102 (1927); **205**, 256 (1929); *Planta* **2**, 429, 438 (1926); *Festschr. f. J. Stoklasa*. S. 205, Berlin: Parey 1928. — GRAM, B.: *Justs Jber.* **1901 II**, 373; *Landw. Versuchsstat.* **57**, 257 (1903). — GRANDEAU, H., u. A. BOUTON: *C. r.* **84**, 129, 500 (1877). Zit. bei WOLFF **2**, 101. — GRANDSIRE, A.: *Ann. des Sci. natur.*, Bot. **6**, 221 (1926). *Ref. Inst. landw. Rdsch.* **1927**, 553. — GREAVES, J. E., u. C. T. HIRST: *J. Nutrit.* **1**, 293 (1929); *Ref. Ber. Biol.* **11**, 396. — GREGER, J.: *Planta* **12**, 49 (1930). — GREGOR, G.: *Z. Unters.*



- Nahrungsmitt. usw. **3**, 460 (1900). — GREGORY, F. G., u. F. J. RICHARDS: *Ann. of Bot.* **43**, 119 (1929). — GREISENEGGER, K., u. K. VORBUCHNER: *Österr.-ung. Z. Zuckerind. u. Landw.* **47**, 294 (1918). *Ref. Zbl. Agrik. chem.* **50**, 100 (1921). — GRIESSMEYER, H.: *Planta* **11**, 331 (1930). — GRIFFITHS, A. B.: *C. r.* **131**, 422 (1900). — GRIFFITHS-JONES: *Analyst* **48**, 320 (1923). — GRZENKOWSKI, M.: *Bot. Arch.* **24**, 325 (1929). — GUÉRITHAULT: *C. r.* **171**, 196; *Chem. Zbl.* **1920 III**, 595. — GÜNTHER, E.: *Z. Pflanzenernährg usw.* **B 3**, 17 (1924).
- HAAS, A. R. C.: (1) *Bot. Gaz.* **87**, 630 (1929); (2) *Bot. Gaz.* **89**, 410 (1930). — HAAS, A. R. C., u. H. S. REED: (1) *Ebenda* **83**, 77 (1927); (2) *Ebenda* **83**, 77 (1927). *Ref. Z. Pflanzenernährg usw.* **A 12**, 255 (1928). — HABER u. JÄNICKE: *Z. anorg. Chem.* **147**, 156 (1925); *Naturwiss.* **16**, 588 (1928). — HABERLANDT, F.: *Der allg. landw. Pflanzenbau*, S. 240. Wien 1879. — HABERLANDT, G.: *Physiologische Pflanzenanatomie*, 6. Aufl. Leipzig 1924. — HAENSEL, E.: *Biochem. Z.* **16**, 9 (1909). — HAGER, G.: *Arb. landw. Versuchsstat. Marburg u. Dissert. Dresden* 1909. — HAGER, G., u. W. STOLLENWERK: *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 17**, 129 (1930). — HALÁSZ, P.: *Biochem. Z.* **87**, 104 (1918). — HALL, A. D., u. C. G. T. MORISON: *Proc. roy. Soc. Lond. B* **77**, 455 (1905). *Ref. Jber. Agrik. chem.* **49**, 193 (1907). — HALLIER, H.: *Beih. bot. Zbl.* **39 II**, 133 (1921). — HALKET: *Ann. of Bot.* **29**, 143 (1915). — HAMMET, F. S.: *Protoplasma* **4**, 183; **5**, 135, 535, 543, 547 (1928/29). *Ref. Ber. Biol.* **8**, 663 (1928); **10**, 216, 711/12 (1929). — HANAMANN, J., u. L. KOURINSKY: *Z. landw. Versuchswes. Österr.* **1**, 411 (1898). *Ref. Jber. Agrik. chem.* **42**, 261 (1899). — HÄNLEIN u. COUNCLER: *Landw. Versuchsstat.* **23**, 471 (1879). — HANSEN, A.: *Arb. bot. Inst. Würzburg* **3**, 101 (1884). — HANSTEEN-CRANNER, B.: (1) *Jb. Bot.* **47**, 289 (1910); (2) *Ebenda* **53**, 536 (1914); (3) *Zur Biochemie und Physiologie der Grenzschichten lebender Pflanzenzellen. Meld. f. Norges Landsbrukshoiskole* **1922**, H. 1/2. — HANUSCH, FR.: *Z. landw. Versuchswes. Österr.* **8**, 402 (1905). — HÄRDTL, H.: *Bot. Arch.* **29**, 1 (1930). — HARRINGTON, CH. R.: *Biochem. J.* **20**, 293 (1926). *Ref. Naturwiss.* **14**, 967 (1926). — HARLAN, H. V., u. M. N. POPE: *J. agricult. Res.* **22**, 433 (1921). *Ref. Chem. Zbl.* **1924 II**, 2667 u. *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 1**, 404 (1922). — HART, E. B., u. W. H. PETERSON: *J. amer. chem. Soc.* **33**, 549 (1911). *Ref. Jb. Agrik. chem.* **1911**, S. 293. — HARTIG, R.: (1) *Unters. forstbot. Inst. München II*, zit. bei BÜSGEN-MÜNCH, S. 300; (2) *Zersetzungerscheinungen der Nadelholzbäume und der Eiche.* Berlin 1878. *Zit. nach BÜSGEN-MÜNCH*, S. 326. — HARTIG, R., u. R. WEBER: *Das Holz der Rotbuche.* Berlin 1888. — HARTT, C. E.: *Bot. Gaz.* **88**, 229 (1929). *Ref. Ber. Biol.* **14**, 173. — HARTWELL, B. L., u. F. R. PEMPER: *21. Rep. Rhode Island Agr. Exp. Stat. Kingston* **2**, 243 (1908). — HASELHOFF, E.: (1) *Landw. Jb.* **22**, 851 (1893); (2) *Z. Pflanzenernährg usw.* **B 8**, 140 (1929). — HASSACK, C.: *Unters. bot. Inst. Tübingen* **2**, 465 (1887). — HÄSSNER: *Unters. üb. den Nährstoffgehalt in den Wurzeln u. Körnern der Gerste und Verhalten ders. zu den im Boden vorhandenen assim. Pflanzenernährstoffen.* Dissert., Jena 1887. — HATTENSAUR, G.: *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien II b* **99**, 29 (1890). — HEADDEN, W. P.: (1) *J. agricult. Res.* **5**, 349 (1915); (2) *J. amer. soc. Agron.* **13**, 162 (1921). *Ref. Exp. Stat. Rec.* **46**, 28 (1922). — HECK, A. F., u. A. L. WHITING: *Soil Sci.* **24**, 17 (1927). — HEIN: *Justs Jber.* **1899 II**, 185. — HEINRICH, H.: *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 10**, 299 (1928). — HEINRICH, R.: (1) *Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume*, S. 49ff. Wismar 1882; (2) *Jber. Agrik. chem.* **1894**, S. 228. — HEINRICHER, E.: (1) *Ber. dtsh. bot. Ges.* **3**, 4 (1885); (2) *Naturwiss.* **5**, 113 (1917); *Ber. dtsh. bot. Ges.* **42**, 243 (1924). — HELLRIEGEL, zit. bei HELMKAMPF, S. 88. — HELLRIEGEL u. WILFARTH: *Gelbe Hefte* **1897**, 690; *Arb. Dtsch. Landw.-Ges. H.* **68**; *Z. Ver. f. Zuckerind. d. D. R.* **1893**. — HELMKAMPF, S.: *J. Landw.* **40**, 85 (1892). — HENRICI, M.: (1) *The Phosphorus Content of the Grasses of Bechuanaland in the Course of their Development.* 13<sup>th</sup> and 14<sup>th</sup> Reports of the Dir. of Vet. Ed. and Res., Oct. 1928, S. 1077; (2) *The Relations between the Amount of Carbohydrates in the Leaves of Armoedsvlakte Grasses and the Meteorological Factors.* *Ebenda* S. 1041; (3) 11<sup>th</sup> and 12<sup>th</sup> Report of the Dir. of Vet. Educ. and Res. Pretoria 1927; (4) 16<sup>th</sup> Rep. Dir. vet. Serv. a. Animal Ind. S. Africa, S. 421 (1930); (5) *Ebenda* S. 435. — HENRY: *Zit. bei E. v. WOLFF* **2**, 83. — HÉVESY, G. v.: *Biochem. Z.* **173**, 175 (1926). — HEYDEMANN, F.: *Gartenbauwiss.* **1**, 100 (1928). — HILTNER, E.: *Landw. Jb.* **60**, 689 (1924); *Fortschr. Landw.* **1**, 329 (1926). — HILTNER, L., u. G. KORFF: *Prakt. Bl. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz* **15**, 549 (1917). *Ref. Zbl. Agrik. chem.* **47**, 15 (1918). — HOAGLAND: *Soil Sci.* **16**, 225 (1923). — HÖBER, R., u. J. HÖBER: *Pflügers Arch.* **219**, 260 (1928). — HOFFER, G. N.: *U. S. Dep. of Agricult., Bull.* **298**. Washington 1926. *Vgl. das Ref. A. JACOBS: Ernähr. d. Pflanze* **22**, 300 (1926). — HOFFMANN, R.: *Ber. agrikul.-chem. Versuchsstat. Prag* **1862**; *Landw. Versuchsstat.* **4**, 203. — HÖFLER, K.: *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien I* **135**, 103 (1926). — HÖHNEL, FR. v.: (1) *Forschgn Geb. d. Agrik.-phys.* **1878**; (2) *Haberlandts wiss.-prakt. Unters.* **2**, 160 (1877). — HOLZAPFEL, E.: *Landw. Jb.* **65**, 745 (1927). — HÖNL, V.: *Biochem. Z.* **225**, 94 (1930). — HOPKINS, E. F.: *Bot. Gaz.* **89**, 209 (1930). — HOPKINS, E. F., u. F. B. WANN: *J. gen. Physiol.* **9**, 205 (1925). — HOPKINS, SMITH u. EAST: *J. amer. chem. Soc.* **25**, 1166 (1903). — HORI, S.: *Flora* **101**, 447 (1910). — HORNBERGER, S.: (1) *Landw. Versuchsstat.* **51**, 473 (1899); (2) *Liebigs Ann.* **176**, 85 (1875).

— HOTTER, E.: Z. landw. Versuchswes. Österr. **3**, 583 (1900). — HUBER, BR.: (1) Der Wasserhaushalt der Pflanze. BETHES Handbuch d. norm. u. pathol. Physiol. **6**, **I**, S. 1110; (2) Z. Bot. **15**, 465 (1923). — HUDIG, J.: (1) Landw. Jb. **1911**, 613; (2) Rpt. Int. Conf. Phytop. and Ec. Entom. Wageningen **1923**, 137. — HUDIG, J., C. MEYER u. J. GOODYK: Z. Pflanzernährg usw. **A 8**, 14 (1926/27). — HURD-KARRER u. Mitarbeiter: Plant physiol. **4**, 393 (1929). Ref. Ber. ges. Physiol. **54**, 593. — HUXTORF, W.: J. Landw. **1925**, 177.

ILJIN, W. S.: Flora **116**, 359 (1923). — INOSEMCEV, S. J.: XV. Ber. agrik.-chem. Versuchsstat. Moskau, hrsg. von D. N. PRIANISCHNIKOV, S. 85 (1930). — IVANOW, SERGIUS: Ber. dtsh. bot. Ges. **45**, 584 (1927). — IWANOFF, L.: Jb. Bot. **36**, 355 (1901).

JACKSON, D. D.: J. Soc. chem. Ind. **21**, 681 (1901/02); Trans. amer. micr. Soc. **23**, 31 (1902), Jg. 1901. — JACOBSON, H.: Z. physiol. Chem. **13**, 32 (1899). — JADIN, F., u. A. ASTRUC: (1) C. r. **154**, 893; **155**, 291 (1912); **156**, 2023 (1913); **159**, 268 (1914); (2) Ebenda **155**, 406 (1912); **156**, 2023 (1913). — Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agrikulturchemie. Berlin: Parey. — JAKOB, A.: (1) Fortschr. Landw. **3**, 1057 (1928); (2) Z. angew. Chem. **41**, 298 (1928). — JAKOB, H.: Z. Pflanzernährg usw. **A 17**, 355 (1930). — 's JAKOB, J. C.: Anorganische Beschädigungen bei Erbse und Bohne. Proefschrift, Baarn 1927. — JAMES, W. O.: Ann. of Bot. **44**, 173 (1930). — JANSSEN, G., u. R. P. BARTHOLOMEW: (1) J. agricult. Res. **38**, 447 (1929); Ernähr d. Pflanze **26**, 425 (1930); (2) J. agricult. Res. **40**, 243 (1930). — JAVILLIER, M.: (1) C. r. **145**, 1212 (1907); **146**, 365 (1908); Ann. Inst. Pasteur **22**, 720 (1908); Bull. Sci. pharmacol. **15**, 559 (1908). Ref. Chem. Zbl. **1908 II**, 1828; (2) C. r. **155**, 190 (1912); Thèse doct. Paris Sci. nat. **1908**. — JAVILLIER, M., u. S. IMAS: C. r. Acad. Agricult. France **12**, 727 (1926). Ref. Zbl. Agrikulturchem. **58**, 237 (1929). — JODIN: Ann. Chim. et Phys. (5), **30**, 485 (1883); C. r. **97**, 344 (1884). — JOHANSON, W.: Bot. Arch. **14**, 319 (1926). — JOHNSON, O. M.: J. Ind. Engin. Chem. **9**, 47 (1917); Internat. agrikult. wiss. Rdsch. **1**, 1309 (1925). — JOHNSTON, E. S.: Soil Sci. **26**, 173 (1928); J. chem. Educat. **5**, 1235 (1928). Ref. Z. Pflanzernährg usw. **A 15**, 176, 183 (1929). — JOHNSTON, E. S., u. W. H. DORE: Science **67**, 324 (1928); Plant. Physiology **4**, 31 (1929). Ref. Ber. wiss. Biol. **13**, 416. — JONES, A. J.: Pharm. J. **109**, 86. — JONES, J. P.: J. agricult. Res. **39**, 872 (1929). — JORDAN, W. H., u. C. G. JENTER: New York Agricult. Exp. Stat. Bull. **192**. — JUMELLE, H.: Rev. gén. Bot. **1**, 101 (1889). — JUNG, J.: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien **129**, 297 (1920).

KAHLENBERG, L., u. J. O. CLOSS: J. of biol. Chem. **83**, 261 (1929). Ref. Ber. Biol. **14**, 231 (1930). — KAHN, H.: Erg. Biol. **1**, 380 (1926). — KAPPES, H. C.: Dissert., Leipzig 1890. Ref. Kochs Jber. Gär.org. **1**, 28 (1890). — KERB, J.: Biochem. Z. **100**, 3 (1919). — KELLIN: Proc. roy. Soc. **98**, 312 (1925). — KELLER, B.: Mitt. landw. Inst. Woronesch **2** (1916); Anz. Versuchsanst. d. Mittelgeb. d. Schwarzerde **1** (1921). Zit. bei KOSTYTSCHEW (1), S. 283. — KELLEY, W. P.: Hawaii Agricult. Exp. Stat. Press Bull. Nr. 23. — KELLNER, O.: Ref. Jber. Agrikulturchem. **27**, 117 (1884). — KISSER, J.: (1) Jb. Bot. **64**, 416 (1925); (2) Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **1927**, 29; Planta (Berl.) **3**, 562, 579 (1927); (3) Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, T. 4, 193 (1931). — KLEBERGER, W.: Grundzüge der Pflanzernährungslehre und Düngerlehre. II 1. Gesetzmäßigkeiten bei der Pflanzernahrung. Hannover 1915; II 2. Die Düngerlehre. Die Lehre von den Düngungsmitteln. Hannover 1927. — KLEEMANN, A.: Ber. landw. Kreisversuchsstat. Mittelfranken in Triesdorf **1912**. Ref. Jber. Agrik. chem. **1913**, 210. — KLEIN, G.: (1) Österr. bot. Z. **76**, 15 (1927); (2) Planta **2**, 497 (1926). — KNIGHT, R. C.: Ann. of Bot. **30**, 57 (1916); **31**, 221 (1917); **36**, 361 (1922). — KNOP, W.: (1) 7. Ber. Versuchsstat. Möckern **1862**. Zit. bei WOLFF **1**, 140; (2) Ber. sächs. Ges. **1885**, 50; (3) Ber. sächs. Ges. Leipzig **25**, 8 (1869); (4) Landw. Versuchsstat. **7**, 93 (1865); Landw. Versuchsstat. **8**, 143 (1866). — KOHL, F. G.: Anatomisch-physiologische Untersuchung der Kalksalze und Kieselsäure in den Pflanzen. Marburg 1889. — KÖHLER, S.: Bull. Acad. Polon. Sci. et Lettres, Cl. math. nat. B **1926**, 707. — KÖKETSU, R.: Proc. imp. Acad. Tokyo **1928**, 4; J. Dep. Agricult. Kyushu Univ. **2**, 93 (1928). Ref. Ber. Biol. **7**, 337 (1929). — KOLKWITZ, R.: Ber. dtsh. bot. Ges. **35**, 518 (1917); **36**, 636 (1918); **37**, 343 (1919). — KÖNIG, J.: (1) Die Untersuchung landwirtschaftlich und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., **1**, 2. Berlin 1923; (2) Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. I. Bd.: Chemische Zusammensetzung. Berlin 1903. II. Bd.: Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, ihre Herstellung, Zusammensetzung usw. Berlin 1904. — KÖNIG, J., u. HASENBÄUMER: Landw. Jb. **59**, 97 (1923). — KÖNIG, J., J. HASENBÄUMER u. J. SCHÄFFERS: Landw. Jb. **58**, 55 (1923). — KÖNIG, J., u. H. KARST: Landw. Versuchsstat. **100**, 269 (1923). — KÖNIG, P.: Verh. naturforsch. Ges. II **1**, 261 (1911); Z. angew. Chem. **24**, 1852 (1912). — KONSTANTINOFF, P. N.: J. landw. Wiss. Moskau **2**, 404 (1925). — KOOPER: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **9**, 569 (1910). — KOSSOWICZ, A.: Z. landw. Versuchswes. Österr. **6**, 731 (1903). — KOSTYTSCHEW, S.: Lehrbuch der Pflanzenphysiologie **1**. Berlin 1926. — KOSTYTSCHEW, S., u. V. BERG: Planta **8**, 55 (1929). — KOSTYTSCHEW, S., u. P. ELIASBERG: Z. physiol. Chem. **111**, 228 (1920). — KRATZMANN, E.: (1) Sitzgsber.

Akad. Wiss. Wien **1913 I**, 311; (2) Ebenda **123 I**, 221 (1914). — KRAUS, G.: (1) Über die Wasserverteilung in der Pflanze I. Festschr. naturforsch. Ges. Halle 1879; (2) Desgleichen III. Die tägliche Schwellungsperiode der Pflanzen. Ebenda **15** (1881). — KRISCHE, P.: Dtsch. Bergwerksztg, Jubil.-Ausg. **1924**, Nr. 4, 76. — KRÜGER: Z. Ver. dtsh. Zuckerind. **1914**, 694. — KÜBLER, W.: Dissert., München 1912. — KUDRIN, S. A.: Z. Pflanzenernährg usw. A **13**, 91 (1929). — KURSSANOW, A.: Planta **11**, 75 (1930). — KÜSTER, E.: Z. Mikrosk. **40**, 299 (1923). — KÜSTER u. J. UMBRECHT: Z. physiol. Chem. **179**, 139 (1928). — KYLIN, H.: (1) Ebenda **94**, 337 (1915); (2) Ebenda **186**, 50 (1929); **191**, 200 (1930).

LADENBURG, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. **5**, 568 (1872). — LAGATU, siehe A. JACOB: Z. angew. Chem. **42**, 257 (1929). — LAGATU, H., u. L. MAUME: C. r. **179**, 782, 932; **180**, 1197 (1925). — LANGE, W.: Ber. dtsh. chem. Ges. **11**, 822 (1878). — LANGER: Untersuchungen über die Nährstoffaufnahme der Haferpflanze bei verschiedenem Wassergehalt des Bodens und verschiedener Düngung. Dissert. Auszug von G. A. TOLLENS: J. Landw. **1901**. — LAWES u. GILBERT: J. chem. Soc. **45** (1884). Ref. Jber. Agrik. chem. **27**, 95 (1884). — LECLERC, A.: Zit. bei WOLFF **2**, 18. — LECLERC, J. A., u. J. F. BREAZEALE: U. S. Dep. Agricult., Bur. chem. Bull. **138** (1911). — LECLERC DU SABLON: (1) Rev. gén. Bot. **21**, 295 (1909); (2) Ebenda **25**, 459 (1914). Ref. Bot. Zbl. **132**, 322 (1916). — LEE, H. A., u. J. S. MCHARGUE: Phytopathology **18**, 775 (1928). — LEHMANN, K. B.: Arch. f. Hyg. **24**, 1 (1895); **27**, 1 (1896). — LEHN, D.: Arb. dtsh. Landw.-Ges. **1912**, H. 213. — LEITGEB, H.: Mitt. bot. Inst. Graz **1888**, 257. — LEMMERMANN, O.: Z. Pflanzenernährg usw. A **13**, 28 (1929). — LEMMERMANN, O., u. A. EINECKE: Landw. Jb. **50**, 617 (1917). — LEMMERMANN, O., A. EINECKE u. H. FISCHER: Ebenda **40**, 173 (1911). — LEMMERMANN, O., O. FOERSTER u. A. EINECKE: Ebenda **40**, 272 (1911). — LEMMERMANN, O., u. H. LIESEGANG: Z. Pflanzenernährg usw. B **9**, 256 (1930). — LEMMERMANN, O., u. H. WIESSMANN: Ebenda A **1**, 185 (1922); **4**, 265, 326 (1925). — LESAGE: Rev. gén. Bot. **2**, 54 (1890). — LEVINE, V. E.: Amer. J. Bot. **12**, 82 (1925). — LEWONIEWSKA, S.: Anz. Akad. Wiss. Krakau B **1911**, 85. — LIEBENBERG, A. VON: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien. Math.-naturwiss. Kl. **84 I**, 405 (1881). — LIEBIG, J. VON: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie **1**, **2**, 7. Aufl. 1862. — LIEBSCHER, G.: J. Landw. **35**, 335 (1887). — LIECHTI u. RITTER: Landw. Jb. Schweiz **1917**. — LIEROW: Fortschr. Landw. **2**, 544 (1927). — LIESEGANG, H.: (1) Ernährg d. Pflanze **23**, H. 8 (1927); (2) Landw. Jb. **67**, 663 (1928). — LIESKE, R.: Jb. Bot. **50**, 328 (1911). — LINDENBAUM, S.: Bull. Acad. Polon. Sci. et Lettr., Cl. math. nat. B **1927**, 1041. — LINE, J.: Aluminium and acid soils. J. agricult. Sci. **1926**. — LINSBAUER, K.: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien **120 I**, 328 (1911). — LINSTOW, O. v.: Die natürliche Anreicherung von Metallsalzen und anderen anorganischen Verbindungen in den Pflanzen. Versuch einer Übersicht über bodenanzeigende Pflanzen. Repertorium specierum novarum regni vegetabilis. Beihefte **31**. Dahlem bei Berlin 1924. — LINTNER: Z. ges. Brauwes. **6**, 397 (1883). — LINTZEL, W.: Mineralstoffe. Im Handbuch der Ernährung und des Stoffwechsels der landwirtschaftlichen Nutztiere. Bd. 1: Nährstoffe und Futtermittel. Berlin: Julius Springer 1929. — LIPMAN, J. G., A. BLAIR u. A. PRINCE: Internat. agrikul. wiss. Rdsch. **2**, 582 (1926). — LIPPMANN, E. v.: (1) Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 3492 (1888); (2) Ebenda **30 III**, 3037 (1897); (3) Ebenda **58**, 426 (1925). — LIVINGSTON, B. E.: Bot. Gaz. **53**, 309 (1912). — LLOYD, FR.: Plant World **15** (1912). — LOEW, O.: (1) Bot. Zbl. **74**, 257 (1898); (2) Ernährg d. Pflanze **26**, 477 (1930); (3) Flora **75**, 368 (1892); **92**, 489 (1903); **94**, 330 (1905); **105**, 447 (1913); Biochem. Z. **38**, 226 (1912); **74**, 376 (1916); Biol. Zbl. **45**, 122 (1925); (4) Flora **1893**, 419; (5) Landw. Versuchsstat. **21**, 389 (1878); (6) Landw. Jb. **31**, 561 (1902); Fühlings landw. Ztg **58**, 355 (1909); J. Landw. **68**, 225 (1920); (7) Naturwiss. Z. Forst- u. Landw. **1918**, 322; (8) U. S. Dep. Agricult. Bur. Plant Ind. Bull. **45** (1903); (9) Ernährg d. Pflanze **27**, 97, 122 (1931). — LOEW, O., u. Mitarbeiter: Flora **91**, 264 (1902); Bull. Coll. Agric. Tokio **5**, 161, 177, 467 (1902); **6**, 161 (1904); **7**, 77 (1906); Biol. Zbl. **44**, H. 4 (1924). — LOHMANN, J.: Beih. z. Bot. Zbl. **15**, 229 (1903). — LOHMANN, K.: Biochem. Z. **202**, 466; **203**, 164, 172, 209 (1928). — LOMANITZ, S.: Soil Sci. **18**, 353 (1924). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. B **5**, 567 (1926). — LÖSECKE, A. v.: Arch. Pharmaz. **1876**, 133. — LUCANUS: Landw. Versuchsstat. **8**, 146 (1866). — LUCIEN, M. M., u. D. LÉROUX: Rev. gén. Bot. **35**, 24, 57 (1923). Ref. Bot. Zbl. **4**, 76 (1924). — LÜDTKE, M.: (1) Biochem. Z. **212**, 475 (1929); (2) Ebenda **212**, 419 (1929). — LUDWIG, O.: Beitr. Biol. Pflanz. **15**, 263 (1927). — LUNDE, G., u. K. CLOSS: Biochem. Z. **219**, 198 (1930). — LUNDEGÄRDH, H.: (1) Kgl. Landbrugsakad. handl. och tidskr. **1929**, 626. Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **15**, 175 (1930); (2) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena 1929. — LUNGWITZ, E. E.: Z. prakt. Geol. **8**, 71 (1900).

MACALLUM, A. B.: (1) J. of Physiol. **22**, 92 (1897). Erg. Physiol. **7**, 605 (1908); (2) Proc. roy. Soc. Lond. B **104**, 440 (1929). — MCCOLLUM, E. V., O. S. RASK u. J. E. BECKER: J. of biol. Chem. **77**, 753 (1928). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **14**, 376 (1929). — MCCOOL, M. M.: Ernährg d. Pflanze **23**, 324 (1927). — McDUGAL: Bot. Gaz. **27**, 68 (1899). Ref. Beih.

- z. Bot. Zbl. **9**, 174 (1900). — MCHARGUE, J. S.: (1) J. agricult. Res. **24**, 781 (1923); (2) Ebenda **27**, 417 (1924); (3) J. agricult. Res. **30**, 193 (1925). Ref. Chem. Zbl. **1925 II**, 834; Actes IV. Conf. Internat. Pédol. Rom **3**, 622 (1924); Ind. Engin. Chem. **19**, 272 (1927). Ref. Chem. Zbl. **1927 II**, 1197; (4) J. amer. chem. Soc. **35**, 826 (1913); (5) Ebenda **36**, 2532 (1914); (6) Ebenda **44**, 1592 (1923); J. agricult. Res. **23**, 395 (1923). Ref. Chem. Zbl. **1923 III**, 498; **1924 II**, 2853; Z. Pflanzenernährg usw. B **3**, 441 (1924); — McLEAN, F. T., u. B. E. GILBERT: (1) Science **61**, 636 (1925); (2) Soil Sci. **24**, 163 (1927). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **13**, 434 (1929). — McMURTREY, J. E.: J. agricult. Res. **38**, 371 (1929). — MAERTENS, H.: Cohns Beitr. Biol. Pflanz. **12**, 439 (1914). — MAGISTRIS, H.: (1) Biochem. Z. **176**, 266 (1926); **214**, 401, 440 (1929); (2) Erg. Physiol. **31**, 165 (1931). — MAIWALD, K.: (1) Angew. Bot. **5**, 33, 49 (1923); (2) Ernährg d. Pflanze **25**, 357 (1929); (3) Z. Pflanzenernährg usw. A **9**, 57 (1927). — MAMELI: Atti Soc. ital. Progr. Sci. **5** (1912); Atti Ist. Bot. Pavia (2) **15**, 151 (1913). — MANGIN: C. r. **115**, 260 (1892). — MANGON: Ebenda **96**, 80 (1883). — MAQUENNE, L., u. E. DEMOUSSY: (1) Ebenda **158**, 1400 (1914); (2) Ebenda **170**, 87 (1919). — MAQUENNE, L., u. R. CERIGHELLI: Ebenda **173**, 273. Ref. Chem. Zbl. **1921 III**, 1034. — MARCELET, H.: Bull. Sci. pharmacol. **20**, 271, 480. — MÄRCKER: Arb. dtsh. Landw.-Ges. **1901**, H. 51. — MARKWORT, P.: Z. Ver. dtsh. Zuckerind. **71**, 167 (1921). — MARSH, R. S.: Bot. Gaz. **75**, 400 (1923). Ref. Bot. Zbl. **3**, 268 (1923). — MARSH, S. P., u. J. W. SHIVE: Bot. Gaz. **89**, 1 (1925). — MARTINI, A.: Mikrochem., N. F. **2**, 41 (1930). — MASCHHAUPT, J. G.: (1) Versl. Landbouwk. Onderz. Rijkslandbouwproefstat. **1922**, 125. Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **2**, 312 (1923); ebenda **25** (1921). Ref. Zbl. Agrik. chem. **55**, 316 (1926); ebenda **27**, 126 (1922). Ref. Zbl. Agrik. chem. **55**, 358 (1926); ebenda **28** (1923). Ref. z. Pflanzenernährg usw. B **4**, 459 (1925); (2) Versl. Landbouwk. Onderz. Rijkslandbouwproefstat. **1918**, Nr 22; **1923**. Ref. Zbl. Agrik. chem. **48**, 195 (1919); Z. Pflanzenernährg usw. A **3**, 385 (1924). — MASKELL, E. J.: Ann. of Bot. **41**, 327 (1927). — MAUME, L., u. J. DULAC: C. r. **187**, 769 (1928). — MAURIN, E.: Bull. Sci. pharmacol. **29**, 76 (1922). — MAXIMOW, N. A., u. T. A. KRASNOSSELSKY-MAXIMOW: J. Ecology **12**, 95 (1924). — MAYER, AD.: (1) Die Ernährung der grünen Gewächse, 7. Aufl. Heidelberg 1920; (2) J. Landw. **49**, 41 (1901); (3) Landw. Versuchsstat. **26**, 78 (1881). — MAYER, R.: Z. physiol. Chem. **177**, 47 (1928). — MAYER, W.: Z. angew. Chem. **1921**, Nr 95. — MAYNEORD, W. V.: Brit. J. Radiol. **23**, 19 (1927). Ref. Ber. Biol. **5**, 518 (1927). — MAYRHOFER, A., u. A. WASITZKY: Biochem. Z. **204**, 62 (1929). — MAZÉ, P.: (1) Ann. Inst. Pasteur **28**, 21 (1914); (2) C. r. Soc. Biol. Paris **77**, 539 (1914). Ref. Bot. Zbl. **129**, 598; (3) C. r. **160**, 211 (1915). — MEIGEN, W.: Zbl. Mineral. **1901**, 577; Verh. Nat. Ges. II **1**, 120 (1910). Weitere Literatur bei CZAPEK **2**, 355, Fußnote 5. — MEISSNER, W.: Schweigg. J. **17**, 340, 436 (1816). — MELL, P. H.: Alabama Coll. Stat. Bull. **107**, 181. Ref. Exp. Stat. Rec. **12**, 433 (1901). — MENDIOLA, B.: Philippine J. Sci. **20**, 639 (1922). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. B **2**, 233 (1923). — METZ, O.: Arch. Mikrobiol. **1**, 197 (1930). — METZ, W.: Ernährg d. Pflanze **19**, 132 (1923). — MEVIUS, W.: (1) Jb. Bot. **66**, 183 (1927); (2) Ebenda **69**, 119 (1928); (3) Naturwiss. Mh. biol. Unterr. **26**, 209 (1929). — MEVIUS, W., u. J. DIKUSSAR: Jb. Bot. **73**, 633 (1930). — MEYER, D.: Die Kalk- und Magnesiadüngung. Berlin 1910. — MIETH, H.: Landw. Versuchsstat. **74**, 81 (1911). — MILLER, E. C.: J. agricult. Res. **10**, 11 (1917). Ref. Bot. Zbl. **137**, 232 (1918). — MILLER, L. P.: Amer. fertilizer **1928**, March 3. — MNKOWSKA, S.: Bull. Acad. Polon. Sci. et Lettr., Cl. math. nat. B **1927**, 1007. — MITSCHERLICH, E. A.: (1) Landw. Jb. **39**, 133 (1900); Bodenkde. Berlin 1923; (2) Z. Pflanzenernährg usw. B **1**, 282 (1922). — MIYAKE, K.: Bot. Mag. Tokyo **28**, 1 (1914). — MOLISCH, H.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **1918**, 474; (2) Ebenda **38**, 299 (1920); (3) Die Eisenbakterien. Jena 1910; (4) Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen. Jena 1892; (5) Mikrochemie der Pflanze, 3. Aufl. Jena 1923; (6) Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien **84** (1881); (7) Ebenda **103 I**, 554 (1894); (8) Ebenda **104 I** (1895); (9) Ebenda **105 I**, 642 (1896); (10) Ebenda **118 I**, 1427 (1909); (11) Ebenda **119 I** (1910); (12) Ebenda Math.-naturwiss. Kl. **129 I**, 261 (1920); (13) Studien über Milchsäure und Schleimsäure der Pflanzen. Jena 1901; (14) Beih. bot. Zbl. **2**, 262 (1892). — MOLLARD: Ref. Zbl. Bakter. II **56**, 396 (1922). — MÖLLER, A.: Z. Forst- u. Jagdwes. **1905**. — MÖLLER, J.: Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche, 3. Aufl. — MONTEVERDE, N. A.: (1) Arb. Petersb. naturforsch. Ges. **17**, 33 (1886). Ref. Bot. Zbl. **29**, 358 (1887); (2) Über die Ablagerung von Calcium- und Magnesiumoxalat in der Pflanze. Petersburg 1889. Ref. Bot. Zbl. **43**, 327 (1890). — MONTFORT, C.: Z. Bot. **14**, 97 (1922). — MOORE, B.: Proc. roy. Soc., Ser. B **87**, 556 (1914). — MORSE: Zit. bei JANSSEN und BARTHOLOMEW. — MOSCA, T.: Gazz. chim. ital. **43 II**, 437 (1913). — MOSER, J.: Jahresber. Agrikulturchem. **1878**, 750. — MOUNEYRAT, A.: C. r. **144**, 1067 (1907). — MÜLLER, W.: Über die Abhängigkeit der Kalkoxalatbildung in der Pflanze von den Ernährungsbedingungen. Dissert. Münster i. W. 1922; Beih. Bot. Zbl. I **39**, 321 (1922). — MUENSCHER, W. C.: Amer. J. Bot. **9**, 311 (1922). — MÜNTER, D. F.: (1) J. Landw. **67**, 229 (1919); (2) Ebenda **68**, 207 (1920); (3) Mitt. dtsh. Landw.-Ges. **1920**, Stück 23, 313.

- NAJI, D. R., u. W. S. SHAW: *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 1. — NEGELEIN, E.: *Biochem. Z.* **165**, 203 (1925). — NEGER: *Flora* **16**, 326 (1923); *Bot. Zbl.* **3**, 304 (1923). — NEDIG, R. E., u. H. P. MAGNUSON: *Soil Sci.* **20**, 367, 425 (1925); *Ref. Z. Pflanzenernährg usw.* **A 9**, 380 (1927). — NĚMEC, A.: *Biochem. Z.* **190**, 42 (1927); **198**, 112 (1928); *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 15**, 258 (1930). — NĚMEC, A., u. V. KAŠ: *Biochem. Z.* **140**, 583 (1925). — NESSLER, J.: *Landw. Versuchsstat.* **29**, 309 (1883). — NETOLITZKY, F.: (1) Die Kieselkörper und Kalksalze als Zellinhaltskörper. *Handbuch der Pflanzenanatomie III/1a* (1929); (2) *Pharm. Post* **1919**. — NEUBAUER, H.: *Landw. Versuchsstat.* **94**, 1 (1919). — NEUBERG, C., u. Mitarbeiter: (1) *Biochem. Z.* **23**, 515; **24**, 430; **26**, 514 (1910); **36**, 5 (1911); (2) *Ebenda* **140**, 295 (1923); **161**, 492 (1925); *Naturwiss.* **12**, 797 (1924). — NEUBERG, C., u. H. OHLE: *Biochem. Z.* **125**, 311 (1921). — NEWTON, J. D.: *Soil Sci.* **26**, 85 (1928); *Ebenda* **15**, 181 (1923). *Ref. Z. Pflanzenernährg usw.* **A 14**, 382 (1929). — NICOLOFF: *Rev. gén. Bot.* **35** (1923). *Ref. Naturwiss.* **12**, 489 (1924). — NIETHAMMER, A.: (1) *Beitr. Biol. d. Pflanze* **17**, 51 (1929); (2) *Planta* **12**, 53 (1930). — NIKLEWSKI, B., A. Krause u. K. LEMAŃCZYK: *Jb. Bot.* **69**, 107 (1928). — NOAK, KURT: (1) *Z. Bot.* **12**, 273 (1920); **17**, 481 (1925); (2) *Ebenda* **23**, 957 (1930). — NOACK, K., u. W. KIESSLING: *Z. physiol. Chem.* **182**, 13 (1929). — NOBBE, BÄSSLER: *Landw. Versuchsstat.* **30**, 416 (1884). — NOBBE, F., J. SCHRÖDER u. R. ERDMANN: *Ebenda* **13**, 321, 398 (?) (1876). — NOBBE u. SIEGERT: *Ebenda* **4**, 318; **5**, 116; **6**, 108; **7**, 380; **13**, 398. — NOGA, T.: *Bot. Közlem* **24**, 164 (1927). *Ref. Z. Pflanzenernährg usw.* **A 14**, 372 (1929). — NOLL: *Bot. Zbl.* **68**, 214 (1896). — NOLTE, O.: (1) Die Bedeutung des Kalis usw. Berlin: Parey 1927; (2) *Mitt. Dtsch. Landw.-Ges.* **36**, 136 (1921); (3) *Ebenda* **1928**, 102; (4) *Z. Pflanzenernährg usw.* **B 2**, 23 (1923). — NORTHROP u. NELSON: *Amer. Soc.* **38**, 472 (1916). — NORTON, J. P.: *Zit. bei WOLFF: Aschenanalysen* **1**, 26.
- OEHMICHEN, P.: Einfluß der Düngung auf Menge und Zusammensetzung der Asche verschiedener Kulturpflanzen. *Dissert.*, Leipzig 1895. — OSTERHOUT, W. J. V.: (1) *Bot. Gaz.* **54**, 532 (1912); (2) *J. gen. Physiol.* **5**, 225 (1922); *Chem. Zbl.* **1923** **1**, 772.
- PAGNOUL: *C. r.* **65** (1867); *Ann. agronom.* **20**, 467 (1894). *Ref. Zbl. Agrik.chem.* **10**, 364 (1876); **24**, 609 (1898). — PALLADIN, W.: (1) *Ber. dtsch. bot. Ges.* **10**, 179 (1892); (2) *Z. Biol.* **31**, 191 (1895); (3) *Pflanzenphysiol.* Berlin 1911. — PARKER, F. W.: *Soil Sci.* **24**, 129 (1927). — PARKER, F. W., u. E. TRUOG: *Ebenda* **10**, 49 (1920). — PARSONS, H. B.: *Pharm. J.* **1882**, 810. — PÄSSLER, J.: *Tharandter Forstl. Jb.* **43**, 212 (1893). — PEKLO, J.: *Österr. bot. Z.* **59**, 289 (1909). — PELLET, H., u. CHR. FRIBOURG: *Bull. Assoc. chim. Sucr.* **23**, 67 (1905); *Chem. Ztg* **1905**, 220. — PENEAU: *Zit. bei WOLFF II*, S. 63. — PĚNKAVA, J.: *Ernährg d. Pflanze* **24**, 429 (1928). — PETERSON, W. H., u. C. W. LINDOW: *Soil Sci.* **26**, 149 (1928). *Ref. Z. Pflanzenernährg usw.* **A 14**, 380 (1928). — PFEIFFER, W.: *Jb. wiss. Bot.* **8**, 429 (1872). — PFEIFFER, H.: *Ber. dtsch. bot. Ges.* **43**, 26 (1925); **47**, 141, 78 (1929). — PFEIFFER, TH., u. E. BLANCK: *Landw. Versuchsstat.* **77**, 34 (1912). — PFEIFFER, TH., E. BLANCK u. M. FLÜGEL: *Ebenda* **76**, 169 (1912). — PFEIFFER, TH., E. BLANCK, W. SIMMERMACHER u. RATHMANN: *Ebenda* **86**, 339 (1915). — PFEIFFER, TH., E. EINECKE, W. SCHNEIDER u. A. HEPNER: *Mitt. landw. Inst. Univ. Breslau* **3**, 567 (1905). *Ref. Jb. Agrik.chem.* **48**, 172 (1905). — PFEIFFER, TH., u. Mitarbeiter: *Landw. Versuchsstat.* **89**, 218 (1917). — PFEIFFER, TH., u. A. RIPPEL: (1) *Fühlings landw. Ztg* **68**, 81 (1919); (2) *J. Landw.* **68**, 255 (1920); (3) *Ebenda* **69**, 165 (1921). — PFEIFFER, TH., A. RIPPEL u. C. PFOTENHAUER: *Ebenda* **68**, 5 (1920). — PFEIFFER, TH., u. W. SIMMERMACHER: *Landw. Versuchsstat.* **88**, 105 (1916). — PFEIFFER, TH., W. SIMMERMACHER u. W. RATHMANN: *Landw. Versuchsstat.* **87**, 191 (1915). — PFEIFFER, TH., W. SIMMERMACHER u. A. RIPPEL: (1) *J. Landw.* **67**, 1 (1919); (2) *Fühlings landw. Ztg* **1918**, S. 313. — PHILLIPS: *Ann. Chim. et Phys.* (2) **19**, 76 (1821). — PICHARD, P.: *C. r.* **126**, 530 (1898). — PIERRE: *Ann. agronom.* **2**, 59. — PIERRE, W. H., u. F. W. PARKER: *Soil Sci.* **24**, 119 (1927). *Ref. Ber. Biol.* **6**, 718 (1928). — PIRSCHLE, K.: (1) *Jb. Bot.* **72**, 335 (1930); (2) *Ber. dtsch. bot. Ges.* **47**, 86 (1929). — PRAHL, W.: *Arch. Chem. u. Mikrosk.* **5**, 320 (1912). — POLICARD, A.: *Bull. Histol. appl.* **5**, 260 (1928). — PORTELE, K.: *Landw. Versuchsstat.* **32**, 241 (1885). — PORTHEIM, v., u. SAMEC: *Flora* **94**, 263. — POSTERNAK, S.: (1) *C. r.* **140**, 323 (1905); (2) *Ebenda* **166**, 138 (1918). — PRÁT, S.: (1) *Biochem. Z.* **136**, 366 (1923); (2) *Preslia* (Prag) **6**, 72 (1928). — PRIESTLEY: *New Phytologist* **21**, 210 (1922). — PRJANISCHNIKOW, D.: (1) *Ber. dtsch. bot. Ges.* **41**, 138 (1923); (2) Die Düngerlehre, S. 263ff. Berlin: Parey 1923; *Landw. Versuchsstat.* **75**, 357 (1911). — PRINGSHEIM, E. G.: *Planta* **2**, 555 (1926). — PUGLIESE, A.: *Atti r. Istit. incoragg. Napoli, ser. VI* **65**, 289 (1914).
- QUARTAROLI, A.: *Ann. Chim. appl.* **18**, 47; *Chem. Zbl.* **1918** **I**, 2264.
- RADLKOFER: (1) *Zit. bei SOLEREDER, H.; System. Anat. d. Dikotyled.* Stuttgart 1899; (2) *Ber. dtsch. bot. Ges.* **22**, 216 (1904). — RAMANN, E.: (1) *Jb. Bot.* **50**, 85 (1911); (2) *Ebenda* **51**, 67 (1912); (3) *Landw. Versuchsstat.* **76**, 157 (1912); (4) *Ebenda* **78**, 165 (1912); (5) *Z. Forst- u. Jagdwesen* **1883**, S. 65; (6) *Ebenda* **30**, 105 (1898). *Ref. Beih. Bot. Zbl.* **8**, 23 (1899). — RAULIN: *Ann. des Sci. natur.* **11**, 93 (1869). — RAUMER, R. v., u. CH. KELLERMANN: *Landw. Versuchsstat.* **29**, 253 (1883); **25**, 25 (1880). — RAVENNA, C.

- u. A. MANGINI: *Acc. Linc. Rom* (5) **21 II**, 292 (1912). *Ref. Chem. Zbl.* **1912**, 1471. — RAVENNA, C., u. M. ZAMORANI: *Acc. Linc. Rom* (5) **18 II**, 626 (1909). — READ, B. E., u. G. K. HOW: *Chin. J. Physiol.* **1**, 99. *Ref. Chem. Zbl.* **1927 II**, 840. — REED, H. S.: *Ann. of Bot.* **21**, 501 (1907). — REMMLER, H.: *Chem. Ztg* **1911**, 977. — REMY, TH.: (1) *Der Kartoffelbau*, S. 70; (2) *Fühlings landw. Ztg* **58**, 91; (3) *J. Landw.* **44**, 31 (1896). — REMY, TH., u. L. GELLER: *Fühlings landw. Ztg* **59**, 1 (1910). — REMY, TH., u. H. LIESEGANG: *Landw. Jb.* **64**, 213 (1926). — REMY, TH., u. F. WEISKE: *Ebenda* **63**, 463 (1925). — REWALD, B.: (1) *Biochem. Z.* **202**, 399 (1928); (2) *Ebenda* **216**, 15 (1929). — RICHARDSON, W. D.: *Science* **51**, 546 (1920). — RICHTER, L.: *Landw. Versuchsstat.* **73**, 457 (1910). — RICHTER, O.: (1) *Fortschr. Landw.* **1**, 637 (1926); *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien* **1926**; (2) *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. I **115**, 27 (1906); (3) *Ebenda* **135**, 203 (1926); *Fortschr. Landw.* **1** 637 (1926); (4) *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl.* **118**, 1337 (1909); *Ebenda, Denkschriften* **101**, 261 (1928). — RIEHM, E.: *Dtsche landw. Presse* **44**, 62 (1917). — RIPPEL, A.: (1) *Biochem. Z.* **113**, 125 (1921); **135**, 518 (1923); (2) *Ebenda* **140**, 323 (1923); (3) *Ebenda* **187**, 272 (1927); (4) *Jber. Vereinigg f. angew. Bot.* **16**, 123 (1918); *Biol. Zbl.* **41**, 508 (1921); (5) *Jb. Bot.* **65**, 819 (1926); (6) *Wachstumsgesetze bei höheren und niederen Pflanzen. Freising 1925.* — RIPPEL, A., u. G. BEHR: *Arch. Mikrobiol.* **1**, H. 2. (1930). — RIPPEL, BEHR u. WIANGKE: *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 18**, 336 (1930). — RIPPEL, A., u. O. LUDWIG: *Ber. dtsh. bot. Ges.* **43**, 537 (1925). — RISSMANN, R.: *Planta* **9**, 195 (1930). — ROBERG, M.: *Zbl. Bakter. II* **74**, 333 (1928). ROSSEM, C. VAN: *Med. van Agric.-chem. Labor. Buitenzorg Nr 17.* *Ref. Z. Pflanzenernährg usw.* **A 1**, 172 (1922). — RUBNER, M.: *Handbuch der norm. und pathol. Physiologie* **5**, 19. — RÜDIGER, W. R.: *Biochem. Z.* **215**, 387 (1929). — RUHLAND, W.: *Jb. Bot.* **55**, 409 (1915). — RUNEJELM, D.: *Biochem. Z.* **224**, 481 (1930). — RUSSEL, J.: *Kali und Landwirtschaft. Vorträge auf dem 7. Kalitag, Berlin 1928; Mitt. Dtsch. Landw.-Ges.* **43**, 286 (1928). — RUTTNER, FR.: *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien I* **130**, 71 (1921).*
- SABALITSCHKA, TH., u. A. WIESE: (1) *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 7**, 166 (1926); (2) *Z. angew. Chem.* **37**, 690 (1924). *Ref. Ernährg d. Pflanze* **23**, 290 (1927). — SACHS, J.: *Flora* **20**, 53 (1862). — SAIZEWA, A. A.: *Bull. Inst. Lesshaft* **15**, 137 (1929). *Ref. Ber. Biol.* **15**, 199 (1930). — SALKOWSKI: *Z. physiol. Chem.* **104**, 105 (1919). — SALM-HOLSTMAR, Fürst zu: *Pogg. Ann.* **111**, 339; **114**, 510 (1861). — SALTER, R. M., u. J. W. AMES: *J. amer. Soc. Agr.* **20**, 808 (1928). *Ref. Ber. Biol.* **9**, 249 (1929). — SAMEK u. Mitarbeiter: *Kolloidchem. Beih.* **4ff.** (1912—1914); **16**, 89 (1922). *Biochem. Z.* **218**, 249 (1930). — SAMKOW, S.: *Zbl. Bakter. II* **11**, 305 (1903). — SAMUEL, G., u. C. S. PIPER: (1) *Ann. appl. Biol.* **16**, 493 (1929); (2) *J. agricult. South Australia* **31**, 696, 789 (1928). — SAUVAGEAU, C.: *Bull. Stat. Biol. Arcachon* **22** (1925); **23** (1926); **24** (1927); **25** (1927). — SCHAARSCHMIDT, J.: *Justs bot. Jber.* **1884 I**, 225. — SCHAFFNIT, E., u. A. VOLK: *Landw. Jb.* **67**, 305 (1928). — SCHARRER, K.: *Chemie und Biochemie des Jods.* Stuttgart: Enke 1928. — SCHARRER, K., u. J. SCHWAIBOLD: *Biochem. Z.* **185**, 405 (1927). — SCHEELE: *Opusc. chem. et phys.* **1**, 258 (1788). — SCHERTZ, F. M.: *Plant physiol.* **4**, 269 (1929). — SCHICHOWSKY, J.: *Arb. Petersb. naturwiss. Ges.* **14**, 1 (1883). — SCHIMPER, A. F. W.: *Bot. Ztg* **46** (1888); *Flora* **73**, 205 (1890). — SCHJERNING, H.: *C. r. Carlsberg* **6**, H. 4 (1906). — SCHLEUSENER, W.: *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 7**, 141 (1926). — SCHLOESING, TH.: (1) *C. r. Acad. Sci. Paris* **69**, 353 (1869); (2) *Zit. bei LECLERC DU SABLON.* — SCHMALFUSS, H.: *Z. angew. Chem.* **43**, 500 (1930). — SCHMIDT, E. E.: *Ann. Chem. u. Pharm.* **97**, 225 (1856). — SCHNEIDEWIND, W.: (1) *Bl. Zuckerrübenbau* **1899**, Nr 10; (2) *Die Ernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen*, 6. Aufl. Berlin 1928; (3) *J. Landw.* **1898**. *Zit. bei SCHNEIDEWIND* (2) **S. 76.** — SCHNEIDEWIND, W., D. MAYER u. F. MÜNTER: *Arb. agr. chem. Versuchsstat. Halle a. d. S.* **2**; *Landw. Jb.* **1906**. — SCHNEIDEWIND, W., u. H. C. MÜLLER: *J. Landw.* **44**, 1 (1896). — SCHNEIDER, W.: *Annalen* **375**, 207 (1910). — SCHOLLENBERGER, C. J.: *Soil Sci.* **14**, 347 (1922). — SCHOLZ, J.: *Inaug.-Dissert.*, Halle a. d. S. 1911, S. 33. — SCHÖNBORN: *Ref. bei DIX.* — SCHÖNFELD, F., u. S. Sokolowski: *Wschr. f. Brauerei* **30**, 417, 605, 609 (1913). — SCHRADER, TH.: *Fortschr. Landw.* **4**, 230 (1929). — SCHRECKENTHAL, G.: *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 10**, 104 (1927/8). — SCHREINER, O., u. P. R. DAWSON: *Ind. Engg. Chem.* **19**, 400 (1927). — SCHRÖDER, J.: (1) *Forstchem. und pflanzenphysiol. Unters. Dresden* 1878. *Zit. bei WOLFF II*, S. 98; (2) *Landw. Versuchsstat.* **10**, 493 (1868); (3) *Tharandter Forstl. Jb.* **24**, 177 (1874). — SCHULOW, IW.: *Ber. dtsh. bot. Ges.* **31**, 97 (1913). — SCHULZ, H.: *Landw. Versuchsstat.* **9**, 203. *Zit. bei WOLFF I*, S. 98. — SCHULZE, B.: (1) *Landw. Jb.* **33**, 405 (1904); (2) *Landw. Versuchsstat.* **79/80**, 431 (1913). — SCHULZE, E., u. CH. GODET: *Z. physiol. Chem.* **58**, 156 (1908). — SCHULZE, E., u. N. CASTORO: *Ebenda* **41**, 479 (1904). — SCHULZE, F.: *Lehrbuch der Chemie für Landw.* **186**, I, 574. — SCHUMM, O.: *Z. physiol. Chem.* *Ebenda* **170**, 1 (1927). — SCHWAIBOLD, J.: *Biochem. Z.* **218**, 318 (1930). — SCFIELD, C. S., u. L. V. WILCOX: *Science (N. Y.)* **1930 I**, 542. — SEELHORST, C. v.: (1) *J. Landw.* **46**, 109 (1898); (2) *Ebenda* **59**, 259 (1911). — SEELHORST, C. v., u. Mitarbeiter: *Ebenda* **50**, 303 (1902). — SEELHORST, C. v., u. PANAOTVIC: *Ebenda* **47**, 305 (1899). — SEELHORST,

- C. v., u. J. WILMS: Ebenda 1898. — SEIDEN, R.: Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß verschiedene äußerer Faktoren insbes. auf den Aschengehalt in den Pflanzen. Berlin: Parey 1925; Landw. Versuchsstat. **104**, H. 1/2 (1926). — SEIDLER, L.: (1) Dissert., Königsberg 1908; (2) Landw. Versuchsstat. **79/80**, 563 (1913). — SEISSEL, J.: (1) Z. landw. Versuchsw. Österr. **6**, 537 (1903); (2) Ebenda **7**, 39 (1904); (3) Ebenda 1909, S. 157; (4) Ebenda **17**, 623 (1914) — SEKERA, F.: (1) Z. Pflanzenernährg usw. B **7**, 527 (1928); (2) Ebenda **7**, 533 (1928). — SESTINI, F.: (1) Landw. Versuchsstat. **32**, 197 (1885); (2) (2) Staz. sper. Agr. ital. **15**, 290 (1888); **20**, 256 (1891); Studi nel Lab. chim. agr. Pisa 1893 **10**; Chem. Zbl. 1888 **II**, 1622. — SIDORINE, M., u. T. KOSLOF: J. Landw.-Wiss. Mosk. **3**, 489 (1926). — SIEBEL, E.: Justs Jber. 1890 **I**, S. 44. — SIGMOND, v.: J. Landw. **48**, 251 (1900). — SMIRNOW, D. S.: J. Landw.-Wiss. Mosk. **3**, 208 (1926). — SMITH, T. O., u. O. BUTLER: Ann. of Bot. **35**, 189 (1921). — SÖDERBAUM, H. G.: Medd. Nr 166 fran Centralanst. f. försöksv. pa jordbruks. Kem. lab. Nr 26. Ref. Zbl. Agrik. chem. **48**, 136 (1919). — SOLACOLU: J. agricult. prat. 1906, S. 555. Ref. Zbl. Agrik. chem. **36**, 458 (1907). — SÖLDNER: Zuckerrübenbau 1925, S. 219. — SOLMS-LAUBACH, F. H. Graf zu: Ann. Chem. u. Pharm. **99**, 297 (1856). — SOMMER, A. L.: Univ. California Publ. Agr. Sci. **5**, 40 (1926). Ref. Fortschr. Landw. **2**, 440 (1927) u. Z. Pflanzenernährg usw. A **10**, 372 (1928). — SOMMER, A. L., u. Mitarbeiter: Plant physiology **1**, 231 (1926); **3**, 217, 237 (1928). Ref. Bot. Zbl. **11**, 331 (1927). — SOUCHAY, A., u. E. LENSSEN: Liebigs Ann. **100**, 322 (1856). — SOUTON, B.: C. r. **155**, 1181 (1912). — SPENGLER, O.: Züchter **1**, 193 (1929). — SPIRO: Erg. Physiol. **24**, 474 (1925). — SPRENGEL, C.: Lehre vom Dünger, S. 62. 1839. — STAHL, E.: (1) Flora **113**, 1 (1919); (2) Pflanzen und Schnecken, S. 72. 1888. — STAHL-SCHRÖDER, M.: (1) J. Landw. **47**, 49, 79 (1899); (2) Ebenda **52**, 31, 193 (1904). — STANISZKIS, W.: Anz. Akad. Wiss. Krakau 1909, 95. — STARKENSTEIN, E.: Biochem. Z. **30**, 56 (1910). — STEINHOFF, E.: Planta **11**, 207 (1930). — STEWARD, F. C.: Brit. J. exper. Biol. **6**, 32 (1928); Biochem. J. **22**, 268 (1928). — STOCK, A., u. W. ZIMMERMANN: Z. angew. Chem. **41**, 1336 (1928). — STOCKER, O.: (1) Naturwiss. **12**, 637 (1924); (2) Vegetationsbilder, 17. Reihe, H. 5/6 (1926); Bot. Abh. H. 13 (1928). Ref. Ber. Biol. **14**, 65 (1930). — STOKLASA, J.: (1) Biochem. Z. **73**, 260 (1916); (2) Ebenda **73**, 107 (1916); (3) Ebenda **130**, 604 (1922); (4) **176**, 38 (1926); **211**, 213 (1929); (5) C. r. **127**, 282 (1898); (6) Dtsch. landw. Presse **54**, 313 (1927); (7) Ernährg d. Pflanze **25**, 97 (1929); (8) Über die Verbreitung des Aluminiums in der Natur und seine Bedeutung beim Bau- und Betriebsstoffwechsel der Pflanzen. Jena 1922; Biochem. Z. **88**, 292 (1918), **91**, 137 (1918); **128**, 35 (1922); C. r. **152**, 1340 (1911); (9) Z. landw. Versuchsw. in Österr. **15**, 711 (1912); (10) Ebenda 1898 (154); (11) Z. Zuckerind. in Böhmen 1900, H. 10; Ber. dtsh. bot. Ges. **42**, 187 (1924); (12) Zbl. Bakter. II 1908, 15/16, 20/21. — STOKLASA, J., u. A. MATOUŠEK: Beiträge zur Kenntnis der Ernährung der Zuckerrübe. Physiol. Bedeutung d. Kaliumions im Organismus der Zuckerrübe, S. 28ff. Jena 1916; Die Ernährung der Zuckerrübe, S. 56ff. (tschech.). Prag 1924. — STOKLASA, J., u. Mitarbeiter: Biochem. Z. **108**, H. 1—3 (1920). — STOKLASA, J., u. J. PĚNKAVA: (1) Chem. Zelle **12**, 362 (1926); (2) Biochem. Z. **194**, 15 (1928). — STORCK, A.: Bot. Arch. **29**, 34 (1930). — STORCK, A., u. A. RIPPEL: Z. Pflanzenernährg usw. A **13**, 158 (1929). — STRIGEL, A.: Landw. Jb. **43**, 349 (1912). — STROHMER, F., F. H. BRIEM u. O. FALLADA: Österr.-ung. Z. Zuckerind. 1908, H. 6. — STUBBS, W. C.: Louisiana Stat. Bull. **59**, (2), 284. Ref. Exp. Stat. Rec. **12**, 438 (1901). — STUCH, P.: Z. Pflanzenernährg usw. A **7**, 257 (1926). — STUTZER, A.: Aschenbestandteile landw. Erzeugnisse, in MENTZEL u. v. LEMBERGES landw. Kalender. Parey 1923. — STUTZER, A., u. L. SEIDLER: (1) Fühlings landw. Ztg **57**, 429 (1908); (2) J. Landw. **56**, 273 (1908). — SUDA, T.: Bull. Agricult. Coll. Tokyo **5**, 263 (1902). — SUZUKI, M.: Ebenda **4**, 260 (1901); Chem.-Ztg 1901 **II**, Rep. 276. — SZÜCS, J.: Jb. Bot. **52**, 269 (1913).
- TAKEUCHI: Bull. Coll. Agricult. Tokyo **7**, 370 (1907). — TAMIYA, H.: Acta phytochim. **4**, 215 (1928). Ref. Ber. Biol. **10**, 11 (1929). — TAMMANN, G.: Z. physiol. Chem. **12**, 323 (1888). — TAMURA, S.: Ebenda **88**, 190 (1913). — TARBOURIECH, P. J., u. P. SAGET: C. r. **148**, 517 (1909). — THERFELDER, H., u. E. KLENK: Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide. Berlin: Julius Springer 1930. — THOMAS, A.W.: Biochem. Bull. **3**, 403 (1914). — THOMAS, WALTER: Soil Sci. **27**, 249 (1929). — THOMS, G.: (1) Ber. Versuchsstat. Riga **10**, 246. Ref. Zbl. Agrikchem. **31**, 860 (1902); (2) Ber. dtsh. chem. Ges. **1877**, S. 2234; (3) Landw. Versuchsstat. **1898**, Nr 9. — TIEGS, E.: Ber. dtsh. bot. Ges. **48**, 58 (1930). — TILLMANN, J., u. A. BOHRMANN: Z. Unters. Nahrungsm. **41**, 1 (1921). — TOBLER, F.: Z. Pflanzenernährg usw. A **13**, 208 (1929); Jb. Bot. **71**, 26 (1929). — TOLLENS: J. Landw. **50**, 231 (1902). — TÖPLER: Arch. f. Physiol. **15**, 278 (1861). — TOTTINGHAM u. BECK: Plantworld **19**, 359 (1916). — TRAIETTA MOSCA: Gazz. Chim. ital. **43**, **II**, 437. — TRAUB, H. P.: Die regionale und jahreszeitliche Verteilung der Feuchtigkeit, der Kohlenhydrate, des Stickstoffs und der Asche in 2—3-jährigen Apfelzweigen. Univ. of Minnesota, Techn. Bull. **53**, June 1927. — TREFFNER, E.: Justs Jber. **1881** **I**, S. 157 u. 191. — TRIMBLE: Chem. Ztg **21**, Ref. 157. — TRUE, R. H.: Science **55**, 1 (1922). Ref. Exp. Stat. Rec. **46**, 433 (1922). — TSCHERMAK, E.: Z. landw. Ver-

suchsw. Österr. **2**, 260 (1899). — TSCHIRCH, A.: Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtl. Chemie usw. Stuttgart 1893. — TSUDA, S.: J. Col. Agr. Imp. Univ. Tokyo **1**, 167 (1909—1913). Zit. bei HECK u. WHITING. — TUBBS, F. R.: Ann. of Bot. **44**, 147 (1930). Ref. Ber. Biol. **15**, 68. — TUCKER, G. M., u. B. TOLLENS: Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2575 (1899); J. Landw. **48**, 39 (1900). — TUNMANN, O.: Pflanzenmikrochemie. 2. Aufl., bearbeitet von ROSENTHALER. Berlin 1931. — TURINA, B.: Biochem. Z. **129**, 507 (1922).

ULBRICHT, R.: Zit. bei KOENIG (2) **2**, 783. — UNGER: Einfluß des Bodens auf die Verteilung der Gewächse, S. 178. 1836. — UNGERER, E.: Z. Pflanzenernährg usw. A **7**, 352 (1926); **9**, 321 (1927); **12**, 349 (1928). — URBAN, J.: (1) Z. Zuckerind. Böhmen **30**, 397 (1906); (2) Ebenda **41**, 415. Ref. Chem. Zbl. **1917 I**, 1109; (3) Z. Zuckerind. tschechosl. Republik **47**, 558 (1923); (4) Z. Zuckerind. Böhmen **42**, 281 (1918). — USPENSKI, E. E.: (1) Eisen als Faktor für die Verbreitung niederer Wasserpflanzen. Pflanzforschg **1927**, H. 9; (2) J. agricult. exper. (russ.) **16**, 299, 387, 425 (1915); J. sect. Moscou Soc. bot. (russ.) **1**, 65 (1922).

VAN DER HAAR, A. W.: Biochem. Z. **113**, 19 (1921). — VEDRÖDY, V.: Chem. Ztg **17**, 1932 (1894); **20**, 399 (1896). — VERNADSKY, W. J.: C. r. **175**, 382 (1922). — VINCENT, V., u. J. HERVIAUX: Ann. Sci. agronom. France **46**, 444 (1929). — VOGTHER: Arch. Pharmaz. **1894**, 489. — VOLK, A., u. E. TIEMANN: Forschgn Geb. Pflanzenkrkh (Schaffnit) **1927**, H. 3, 45. — VOLKENS: Flora der ägypt.-arabischen Wüste. 1886; Ber. dtsh. bot. Ges. **5**, 434 (1887).

WAGNER, P.: Landw. Versuchsstat. **13**, 74 (1870). — WAGNER, H.: Landw. Jb. **62**, 785 (1925). — WAGNER, MAX: Landw. Versuchsstat. **69**, 211 (1908). — WAGNER, P.: (1) Arb. dtsh. Landw.-Ges. **1909**, H. 162, H. 279, 536—538, H. 308; (2) Ebenda **1904**, H. 98, 360. — WAIT, CH. E.: J. amer. chem. Soc. **18**, 402 (1896). — WALLACE, T.: J. of Pomol. **8**, 44 (1930). Ref. Ber. Biol. **14**, 232. — WALTER, H.: (1) Der Wasserhaushalt der Pflanze in quantitativer Betrachtung. Freising 1925; (2) Z. Pflanzenernährg usw. A **6**, 65 (1925). — WARBURG, O.: Biochem. Z. **166**, 386 (1925). — WARBURG, O., u. F. KUBOWITZ: Biochem. Z. **214**, 5 (1929). — WARBURG, O., u. E. NEGELEIN: Biochem. Z. **214**, 64 (1929); Z. Elektrochem. **35**, 928 (1929); Biochem. Z. **201**, 486 (1928). — WARINGTON, K.: Ann. of Bot. **37**, 629 (1923); Chem. Zbl. **1924 II**, 61; Ann. of Bot. **40**, 27 (1926); Ber. Biol. **1**, 199 (1926). — WASHINGTON, R.: Agricult. Students. Gaz. 5. Teil **9** (1899); Ann. agronom. **26**, 246 (1900). Ref. Jber. Agrik. chem. **42**, 246 (1900). — WARMBOLD: Landw. Jb. **49**, 215 (1916). — WATERMAN, H. J.: Kgl. Akad. Amsterdam **1913**, 15. Juli. — WEBER, R.: Landw. Versuchsstat. **18**, 18 (1875). — WEBSTER, J. E.: J. agricult. Res. **37**, 123 (1928). — WEEVERS, TH.: (1) Biochem. Z. **78**, 354 (1917); **89**, 281 (1918); (2) Rec. Trav. bot. néerl. **8**, 289 (1911). — WEHMER C.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **11**, 333 (1892); (2) Die Pflanzenstoffe, botanisch-systematisch bearbeitet. Jena 1911; (3) Landw. Jb. **21**, 513 (1892); Ber. dtsh. bot. Ges. **10**, 152 (1892). — WEHNERT: Anatomisch-systematische Untersuchungen der Blätter der Gattung Symplocos. Dissert., München 1906. — WEIGELT: Ber. sächs. Ges. Wiss. **21**, 19 (1869). — WEIR, J. R.: Flora **103**, 87 (1911). — WEISER, ST., u. A. ZAITSCHEK: Landw. Versuchsstat. **97**, 111 (1920). — WELLSER, K.: Der Einfluß der Düngung auf den Ertrag, die Güte und sonstigen Werteigenschaften der Sommerweizenpflanzen. Freising 1927. — WESTER, D. H.: (1) Ber. dtsh. pharmazeut. Ges. **24**, 123 (1914); (2) Ebenda **32**, 16 (1922). Ref. Bot. Zbl. **1**, 267 (1922); Pharm. Weekbl. **59**, 51. Ref. Chem. Zbl. **1922 I**, 577; Arch. de Pharm. **261**, 1. Ref. Chem. Zbl. **1923 III**, 580; (3) Biochem. Z. **118**, 158 (1921). — WEYLAND, H.: Jb. Bot. **51**, 1 (1912). — WHEELER, H. J.: Agricult. Exp. Stat. Kingston **1903**; **1905**, 111; **1906**, 237; Agricult. Exp. Stat. Rhode Isl. Coll. Agricult. **1905**, Bull. **104**, 49; **106**, 111. Ref. Jber. Agrik. chem. **1905**, 139. — WICHMANN, A.: Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wesk. an Natk. Afd. **27**, 593 (1918). — WIEGMANN, A. F., u. L. POLSTORFF: Über die anorganischen Bestandteile der Pflanzen. Braunschweig 1842. — WIESSMANN, H.: (1) Landw. Jb. **53**, 183 (1919); (2) Z. Pflanzenernährg usw. A **2**, 1. — WILFARTH, H.: Z. Ver. dtsh. Zuckerind. **51**, 983 (1901). — WILFARTH, H., H. RÖMER u. G. WIMMER: Landw. Versuchsstat. **63**, 1 (1906). — WILFARTH, H., u. G. WIMMER: Arb. dtsh. Landw.-Ges. **1902**, H. 68, 103. — WILLIS, L. G.: Agricult. Exp. Stat. North-Carolina, Bull. **257**, 1 (1928). — WILLSTÄTTER, R.: (1) Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1871 (1926); (2) Z. physiol. Chem. **58**, 438 (1908/09). — WILLSTÄTTER, R., u. A. STOLL: Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. — WIMMER, G.: Landw. Versuchsstat. **63**, 70. — WINDISCH, W.: Wschr. f. Brauerei **42**, 59 (1925). — WINTER, O. B., u. O. D. BRD: J. amer. chem. Soc. **51**, 2721, 2964 (1929). Ref. Ber. wiss. Biol. **12**, 748 (1929); **13**, 142 (1930). — WITTMANN, K.: Chem. Zbl. **1904 I**, 820. — WLODEK, J.: Bull. Acad. Polon. Sci. et Lettr., Cl. B, Sci. Nat. **21**, 19 (1920); **22**, 143 (1921). — WOLFF, E. v.: (1) Aschenanalysen von landwirtschaftlichen Produkten usw., I. Teil. Berlin: P. Parey 1871. II. Teil: Untersuchungen aus den Jahren 1870—1880; (2) Landw. Versuchsstat. **10**, 349 (1868); (3) Ebenda **11**, 140 (1869); (4) Ebenda **20**, 395 (1877); (5) Zbl. Agrik. chem. **1880**, 382. — WOLK, VAN DER: Cultura **1918**, 54. — WOLFF, L. K., u. A. EMMERIE: Biochem. Z. **228**, 443 (1930). — WOODMAN, BLUNT u. STEWART: J. agricult. Sci. **16**, 205



(1926). Ref. bei LINTZEL. — WRANGELL, M. v.: (1) Gesetzmäßigkeiten bei der Phosphorsäureernährung. Berlin 1922; Z. physik. Chem. A **138**, 351 (1928); (2) Landw. Jb. **57**, 1 (1923); (3) Versuchsstat. **1920**, 1; (4) Ebenda **1920**, 209. — WRANGELL, M. v., u. E. KOCH: Landw. Jb. **63**, 677 (1926).

YOSHIDA, H.: Justs Jber. **1890 I**, 50. — YOSHU, Y.: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., Ser. 4, **4**, 547 (1928).

ZAILER, V., u. L. WILK: Z. Moorkultur u. Torfverw. **5**, 40 (1907). — ZAJCEVA: Siehe SAIZEWA. — ZALESKI, W.: Ber. dtsch. bot. Ges. **25**, 58 (1909). — ZAY, C.: Landw. Versuchsstat. **54**, 141 (1900). — ZBOROVSKY, A.: Biochem. Z. **193**, 122 (1928). — ZEGA, A.: Chem. Zbl. **1902 I**, 362. — ZEHENTNER, M.: Prakt. Bl. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **8**, 1 (1930). — ZELLNER, J.: (1) Mh. Chem. **40**, 293 (1919); (2) Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. II b **135**, 585 (1926). — ZIEGENSPECK, H.: (1) Ber. dtsch. bot. Ges. **40**, 78 (1922); (2) Ebenda **32**, 630 (1914). — ZIMMERMANN: (1) Ebenda **1890**, 17, 126; Beitr. Morphol. u. Biol. d. Pflanzenzelle **3** (1893); (2) Die botanische Mikrotechnik. Tübingen 1892. — ZÖBL: Haberlandts wissenschaftlich-praktische Untersuchungen **1**, 183 (1875). — ZOUDEK, S. G.: Biochem. Z. **121**, 76 (1921). — ZWAARDEMAKER, H.: Erg. Physiol. **19**, 326 (1921).

**Nachtrag:** KOSAKA, H.: J. Dep. Agric. Kyushu Imp. Univ. **2**, 207 (1929). — SCHRATZ, E.: Jahrb. wiss. Bot. **74**, 153 (1931).

# III. Kreislauf der Stoffe in der Natur<sup>1</sup>.

Von

Dr. KARL BORESCH

ord. Professor an der landwirtschaftlichen Abteilung der Prager Deutschen Technischen Hochschule  
in Tetschen-Liebwerd.

Mit 2 Abbildungen.

## I. Einleitung und Allgemeines.

„Alles Lebendige erhält sich nur in stetigem Wechsel, und mit dem Werden, Bestehen und Vergehen der Organismen ist unablässig ein großartiger Kreislauf des Stoffes verknüpft“ (W. PFEFFER). Zwar finden sich schon frühzeitig<sup>2</sup> Vorahnungen von dem Bestehen eines Stoffkreislaufes in der Natur, seine richtige Erkenntnis wurde doch erst durch den Aufschwung der Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert angebahnt und besonders durch das Bekanntwerden mit den so mannigfaltigen und intensiven Stoffwechsellleistungen der Mikroben gefördert. Trotzdem birgt dieses so anziehende Gebiet noch große Rätsel und weist besonders hinsichtlich der quantitativen Erfassung der großen Umsätze derartige Lücken auf, daß es heute noch vielfach unmöglich ist, halbwegs wahrscheinliche Bilanzen für den Umlauf gewisser Elemente oder ihrer Verbindungen aufzustellen.

Der Kreislauf der Stoffe in der organischen Welt ist nur ein Teil des ungleich gewaltigeren Stoffkreislaufes auf unserer Erde, der als „Stoffwechsel der Erde“ ihre chemischen Umsetzungen im Verlaufe der Erdgeschichte umfaßt<sup>3</sup>. Und weil nun diese mit der Entstehung der Erde ihren Anfang genommen haben und mit ihrer Auskühlung ein Ende finden werden, so tragen auch alle im tellurischen Stoffkreislauf gemeinhin zusammengefaßten Prozesse, die in und durch Organismen verlaufenden Kreisprozesse mit einbegriffen, den Stempel der Vergänglichkeit und Unvollkommenheit an sich. Der oft gebrauchte Vergleich der Gesamtheit der Umsetzungen in Boden, Wasser und Luft mit dem Stoffwechsel eines Organismus trifft nicht nur hinsichtlich ihrer Vielheit, ihrer gegenseitigen Abhängigkeit und ihres komplizierten Ineinandergreifens, sondern auch im Hinblick auf ihre Vergänglichkeit zu. Ihr Vergleich mit dem vollkommenen Kreise ohne Anfang und Ende hat nur eine gewisse und wohl auch nicht allgemeine Berechtigung, solange man die in der Gegenwart sich vollziehenden Stoffwandlungen mit ihrem immer wieder überraschenden Nebeneinander von Aufbau und Zerstörung ins Auge faßt. Er verliert sie aber immer mehr, je größer die Zeiträume werden, die wir zu überschauen vermögen, und er gewinnt sie

<sup>1</sup> Ergänzte Fassung des gleichnamigen Beitrages im Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie (BETHE, BERGMANN, EMBDEN, ELLINGER), 1. Bd. Berlin: Julius Springer 1927.

<sup>2</sup> Angaben bei A. GOTTSCHALK.

<sup>3</sup> F. W. CLARKE, G. LINCK (2), V. M. GOLDSCHMIDT (1), E. BEDERCKE, S. F. RÖSCH, PANETH, H. JEFFREYS, ADAMS u. WILLIAMSON.

vielleicht wieder, wenn wir unseren Planeten mit seinem Werden und Vergehen als ein Glied im großen Kosmos, im Kreislauf der Welten<sup>1</sup> betrachten.

Wenn wir uns dessen bewußt bleiben, daß sich unser Standpunkt zur Vollkommenheit der irdischen Kreisläufe je nach der ins Auge gefaßten Zeit verschiebt, können wir angesichts des Lebens, wie es uns heute umgibt, und bei allgemeiner Betrachtung, für den Stoffkreislauf in der organischen Natur innerhalb großer, aber doch begrenzter Zeiträume gewisse Postulate aufstellen und als Wahrscheinlichkeitsschlüsse gelten lassen.

*Der seit Jahrmillionen währende Bestand des Lebens auf unserer Erde beweist, daß die beiden gegenläufigen Prozesse des Verbrauches und der Neubildung der von den Lebewesen benötigten Nahrung sich ungefähr die Waage halten.*

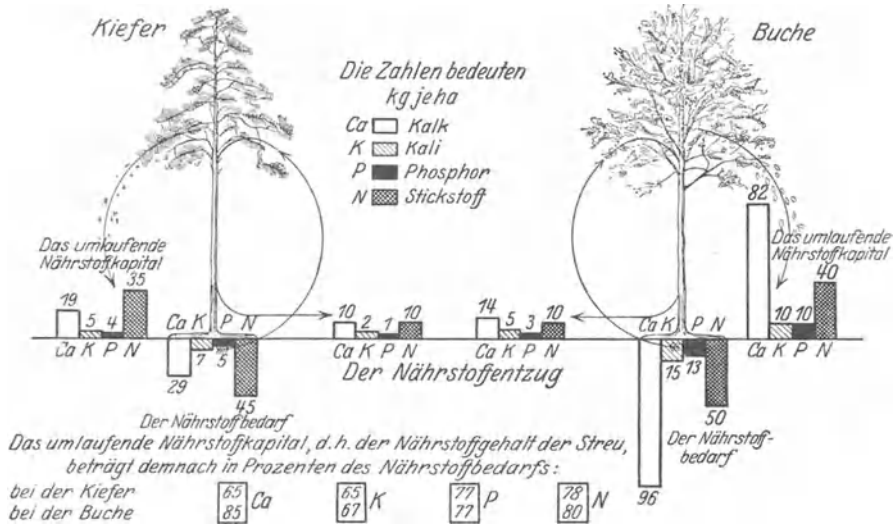


Abb. 10. Der Nährstoffhaushalt des Waldes. Von den Nährstoffen, die der Wald zu seinem Aufbau benötigt (Nährstoffbedarf), wird nur ein verhältnismäßig geringer Teil durch die Holznutzung dem Boden für immer entzogen (Nährstoffentzug). Der weitaus größte Teil kehrt mit den abfallenden Blattorganen und Zweigen (Waldstreu) in den Boden zurück und steht dem Walde wieder zur Verfügung (umlaufendes Nährstoffkapital). Die Waldstreu ist der Dünger des Waldes. Ihre Entfernung (Streunutzung) stört das Gleichgewicht in seinem Nährstoffhaushalt und schädigt ihn schwer. (Aus A. DENGLER: Waldbau.)

In der freien Natur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Aufnahme der Bodennährstoffe durch die Pflanzen und ihrer Nachlieferung ein. Ja selbst die Holznutzung in einem Walde stört dieses Gleichgewicht zwischen Verbrauch und Ersatz nur wenig, wenn die Waldstreu nicht entfernt, sondern der Mineralisierung (S. 289) überlassen wird (Abb. 10). Landwirtschaftlich intensiv genutzte Flächen hingegen müßten durch Entnahme der Ernten an Nährstoffen verarmen und damit an Fruchtbarkeit verlieren, sofern nicht durch eine richtige Stalldüngerpflge und Zudüngung von Kunstdüngern auf die Erhaltung des umlaufenden Nährstoffkapitals hingearbeitet wurde.

Eine zweite Folgerung ergibt sich aus der Betrachtung der auf organische Nahrung angewiesenen Lebewesen. Obwohl die Ernährungsweise vieler dieser Organismen im einzelnen noch nicht genügend erforscht und bei einzelnen Gruppen, wie z. B. bei den Wassertieren (A. PÜTTER [2]), selbst in wesentlichen Zügen noch umstritten ist, so ist doch erkennbar, daß die Ernährung und Entwicklung aller heterotrophen tierischen und pflanzlichen Organismen letzten Endes

<sup>1</sup> Sv. ARRHENIUS (1), W. TRABERT, L. ZEHNDER, OLTMANN, W. NERNST, O. KAPPELMAYER, J. PICT.

von der Produktion organischer Masse durch die autotrophen Pflanzen, also vornehmlich durch die grünen Gewächse, abhängt, die seit langem das Tempo der Bildung all der anderen nichtgrünen Lebewesen auf unserer Erde bestimmen. Diese zentrale Stellung der grünen Pflanzen im irdischen Kosmos (H. SCHROEDER 2) wird durch ihr Vermögen, die lebensnotwendigen Nährstoffe aus der großen Verdünnung, in die sie durch ihre Verteilung in Luft und Wasser geraten sind, an sich zu rafften und durch ihre einzigartigen chemischen Leistungen bedingt. Wenn auch der Chemismus von Pflanze und Tier große Zusammenhänge und Parallelen erkennen läßt<sup>1</sup>, so übertrifft doch die Pflanze als Chemiker das Tier bei weitem<sup>2</sup>. Ihr chemisches Können gipfelt in der Verwertung und Umsetzung einfacher Verbindungen, die keinen oder nur einen geringen Energiegehalt besitzen, in ihrem Bau- und Betriebsstoffwechsel, wozu sie sich der Energie der von ihr absorbierten Sonnenstrahlung bedient<sup>3</sup>, vornehmlich also in der Assimilation des Kohlendioxyds aus der Luft. Aus den gleichen Grundstoffen schaffen die Pflanzen je nach Art und Klima<sup>4</sup> die mannigfaltigsten Verbindungen. Durch diese Fähigkeiten der autotrophen Pflanzen wird allen Tieren und den meisten chlorophyllfreien Pflanzen die notwendige Nahrung geschaffen und zugleich auch ein Teil der auf unsere Erde herabgelangenden, solaren Strahlungsenergie in Form von chemischer Energie gespeichert, um von den Heterotrophen zur Deckung des Energiebedarfes ihrer Körper, vom heutigen Menschen überdies, allerdings in beschränktem Ausmaße, durch Verbrennung der Kohle und der Kohlenwasserstoffe als Wärmequelle verwendet zu werden.

Der nur seinen Größenordnungen nach schätzbare jährliche Umsatz der Sonnenenergie auf unserer Erde gestaltet sich nach H. SCHROEDER (3) in Calorien und im relativen Zeitmaß ausgedrückt folgend:

	Cal.	
1. Ausstrahlende Sonnenenergie . . . . .	$3 \cdot 10^{30}$	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Milliarden Jahre
2. Einstrahlung am Rande der Atmosphäre . . . . .	$1,34 \cdot 10^{21}$	11 Monate
3. Energieverbrauch bei der Wasserverdunstung . . . . .	$0,340 \cdot 10^{21}$	83 Tage
4. Energieverbrauch bei der Pflanzenassimilation . . . . .	$0,162 \cdot 10^{18}$	1 Stunde
5. Leistungen des gesamten fließenden Wassers der Erde . . . . .	$0,050 \cdot 10^{18}$	18,5 Minuten
6. Energiewert der Weltkohlenförderung . . . . .	$6,6 \cdot 10^{15}$	2,5 Minuten
7. Ausnutzbare Wasserkräfte . . . . .	$2,8 \cdot 10^{15}$	1 Minute
8. Ausgenutzte Wasserkräfte . . . . .	$0,08 \cdot 10^{15}$	2 Sekunden
9. Arbeitsvermögen des Menschengeschlechtes . . . . .	$0,07 \cdot 10^{15}$	2 Sekunden

Der Anteil an Energie, den unser Planet von der Sonne empfängt, verhält sich zu der gesamten, von der Sonne in den Weltraum ausgestrahlten Energie wie 1 Sekunde zu 74 Jahren, und nur  $1/_{8000}$  der auf den Rand der Lufthülle unserer Erde fallenden Sonnenstrahlung dient der Photosynthese in der grünen Pflanze, von der aus diese in chemischer Form niedergelegte Energie ihren Umlauf durch das Reich der Organismen nimmt. Als „Akkumulatoren solarer Energie“ leisten die grünen Pflanzen etwas mehr, indem sie — auf obiges Zeitmaß bezogen — die Einstrahlung von 1—2 Tagen, fast so viel wie der sich rasch

<sup>1</sup> Beispiele: E. ABDERHALDEN (4, 1), E. KOMM. Ammoniakbindung: D. PRIANISCHNIKOW (1, 4), A. KIESEL, K. MOTHES, W. RUHLAND u. WETZEL. Anaerobe Zuckerspaltung und Milchsäurebildung: MEYERHOF (1), C. NEUBERG u. G. GORR. Blatt- und Blutfarbstoff: K. NOACK und W. KIESSLING.

<sup>2</sup> G. CIAMICIAN, TSCHIRCH. Die in der organischen Natur herrschende Asymmetrie behandelt F. M. JAEGER. Ferner C. NEUBERG (5).

<sup>3</sup> Eine interessante, an der Rotbuche vorgenommene Berechnung H. SCHROEDERS (1) zeigt die Bedeutung der Oberflächenentwicklung der Pflanze für die Ausnutzung der Sonnenenergie.

<sup>4</sup> Die Klimaten des Erdballs und die chemische Tätigkeit der Pflanzen: S. IVANOW J. B. MCNATR.

kondensierende Wasserdampf, in Form der Kohle sogar die von 20—25 Tagen enthalten. So erscheint der Kreislauf der Energie innerhalb der Welt der Lebewesen klein im Verhältnis zu der Gesamtenergie, die der Erde durch die Sonnenstrahlung zugeführt wird, und ähnlich klein ist auch der Umsatz des Stoffes in der organischen Natur im Vergleich zu den Gesamtumsätzen der Stoffe unserer Erde, zum Kreislauf der Stoffe in der organischen Natur. Man denke nur an den im Verhältnis zum gewaltigen Umlauf des Wassers auf der Erde fast verschwindend kleinen Zweig dieses Umlaufes, an den die Existenz aller Organismen gekettet ist.

Ohne Photosynthese ist aber auch die Entwicklung der auf unserer Erde lebenden Masse seit der Entstehung des Lebens bis zu ihrer heutigen Höhe kaum vorstellbar, wobei es belanglos erscheint, ob diese Masse in vorangegangenen Zeiträumen größer war als heute. Nur durch die Einbeziehung immer neuen Kohlenstoffes aus der Kohlensäure der Atmosphäre ist diese Vermehrung der Lebewesen denkbar, und die so lange in Geltung gestandene „Humustheorie“, die in der organischen Substanz des Bodens die Kohlenstoffquelle der grünen Pflanze erblickte, hätte eigentlich schon an dieser Überlegung scheitern müssen.

Ist es die Rolle der grünen Pflanzen, die lebende Masse auf unserer Erde zu bilden und zu mehren, so ist ihre Zerstörung und zugleich die Vollendung des organischen Kreislaufes das Werk der heterotrophen Mikroben. Die hohe Intensität ihres Stoffwechsels, eine Funktion ihrer im Verhältnis zur Körpermasse großen Oberfläche, prädestiniert sie zu dieser abbauenden Tätigkeit, worin sie die großen Lebewesen bedeutend übertreffen. Die Größe der durch diese „geformten Fermente“ bewirkten Spaltungen läßt die damit einhergehenden assimilatorischen Prozesse in den Hintergrund treten, wenn es auch gelegentlich zu bemerkenswerten Anhäufungen mikrobischer Leibessubstanz kommt.

Bei der allgemeinen Betrachtung des rückläufigen Teiles des organischen Stoffkreislaufes drängt sich noch ein anderes Postulat auf. *Das an der organischen Substanz schon zeitlebens, besonders aber nach ihrem Tode sich vollziehende Zerstörungswerk muß ein durchgreifendes und vollkommenes sein und kann nicht bei irgendwelchen, von keiner Seite mehr verwertbaren oder umsetzbaren Zwischenprodukten haltmachen.* Denn solche Substanzen hätten sich, gewissermaßen als Abfallstoffe des organischen Stoffwechsels der Erde, im Verlaufe geologischer Zeiträume anhäufen müssen und wären dadurch in Erscheinung getreten, wie etwa die lokalen Vorkommen von Kohle, Petroleum, Bernstein oder die organogenen Kalkgesteine. Sofern also die Zwischenprodukte dieser Zerstörung nicht schon als solche zum Neuaufbau von Lebewesen dienen können, müssen sie, auch wenn ihr chemisches Reaktionsvermögen noch so träge ist und ihre weitere Umsetzung chemisch noch so schwierig erscheint, weiter zertrümmert werden. Ja auch zellfremde, dem Organismus nicht vertraute Stoffe können in diesen Abbau einbezogen werden. So sind also die chemischen Leistungen der Mikroben in ihrer Gesamtheit bei der Zertrümmerung der organischen Stoffe nicht weniger bewunderungswürdig als die synthetischen Fähigkeiten der autotrophen Pflanze (s. S. 306ff.).

Dabei scheinen die Mikroben den Zerfall der organischen Stoffe chemisch durch die gleichen Mittel zu bewerkstelligen wie der höhere Organismus im dissimilatorischen Stoffwechsel. Die Spaltung der Fette, der Eiweißstoffe, des Zuckers zeigt dies. „Die Milchsäurebildung als vitale Leistung aller tierischen Zellen, Milchsäurebildung als manifeste Lebensäußerung zahlreicher Mikroben, latentes Milchsäurebildungsvermögen praktisch aller darauf untersuchten pflanzlichen Zellen enthüllen diese grundsätzlichen Zusammenhänge“ (M. KOBEL).

Das gleiche gilt vom Acetaldehyd (s. S. 307) und vom Methylglyoxal als Abbaustufen des Zuckers (C. NEUBERG und M. KOBEL, M. KOBEL und M. SCHEURER).

Im allgemeinen wird dieses unaufhörliche Zerstörungswerk viel gründlicher und rascher durch die erwähnten Umsetzungen vollzogen, als durch rein chemische Vorgänge. Das beweist die lange Erhaltung organisierter Reste bei Ausschluß oder Lahmlegung der Tätigkeit von Mikroorganismen. Andererseits stehen aber den rein chemischen Umsetzungen, ähnlich wie dem Angriffe der Atmosphärien auf das Gestein (Verwitterung), ungeheure Zeiträume zur Verfügung, und es können sogar den Organismen im allgemeinen nicht zugängliche Stoffe, wie z. B. die an der Luft sich langsam oxydierende Kohle<sup>1</sup>, durch solche chemische Prozesse in den Stoffkreislauf der Lebewesen zum Teil wieder einbezogen werden.

Gärung, Fäulnis, Verwesung und Vermoderung<sup>2</sup> bezeichnen die mikrobiellen Umsetzungen, denen die organischen Stoffe tierischer Ausscheidungen oder abgestorbener Tiere und Pflanzen im Boden und Wasser unterliegen. Welcher Typus der Zersetzung in Gang kommt, hängt zwar von den gerade vorhandenen Organismen ab. Weil sich diese aber selbst auf kleinstem Raume in erstaunlicher Zahl und Mannigfaltigkeit (F. LÖHNIS [3], S. 510ff.) vorfinden, wird die Art der Zersetzung mehr von den sonstigen Bedingungen (Gegenwart von Kohlehydraten, Zucker, Säuren, Sauerstoff, Temperatur, Wasserstoffionenkonzentration usw.) bestimmt<sup>3</sup>. Besonders die anaeroben Organismen sind ein notwendiges Glied im Kreislauf der organischen Stoffe. Wären sie nicht vorhanden, so würden die an sauerstofffreie Orte geratenden organischen Verbindungen zum größten Teile diesem Kreislauf entzogen werden.

All diese Prozesse führen letzten Endes wieder zu einfachen Endprodukten, Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniak und Nitrat, Schwefelwasserstoff und Sulfat, also zu einer Mineralisierung der stofflichen Bestandteile der zugrunde gegangenen Organismen. Hierdurch gelangen sie wieder in eine Form, in der sie von den Pflanzen als Nahrungsstoffe Aufnahme finden können. Im Verlaufe dieses Mineralisierungsprozesses treten sehr verschiedenartige, nur zum Teil erst bekannte organische Verbindungen<sup>4</sup> als Zwischenprodukte auf, von denen vielleicht die meisten selbst schon wieder diesem oder jenem Bodenbewohner zur Nahrung dienen, ja sogar in beschränktem Umfange von den Wurzeln höherer Pflanzen aufgenommen werden können. So ergeben sich vielfach kleinere Stoffumläufe, an denen höhere Organismen nicht beteiligt sein müssen und die zum Teil nur durch die Spezialisierung bestimmter Organismengruppen zustande kommen. Eines der anziehendsten Kapitel der Bodenbiologie ist dieses Ineinandergreifen der verschiedenen Bodenorganismen<sup>5</sup> mit ihren verschiedenen Be-

<sup>1</sup> Dem vereinzelt Befund POTTERS über eine mikrobielle Oxydation von Kohle kommt in der Natur keine Bedeutung zu. — Kohlenstoffprototrophe Bakterien unbekannt: W. BENECKE (1).

<sup>2</sup> Über Definition und Abgrenzung dieser Begriffe: F. LÖHNIS (3) S. 433.

<sup>3</sup> Beispiele: O. RAHN, S. WINOGRADSKY (2), R. FALCK (4), O. ARRHENIUS (2), R. DUBOS.

<sup>4</sup> Literatur bei F. CZAPEK (5), JODIDI; C. SHOREY, O. SCHREINER u. LATHROP; E. C. LATHROP; I. I. SKINNER; L. SMOLIK.

<sup>5</sup> Bodenbiologie und Bodenorganismen: E. WOLLNY (1), F. LAFAR, S. 437; F. LÖHNIS (3), S. 525ff. und F. LÖHNIS (1, 2, 4); A. RIPPEL (4, 3), K. LANTZSCH (3), H. WIESSMANN, E. J. RUSSEL u. Mitarbeiter; E. J. RUSSEL (2), S. WAKSMAN (6, 5, 8); WINOGRADSKY (1), J. STOKLASA (8), J. STOKLASA und DOEBELL; R. H. FRANCÉ (1) (mit vielen Literaturangaben) und (2). — Energetik und Mikrobiologie des Bodens: F. H. HESSELINK VAN SUCHTELEN, ST. BAYNE-JONES u. H. S. RHEES, A. RIPPEL u. H. POSCHENRIEDER. — Zur Frage der Ultramikroben: ROSSI, MELIN (1), H. MIEHE. — Thermophile Bakterien: W. A. FEIRER. — Mykobakterien: K. VIERLING. — Actinomyceten: R. P. LIESKE, S. A. WAKSMAN u. S. CURTIS, CH. DRACHSLER, F. MÜNTER, C. NÄSLUND u. K. G. DERNBY. — Pilze: S. A. WAKS-

dürfnissen und Leistungen, das aber bei der bunten Zusammensetzung der Bodenflora und -fauna noch sehr mangelhaft bekannt und nur in einzelnen Zügen, auch da kaum in quantitativer Hinsicht, erforscht ist. Stehen auch bei diesen Umsetzungen im Boden die so vielseitigen Bakterien an erster Stelle, so darf doch die Tätigkeit der anderen Bodenorganismen nicht unterschätzt werden. Abb. 11 veranschaulicht schematisch einige Abbauprozesse der natürlichen organischen Materialien im Boden nach S. A. WAKSMAN (1).

Unter der Einwirkung von Bakterien, aber auch anderer Lebewesen, unterliegen selbst die schwer löslichen Mineralstoffe des Bodens einer rascheren Lösung und Zersetzung<sup>1</sup>. Diese biologische Verwitterung, an der besonders die von

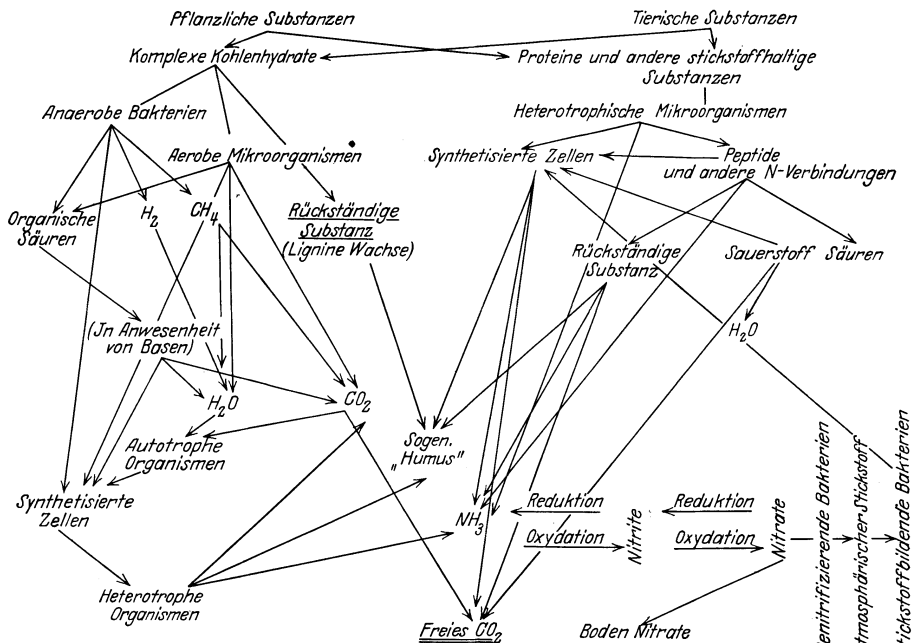


Abb. 11. Schema einiger Abbauprozesse der natürlichen organischen Materialien im Boden. (Aus S. A. WAKSMAN: Naturwiss. 1927.)

den Organismen ausgeschiedenen Atmungskohlensäure neben anderen Säuren<sup>2</sup> beteiligt ist, unterstützt auf das wirksamste die viel langsameren, unter dem Angriffe der Atmosphärrilien sich abspielenden physikalischen und chemischen Prozesse bei der einfachen und komplizierten Verwitterung<sup>3</sup>. Durch alle diese

MAN (7), TH. LINDFORS. — Schimmelpilze: A. JANKE u. H. HOLZER. — Hefen: R. L. STARKEY u. A. T. HENRICI. — Mykorrhizenzpilze: E. MELIN (2). — Mykobakterien: E. JAHN. — Cyanophyceen: F. ESMARCH. — Protozoen: E. J. RUSSEL (1), S. 161; M. NOWIKOFF, SANDON, D. W. CUTLER u. Mitarbeiter, D. FEHÉR u. L. VARGA, L. B. SEVERTZOVA. — Zahl der Bodentiere: H. M. MORRIS, ref. bei H. LUNDEGÄRDH (2), V. DOGEL. — Regenwürmer: KAHSNITZ, R. HEYMONS, FR. DOFLEIN, W. GLEISBERG. — Enchytraeiden: G. JEGEN. — Fliegenlarven: P. LINDNER. — Fauna der Waldstreu: J. v. PFETTEN.

<sup>1</sup> F. CZAPEK (2) S. 339 (Bakterien), S. 368 (Flechten), S. 521ff. (Wurzeln höherer Pflanzen). — F. MÜNTER.

<sup>2</sup> Atmung des Bodens und Wurzelatmung: s. S. 305. — Schwefelsäure: E. BLANCK (1), E. BLANCK u. GEILMANN, E. BLANCK, RIESER u. ZAPF. — Salpetersäurebildung durch Nitrifikation: J. S. BURD.

<sup>3</sup> E. RAMANN (1, 2), M. FLEISCHER, E. BLANCK (3), P. EHRENBERG (2), G. WIEGNER, F. CORNU.

Prozesse wird die Besiedlung nackten Gesteins ermöglicht und werden immer wieder neue Pflanzennährstoffe im Boden erschlossen, die, von den Pflanzenwurzeln aufgenommen, den Umlauf durch die Organismen nehmen.

Bei der Verwitterung der Gesteine in der Silicathülle unserer Erde und bei der sich ihr anschließenden Erosion durch die abtragenden Kräfte des Windes, des bewegten Wassers und Eises kommt es unerwarteterweise zu einer scharfen Scheidung der einzelnen Zersetzungsprodukte, die V. M. GOLDSCHMIDT (1) mit einer gigantischen quantitativen Analyse vergleicht. Zuerst scheidet sich die Kieselsäure ab (Sandsedimente), dann folgen die tonerdereichen, feiner dispersen, durch Salze fällbaren Produkte (Tonsedimente). Die bei der Verwitterung hydrolytisch abgespaltenen Basen gehen, an Kieselsäure, Schwefelsäure oder an die in der Kälte stärkere Kohlensäure gebunden, in Lösung und infolgedessen den Pflanzen zum großen Teil verloren. Von höchster Bedeutung für den Umlauf der Elemente innerhalb der Lebewesen ist daher ihre Festlegung im Boden, an der neben physikalischen und chemischen Kräften (Adsorption, Absorption) auch die Bodenmikroben beteiligt sind<sup>1</sup>. Die in der Tiefe versickernden Niederschläge entführen dauernd den Bodenschichten, in denen sich die Pflanzenwurzeln ausbreiten, Kolloide<sup>2</sup> sowie in Lösung befindliche Stoffe, darunter auch wichtige Pflanzennährstoffe. Es hängt von dem Maße ihres Ersatzes durch die obenerwähnten Lösungsvorgänge ab, ob nicht da oder dort dieser oder jener Nährstoff in das Minimum gerät und als Minimumfaktor die Menge der produzierten Pflanzenmasse und damit auch die Menge der auf diese angewiesenen heterotrophen Organismen — die Zahl der auf einem bestimmten Areal lebenden Menschen mit begriffen — bestimmt.

Die Lithosphäre mit ihren engen Wechselbeziehungen zwischen Boden und Wasser ist demnach als Lieferant löslicher Pflanzennährstoffe für die Entwicklung und den Bestand der Lebewelt unseres Planeten von der höchsten Bedeutung. Hydro- und Atmosphäre sorgen wiederum durch die in ihnen herrschenden Strömungen für eine gleichmäßigere Verteilung<sup>3</sup> der Stoffe und fördern ihren Umlauf auf der Erdoberfläche, wozu auch die Winzigkeit der Bausteine der Materie<sup>4</sup> beiträgt. Alle vom Boden nicht zurückgehaltenen Stoffe, organische und anorganische, gleichgültig ob in molekular-, kolloid- oder grobdisperser Verteilung, gelangen in die Wasserläufe und schließlich in das Meer<sup>5</sup>, wo sich die leichtlöslichen Salze im Laufe der Erdgeschichte zu ansehnlichen Konzentrationen angehäuft haben.

Von der auf Deutschland niederfallenden Regenmenge wird rund  $\frac{1}{3}$ , das sind 100000 Mill. m<sup>3</sup> als Flußwasser abgeführt. Mit dieser Wassermenge werden etwa 17 Mill. Sinkstoffe und die doppelte Menge an gelösten Stoffen, zusammen also ungefähr 50 Mill. Tonnen jährlich hinweggeführt. Der jährliche Abtrag pro Hektar beträgt 1100 kg fester Stoffe, die gleichmäßig und locker gebreitet freilich nur einer Gesteinsschicht von 0,1 mm ent-

<sup>1</sup> Literatur über Adsorption in der Ackererde bei W. KLEBERGER; P. EHRENBERG (2) S. 244; F. CZAPEK (1) S. 50, (3) S. 737; E. RAMANN u. A. SPENGLER, D. J. HISSINK, C. H. SPURWAY, L. CASALE, C. P. JONES, K. GEDROIZ. — Biologische Festlegung von Nährstoffen durch Bakterien: D. CHOUCIAK. — Der Gehalt des Bodens an Phosphorsäure und Kali ist in den feinsten Körnerfraktionen prozentuell am höchsten (S. GERICKE). Adsorption von Bakterien durch den Boden: DIANOWA u. WOROSCHLOWA, N. N. CHUDIAKOW.

<sup>2</sup> P. EHRENBERG (2) S. 172ff.

<sup>3</sup> Bewegung und Mischung im Meere: H. THORADE, O. BASCHIN. — Durchlüftung des Meeres: B. SCHULZ. — Umrührung der Atmosphäre: H. LUNDEGÄRDH (1), W. SCHMIDT (1, 2), P. LEHMANN.

<sup>4</sup> Anschauliche Darstellung der molekularen und atomaren Dimensionen durch F. W. ASTON.

<sup>5</sup> Über den Abtrag durch bewegtes Wasser und sein Ausmaß: A. PENCK (1), P. WAGNER, F. HIRSCHBERG, J. S. MCHARGUE u. A. M. PETER. — Goldgehalt des Flußwassers: F. HABER u. JAENICKE.



sprechen (P. WAGNER). Nach A. PENCK (1) brauchen die Flüsse der Erde zur Abtragung von 1 m Gestein aus ihrem Quellgebiet im Durchschnitt 12000 Jahre, so daß auch nach dieser Berechnung auf 1 Jahr nur etwa 0,08 mm entfallen. Die Zusammensetzung der durch die Flüsse verfrachteten Stoffe mag sehr wechseln (vgl. BUNTE), immerhin dürften im allgemeinen die anorganischen gelösten Stoffe und unter diesen wiederum der Kalk und die Kieselsäure vorherrschen, auch wenn man die folgenden Zahlen nur ihrer Größenordnung nach gelten läßt.

Nach den Untersuchungen von HARLACHER und ULLIK passierten das Elbeprofil an der sächsisch-böhmischen Grenze innerhalb eines Jahres folgende Mengen:

	1871/72 (HARLACHER) 6179 Millionen m <sup>3</sup> Wasser, darin		1876/77 (ULLIK) 9903,5 Millionen m <sup>3</sup> Wasser, darin	
	suspendiert Millionen kg	gelöst Millionen kg	suspendiert Millionen kg	gelöst Millionen kg
CaO . . . . .	2,98	137,40	5,92	266,08
MgO . . . . .	1,73	26,40	5,47	48,92
K <sub>2</sub> O . . . . .	24,34	30,18	16,69	36,56
Na <sub>2</sub> O . . . . .	5,46	47,57	7,10	69,63
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,27	45,42	—	120,55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	1,50	—	1,96	1,49
Cl . . . . .	—	15,36	—	83,34
Insgesamt:	547,14	622,68	776,31	—

Aus der Gesamtmenge des von der Elbe verfrachteten Kalis errechnet ULLIK bei Bezugnahme auf die Ackerfläche Böhmens einen Verlust von 22,2 kg K<sub>2</sub>O je Hektar und Jahr.

Nach TROST entführt die Maas ihrem 48000 km<sup>2</sup> großen Quellgebiet jährlich 22000 t organische Stoffe, 238000 t anorganische Schwebstoffe und 1082000 t anorganische gelöste Stoffe; davon sind 614000 t kohlenaurer Kalk, 200000 t Gips, 190000 t Silikate und 166000 t Chloride (J. KÖNIG [3]). Nach PRIEHAÜSSER entführt der Fluß Regen dem bayrischen Wald jährlich 20000 t Kali, 33500 t Natron, 64500 t Kalk und 75000 t Kieselsäure. M. GERLACH errechnet auf Grund zwölfjähriger Lysimeterversuche des Kaiser-Wilhelm-Institutes in Bromberg folgende Verluste ungedüngter Böden je Hektar und Jahr:

N . . . . .	20,6— 274,7 kg	MgO . . . . .	19,5— 382,2 kg
K <sub>2</sub> O . . . . .	15,3— 40,6 „	Cl . . . . .	12,3— 67,0 „
CaO . . . . .	136,8—1430,3 „	SO <sub>3</sub> . . . . .	146,7—1683,9 „

Von allen Pflanzennährstoffen wird die Phosphorsäure am schwersten ausgewaschen (vgl. jedoch S. 318). Bodenart, Bearbeitung, Düngung, besonders Kalkung (W. M. HIGBY) beeinflussen die Menge und Zusammensetzung der Sickerwässer. Ein mit Pflanzen bestandener Boden läßt weniger Nährstoffe zu Verlust gehen, als ein un bebauter (J. HANAMANN).

Im Meer, aber auch schon auf dem Wege dahin, dient ein Teil der verfrachteten Substanzen, entweder direkt oder erst nach Zersetzung oder Umsetzung, an der wiederum Organismen sich beteiligen, der Ernährung von Wasserpflanzen und Wassertieren. Es vollzieht sich also im Wasser ein ähnlicher Kreislauf zwischen belebter und unbelebter Natur, wie auf dem Festlande<sup>1</sup>. Auf der lebhaften Zersetzung der organischen Stoffe im Wasser beruht die Selbstreinigung der Oberflächenwasser, der ein Komplex der verschiedenartigsten Faktoren zugrunde liegt<sup>2</sup>.

Der Stoffhaushalt der Gewässer und Ozeane birgt eine ganze Fülle ungelöster Probleme<sup>3</sup>. Einmal fehlt es noch an räumlich und zeitlich entsprechend ausgedehnten quantitativen Bestimmungen der an dem Umlauf beteiligten Stoffe, dann ist aber auch die Ernährungsweise der verschiedenen Wasserbewohner vielfach noch ungeklärt oder umstritten<sup>4</sup>. Neue Gesichtspunkte, wie die Proportionalität zwischen Stoffwechselintensität und der wirksamen Oberfläche des Organismus, die Bedeu-

<sup>1</sup> Die See als Lebensinheit: A. THIENEMANN (3, 1), W. NIENBURG.

<sup>2</sup> F. LAFAR, S. 370; R. KOLKOWITZ. — Protozoen und Selbstreinigung: GEMÜND. — Bakterien des Meeres: W. BENECKE (1), S. 597ff.; J. KOEFNEK; B. FÖYN u. H. H. GRAN. — Bestimmung der organischen Substanz im Wasser: Z. CZENSNY.

<sup>3</sup> L. MÖLLER, A. DEFANT, E. HENTSCHEL.

<sup>4</sup> A. THIENEMANN (2), A. GUNNAR, L. L. ROSSOLIMO. — Seetypen: E. NAUMANN (1), FR. LENZ.

tung der gelösten organischen Stoffe für die Ernährung der Wassertiere angesichts der als unzureichend angesehenen Mengen an geformter Nahrung (Algen) für die Planktontiere des Meeres, hat A. PÜTTER (4, 2, 1)<sup>1</sup> in diese Verhältnisse hineingetragen. Auch der wiederholt zur Deckung dieses angenommenen Defizites herangezogene organische Detritus der Gewässer scheint, zumal in unabhängigen Lebensbezirken, zur Befriedigung des Nahrungsbedürfnisses der Konsumenten nicht auszureichen (H. LOHMANN, E. NAUMANN [4]). Andere Probleme des Stoffwechsels im Meere, wie der Organismenreichtum der kälteren nordischen Meere gegenüber den wärmeren, die Periodizität in der Entwicklung des Planktons, stehen vielleicht in Beziehung zu der verfügbaren Menge an Nährstoffen, von denen der eine oder der andere in ein relatives Minimum geraten könnte<sup>2</sup>. Die Wassertiefe, bis zu der das Sonnenlicht eindringt, und die Änderung seiner spektralen Zusammensetzung mit der Wassertiefe sind für die Photosynthese der autotrophen Pflanzen und damit für das gesamte Leben im Wasser von Wichtigkeit<sup>3</sup>. Nach A. THIENEMANN (2) bestimmt das Verhältnis von Seevolumen zu Seeoberfläche, ob ein Binnensee oligotroph oder eutroph ist. Die Bildung organischer Substanz durch die grüne Pflanze hängt von der Größe der belichteten Seeoberfläche, ihre Zerstörung durch bakterielle Tätigkeit von der Größe des Wasservolumens ab.

Mit welchem Betrage der Stoffwechsel des Meeres an dem gesamten Stoffumlauf auf unserer Erde sich beteiligt, ist nicht abzusehen. Doch mag sein Anteil ein großer sein, da rund fünf Achtel der Erdoberfläche<sup>4</sup> von Meeren bedeckt sind. Der Zusammenhang der Meere ist für das Leben in ihnen bedeutungsvoll, wie die Vernichtung ihrer Bewohner in vom freien Ozean abgeschnittenen und daher der Aussalzung unterliegenden Buchten beweist. Auch auf die Bedeutung der Wärmespeicherung in den Gewässern für die Pflanzen und auf die Rolle des Meeres als ungeheurer Kohlendioxid-speicher und -regulator sei hier hingewiesen (G. RITTER, H. HEIL).

In noch stärkerem Maße als das Meer sorgt die Lufthülle unserer Erde mit ihren durch die ungleichmäßige Erwärmung der Erdoberfläche hervorgerufenen atmosphärischen Kreisströmungen für eine rasche Verteilung der aus dem Boden und dem Wasser aufgenommenen Gase. Mit Boden vermengt, im Wasser gelöst, beteiligen sich die Luftgase an den Umsetzungen und den Wanderungen der Stoffe in diesen beiden Medien. Die Bodenluft zeichnet sich durch einen höheren Gehalt an Kohlensäure und einen geringeren an Sauerstoff gegenüber der Atmosphäre aus<sup>5</sup>. Die Lösungstension des hydrolytisch aus Bicarbonaten und Carbonaten im Wasser abgespaltenen Kohlendioxyds entspricht ungefähr der Tension dieses Gases in der Luft<sup>6</sup>, im Wasser ist aber im Verhältnis

<sup>1</sup> J. KRÍŽENECKÝ u. Mitarbeiter; jedoch FR. BOCK, F. W. BONNET. Siehe auch K. LANTZSCH (1), W. NIENBURG, R. SPÄRCK, K. M. STRØM.

<sup>2</sup> K. BRANDT, J. REINKE, A. NATHANSOHN, H. FISCHER, A. WILLER. — Phosphorgehalt des Seewassers und Phytoplankton: W. R. G. ATKINS. — Nitrat im Seewasser: H. W. HARVEY, E. SCHREIBER. — Eisen als Faktor für die Verbreitung niederer Wasserpflanzen: E. E. USPENSKY.

<sup>3</sup> Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 541. — Lichtverhältnisse und Algenbesiedlung im Bodensee: E. OBERDORFER. — Lichtklima im Wasser: F. RUTTNER (1), R. MAUCHA. — In dunkelgefärbten Mooren können z. B. die lichtbedürftigen Dinoflagellaten nicht leben (K. HÖLL).

<sup>4</sup> Nach KRÜMMEL entfallen von der 510 Millionen km<sup>2</sup> großen Erdoberfläche 361 Millionen auf die Meere, der Rest auf die Kontinente.

<sup>5</sup> Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 514; (3) S. 8 u. 10. E. HASELHOFF u. LIEHR. H. LUNDEGÅRDH (1), S. 164 ff., A. G. DOJARENKO (1, 2).

<sup>6</sup> A. NATHANSON (2). — Über den insbesondere von der Temperatur abhängigen respiratorischen Wert des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs: F. RUTTNER (2). — Die täglichen Änderungen des Gehaltes von Flußwasser an Gasen (besonders Sauerstoff) bearbeiteten

zum Stickstoff mehr Sauerstoff gelöst als der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft entspricht. Die Beteiligung des Argons der Luft am Kreislauf der Stoffe durch die Pflanzen und Tiere ist erst unzureichend bekannt (TH. SCHLOESING; A. PICTET und Mitarbeiter). Ähnlich wie das Wasser besorgt auch die Luft den Transport und die Verbreitung der verschiedensten Keime<sup>1</sup>. Als Stätte der Kondensation des Wasserdampfes und der elektrischen Entladungen und als Vehikel für die aus der bei Sturm und Brandung zerstäubenden See entführten salzhaltigen Wassertröpfchen kommt der Lufthülle der Erde noch eine besondere Bedeutung für den Stoffkreislauf zu, und die Niederschläge vermitteln dann die Rückkehr des Wassers und der darin gelösten oder sich lösenden Stoffe zur Erde (ARTIS). Durch das Verhältnis der Niederschläge zur Wasserverdunstung werden die die Bodenbildung und damit das Pflanzenleben bestimmenden Klimatypen gekennzeichnet<sup>2</sup>.

Das Extinktions- und Absorptionsvermögen der Luftgase, des Wasserdampfes und Dunstes für die Sonnenstrahlen ist gleichfalls für das Leben auf der Erde belangvoll<sup>3</sup>. Wasserdampf setzt den Rotanteil im Sonnenlicht herab, während Rauch und Dunst die Gesamtstrahlung einschließlich des Ultravioletts gleichmäßig zu schwächen scheint (K. BÜTTNER und E. SUTTER). Die qualitative Änderung der Sonnenstrahlung bei ihrem Durchgang durch die Atmosphäre, die Verwertbarkeit des durchgelassenen Anteils in der Photosynthese und seine Sichtbarkeit sei an Hand folgender Zusammenstellung (A. URSPRUNG) veranschaulicht:

Die gesamte calorische Strahlung erstreckt sich von	100—60000 $\mu\mu$ = ca. 9 Oktaven
Die auf die Erdoberfläche fallende Sonnenstrahlung (ohne das schwache längerwellige Infrarot) . . .	ca. 300— 5000 $\mu\mu$ = ca. 4 „
Sichtbar ist der Bezirk . . . . .	400— 760 $\mu\mu$ = ca. 1 „
Stärkebildung wurde beobachtet zwischen . . . . .	ca. 330— 760 $\mu\mu$ = ca. 1 <sup>1</sup> / <sub>6</sub> „

Die durch ihren Gehalt an Wassertröpfchen und Staubeilchen als trübes Medium wirkende Atmosphäre zeigt die Eigenschaft der Opalescenz infolge selektiver Absorption. Die grüne Pflanzenfärbung wird als Anpassung an die dadurch bedingte Vorherrschaft der langwelligen Lichtstrahlen bei tiefem Sonnenstande gedeutet (R. E. LIESEGANG, E. STAHL). Die den Pflanzen verschiedener Breiten während der Vegetationszeit zur Verfügung stehende Strahlung soll nach Intensität und spektraler Zusammensetzung sich nicht sehr unterscheiden, so daß nach L. A. IVANOFF mehr die Wärme als das Licht für die Verteilung der Pflanzen auf der Erde maßgebend ist<sup>4</sup>.

Angesichts der Größe der auf der Erde sich abspielenden Kreisprozesse erscheint der Einfluß, den der Mensch auf sie auszuüben vermag, zwar gering, für die Entwicklung der Menschheit aber ist diese Einflußnahme von der größten

R. W. BUTCHER u. Mitarbeiter. — Verschiedener Sauerstoffbedarf der Pflanzenwurzeln: B. E. LIVINGSTON.

<sup>1</sup> W. BENECKE (1), S. 537. — Protozoen in Luft und Regenwasser: B. M. PUSCHKAREW. — Aeroplankton: H. MOLISCH (3), FR. PICHLER. — Schwebewerte von Pilzsporen: R. FALCK (2). — Mechanik kleinster Tröpfchen: C. v. ANGERER. — Flug bei Pflanzen: P. METZNER.

<sup>2</sup> Aride und humide Klimate: A. PENCK (2). — Regenfaktor: R. LANG. — N.-S.-Quotient: A. MEYER. — Hierzu R. ALBERT.

<sup>3</sup> Sv. ARRENIUS (2) sprach der Luftkohensäure eine bedeutungsvolle Rolle für die Wärmeverhältnisse auf unserer Erde zu. — Über die Schirmwirkung des Ozons in den obersten Luftschichten gegen die ultraviolette Strahlung: R. DIETZLUS, S. LAMBERT, J. BARTELS, R. LADENBURG, H. PINCAS. — Ferner: O. D. CHWOLSON (2), A. DEFANT u. E. OBST, C. DORNO, O. HOELPER, K. RICHTER.

<sup>4</sup> Verschiedene Lichtansprüche der Kulturpflanzen: H. L. SHIRLEY. — Anpassung der Pflanzen an die Tageslänge verschiedener Breiten: V. LUBIMENKO und SZEGLOVA.

Wichtigkeit geworden. Ursprünglich auf dieselbe Kost wie das Tier angewiesen, stieg der Mensch allmählich von der Stufe des Sammlers zu den höheren Stufen des Landbaues empor. Aus der großen Zahl von Pflanzen, die ihm vor jedem Anbau zur Nahrung dienten (A. MAURIZIO<sup>1</sup>), griff er mit fortschreitender Kultur verhältnismäßig wenige heraus, die fortan die Grundlage seiner Wirtschaft bilden, während die von ihm gehaltenen Nutztiere<sup>2</sup> für den Umlauf der Stoffe und Energien in seiner Wirtschaft sorgen. Durch verschiedene, aus reiner Empirie hervorgegangene Maßnahmen (Züchtung, Düngung, Brache, Fruchtfolge, Bewässerung, Entwässerung und Bearbeitung des Bodens) vermochte er die Produktion seiner Kulturpflanzen zu heben und lernte so die zentrale Stellung der autotrophen Pflanze immer besser für sich ausnützen. Die ariden Klimate waren dabei zufolge der natürlichen Fruchtbarkeit ihrer Böden für die kulturelle Entwicklung der Menschheit von vornherein im Vorteil gegenüber den humiden (J. G. LIPMAN [3]). Aber erst mit dem Aufschwung der Wissenschaft und Technik war eine richtige Intensivierung der Landwirtschaft möglich, besonders durch den Abbau und die Verfrachtung pflanzlicher Nährstoffe über weite Strecken, durch Veredlung (Löslichmachung, Konzentrierung) ihrer Rohstoffe, durch richtige Stalldüngerpflege, durch Gründüngung und die technische Eroberung des Luftstickstoffs<sup>3</sup>, durch Hochzüchtung der Kulturpflanzen und Nutztiere. Die Schaffung von Monokulturen, reinen Beständen einer Kulturpflanze, auf großen Kulturflächen und die Eroberung immer weiterer Gebiete für bestimmte Kulturpflanzen und Nutztiere, die Verschleppung von Unkräutern und Pflanzenschädlingen in die neuen Gebiete bedeuten oft tiefe Eingriffe des Menschen in das zwischen Pflanzen und Tieren dort herrschende biologische Gleichgewicht der ursprünglichen Biocönose, deren Folgen wiederum Gegenmaßnahmen des Menschen (Unkraut-, Schädlingsbekämpfung u. a.) verlangen können. Dazu kommt der Transport gewisser lebenswichtiger Stoffe (z. B. Kochsalz, Chinin) aus den Ursprungsländern nach jenen Siedlungsstätten, die diese Stoffe nicht erzeugen, die Förderung und Verfrachtung der die Lebensführung erleichternden Kulturmetalle<sup>4</sup>. All dies und nicht zuletzt die energetische Ausnutzung der Kohle und der Wasserkräfte sind Eingriffe des Menschen in den Kreislauf der Stoffe auf Erden, die ihm seine gewaltige Vermehrung ermöglicht haben und ermöglichen. Der heutigen Zahl von Menschen entspricht die Größe der Anbau- und Ernteflächen, die Höhe des Viehbestandes, die Welterzeugung und der Weltverbrauch an Düngemitteln<sup>5</sup>. Ungeheuer ist noch der Weltvorrat an diesen Pflanzennährstoffen (A. CURTIS). Wie lange das bisherige Tempo der Vermehrung des Menschen auf der Erde fortgehen kann, entzieht sich der Schätzung. Bei gleicher Vermehrungsgeschwindigkeit der Bevölkerung wie im 19. Jahrhundert dürfte nach Berechnungen A. PENCKS (3, 4) in 200—300 Jahren die Produktion der gemäßigten Zone unserer Erde für die Ernährung nicht mehr ausreichen. Es werden dann tropische Länder mehr als bisher zur Produktion herangezogen werden müssen.

<sup>1</sup> M. RUBNER (1). — Zur Geschichte des europäischen Ackerbaues und die Landbaugebiete der Erde: E. WERTH. — Herkunftszentren der Kulturpflanzen: VAVILOV.

<sup>2</sup> H. P. ARMSBY und C. R. MOULTON.

<sup>3</sup> B. WALSER, M. VON WRANGEL (3). — Gesamtweltproduktion an gebundenem Stickstoff: B. F. HALVORSEN.

<sup>4</sup> Die Weltversorgung mit Erzen und Nichterzen: M. MEISNER. Die relative Seltenheit der Kulturmetalle beruht darauf, daß diese Elemente bei der Abkühlung des flüssigen Erdballes gemäß den metallurgischen Verteilungsgesetzen nur in sehr geringer Menge in die Silikatschmelze, die „Schlacke“, eingetreten sind, auf der die Menschen wohnen (V. M. GOLDSCHMIDT [1]).

<sup>5</sup> Weltwirtschaft mit den wichtigsten Pflanzennährstoffen: F. W. DAFERT. — Kunstdünger und Zukunft der Menschheit: P. KRISCHE. — Statistische Angaben über Düngung und Ernteerträge im Deutschen Reich: O. LEMMERMANN (2).

Daß die weitere Zunahme der Bevölkerung der Erde bei ihrer Abhängigkeit von der grünen Pflanze früher oder später eine Grenze finden muß, liegt auf der Hand<sup>1</sup>. Bei voller Ausnutzung der kulturfähigen Flächen könnte die Erde nach Schätzungen A. PENCKS 8 Milliarden Menschen ernähren (vgl. auch R. HENNIG).

Die Frage, welche Grundstoffe auf ihrem Kreislaufe in die Organismenwelt eintreten, deckt sich mit der Frage nach der elementaren Zusammensetzung ihrer Körper und ihrer Nahrung. Die Scheidung der in den Organismen gefundenen Elemente in unentbehrliche und daher unersetzbare, zwar nützliche, aber entbehrliche und in zufällig vorhandene, bedeutungslose, ist nur dort möglich, wo eine konstitutive Beteiligung des fraglichen Elementes am Aufbau von Körperstoffen oder seine sonstige Rolle im Stoffwechseltriebe feststeht, ferner mit Sicherheit dort, wo seine alleinige Ausschaltung aus der Nahrung das Wachstum und Gedeihen des Organismus unterbindet. In anderen Fällen ist man meist nur auf mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit ausgestattete Schlüsse angewiesen. Als letztes bleibt dann noch die Frage, warum die Natur beim Aufbau der Lebewesen auf bestimmte Elemente gegriffen und andere verworfen hat.

Die höheren Pflanzen benötigen unbedingt Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen, und zwar in bestimmter Form. In den Pflanzenaschen finden sich aber ungleich mehr Elemente, fast allgemein und oft reichlich: Silicium, Chlor und Natrium; häufig, aber in geringen Mengen: Mangan, Aluminium, Jod und Fluor; gelegentlich und spärlich: Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Titan, Bor, Brom, Lithium, Rubidium, Barium, Strontium, Chrom, Zink, Kobalt, Nickel, Zinn, Silber, Quecksilber, Blei, Thallium und Kupfer<sup>2</sup>. EU. CORNEC konnte spektroskopisch in der Asche von Meerespflanzen Ag, As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn nachweisen, nicht aber die sonst im Meerwasser enthaltenen Elemente Bi, Sn, Ga, Mo und Au, während Sb, Ge, Be, Ti, Wo und Va auch nicht im Meerwasser festzustellen waren. Einzelne der angeführten Elemente beanspruchen besonderes Interesse<sup>3</sup>, ohne daß in jedem Falle die Möglichkeit vorliegt, bestimmt und allgemein über ihre Bedeutung sich auszusprechen. Die Tiere nehmen mit ihrer letzten Endes den Pflanzen entstammenden Nahrung alle darin enthaltenen Grundstoffe auf und finden damit ihr Auskommen. Die Pflanzenfresser sind außerdem an eine gesonderte Aufnahme von Natriumchlorid angewiesen, gelegentlich bedarf es auch eines Zuschusses an Calcium oder Phosphorsäure. Im allgemeinen dürften also die für die Pflanzen lebenswichtigen Elemente auch für das Tier von gleicher Bedeutung sein<sup>4</sup>, doch stößt die strikte Entscheidung im einzelnen auf große Schwierigkeiten und eine Verallgemeinerung des Nährstoffbedarfes innerhalb der Tiere ist wohl ebenso wie bei Pflanzen weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht nach den bereits vorliegenden Erfahrungen zulässig<sup>5</sup>. Auffällig ist die Beteiligung gewisser Aschenstoffe am Aufbau von Farbstoffen, Eisen im Hämoglobin und Atmungsferment, Kupfer im Hämocyanin der Crustaceen und Mollusken, als Gegenstück dazu das Magnesium im Chlorophyll, oder die Verwendung des Calciums, der Kiesel- und Phosphorsäure im Pflanzen- und Tierreiche am Auf-

<sup>1</sup> M. RUBNER (3), E. M. EAST, K. VON MEYENBURG.

<sup>2</sup> AD. MAYER (1), S. 265; O. VON LINSTOW. — Siehe den vorangegangenen Abschnitt des Handbuchs: Anorganische Bestandteile.

<sup>3</sup> F. CZAPEK (2) S. 431 ff, 484 ff.

<sup>4</sup> E. ABDERHALDEN (3) S. 10 ff., C. HERBST, O. v. FÜRTH, E. B. FORBES, W. LINTZEL.

<sup>5</sup> Z. B. das verschiedene Verhalten der Pflanzen zum Bor: W. E. BRENCHELY u. K. WARINGTON. — Nach H. BORTELS hat für *Aspergillus* und *Bac. prodigiosus* nicht nur Fe, sondern auch Zn evtl. Cu als lebensnotwendig zu gelten.

bau von Stützsubstanzen, was große Zusammenhänge und spezielle Funktionen vermuten läßt<sup>1</sup>.

Die Erforschung des reaktionellen Verhaltens der nächsten Verwandten des Kohlenstoffes läßt erkennen, warum diesem Elemente eine so überragende Bedeutung am Aufbau der Organismen zukommt.

„Was in den drei Nachbarn des Kohlenstoffes, dem Silicium, Bor und Stickstoff, an vereinzelt chemischen Fähigkeiten steckt, vereinigt sich im Kohlenstoff zu höchster Vollendung und Harmonie. Beim Bor und Silicium überwiegt die Sauerstoffaffinität, beim Stickstoff die Wasserstoffaffinität. Beim Kohlenstoff sind Wasserstoff- und Sauerstoffaffinität etwa gleich. Seine Fähigkeit, Wasserstoff und Sauerstoff nebeneinander in wechselnden Verhältnissen und Formen zu binden, ist von der höchsten Bedeutung für die organische Welt. Mit dem Stickstoff teilt der Kohlenstoff die Flüchtigkeit der natürlichen einfachen Verbindungen. Wie beim Stickstoff das Ammoniak, so ist beim Kohlenstoff das Kohlendioxyd die Ursache eines dauernden chemischen Kreislaufes. Nach seinen Irrfahrten im Pflanzen-, Tier- und Menschenkörper erscheint der Kohlenstoff immer wieder als Kohlendioxyd und dringt in dieser flüchtigen Gestalt überallhin, wo neue chemische Abenteuer seiner warten. Bor und Kohlenstoff gleichen sich in der Fähigkeit, die eigenen Atome in großer Zahl zu beständigen Molekülgebilden, zu „Ketten“, „Ringen“ usw. aneinanderzureihen. Wie das Silicium besitzt der Kohlenstoff die Kunst, kleine Moleküle zu nichtflüchtigen größeren zu polymerisieren (Formaldehyd → Zucker, Stärke, Cellulose und dergleichen). Diese harmonische Vereinigung vieler sonst nur getrennt auftretender chemischer Fähigkeiten findet sich bloß an der einen, eben vom Kohlenstoff besetzten Stelle des periodischen Systems<sup>2</sup>.“

Die am Aufbau der Tiere und Pflanzen sich beteiligenden Elemente besitzen fast durchweg ein niedriges Atomgewicht<sup>3</sup>. Aus der durchschnittlichen Zusammensetzung der Silicathülle (Eruptivgesteine) unserer Erde<sup>4</sup>:

A. Hauptbestandteile:	B. Nebenbestandteile:
SiO <sub>2</sub> . . . . . 59,09 %	0,01—0,1 % Mn, F, Cl, S, Ba, Cr, Zr, C, V, Ni, Sr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 15,35 %	0,001—0,01 % Li, Cu, Ce, Co, B, Be
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO . . . . . 6,88 %	0,0001—0,001 % Th, U, Zn, Pb, As
MgO . . . . . 3,49 %	0,00001—0,0001 % Cd, Sn, Hg, Sb, Mo
CaO . . . . . 5,08 %	0,000001—0,00001 % Ag, Bi
Na <sub>2</sub> O . . . . . 3,84 %	0,0000001—0,000001 % Au
K <sub>2</sub> O . . . . . 3,13 %	0,0000000001—0,000000001 % Ra
H <sub>2</sub> O . . . . . 1,14 %	
TiO <sub>2</sub> . . . . . 1,05 %	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . . 0,30 %	
Summe: 99,35 %	

ergibt sich auch, daß die biogenen Elemente zu den verbreitetsten Grundstoffen zählen, die die feste Erdrinde zusammensetzen. Nur die für jeden Organismus unentbehrliche Phosphorsäure ist ein verhältnismäßig seltener Bestandteil, und V. M. GOLDSCHMIDT (3) bezeichnet es geradezu als einen Mißgriff der lebensformenden Natur, auf einen so spärlich verfügbaren Baustoff gegriffen zu haben. Allerdings stehen die Landpflanzen, die mit ihren Wurzeln nur wenige Meter tief in die Erdrinde eindringen, in dieser durch Verwitterung veränderten Schicht anderen Häufigkeiten der chemischen Elemente gegenüber, als sie die

<sup>1</sup> Hämocyanin: G. QUAGLIARIELLO. — Eisen als Katalysator der Atmung: O. WARBURG, W. RUHLAND. — Calcium und Kieselsäure bei Pflanzen: F. CZAPEK (2), S. 449, A. FREY-WYSSLING. — Zur Geochemie des Lebens: E. HERLINGER.

<sup>2</sup> Etwas abgeändertes Zitat aus A. STOCK.

<sup>3</sup> F. SESTINI, AD. MAYER (1), S. 301, G. LINCK (2), J. W. D. HACKH, TH. PFEIFFER u. Mitarbeiter, K. PIRSCHLE (3).

<sup>4</sup> Nach H. S. WASHINGTON: Zit. bei V. M. GOLDSCHMIDT (1). — V. M. GOLDSCHMIDT (2), J. H. VOGT. — CLARKE und WASHINGTON bestimmten die Häufigkeit der chemischen Elemente aus mehreren tausend Analysen von Eruptivgesteinen unter Bezugnahme auf die oberste etwa 16 km starke Erdschicht, die zu 95 % aus Eruptivgesteinen und nur zu 5 % aus Sedimenten besteht. Umgerechnet wurden diese Zahlen von BEHREND u. BERG und die Häufigkeit einiger Elemente von NODDACK korrigiert.

obige Tabelle wiedergibt. Dazu kommt noch, daß der größte Teil der Mineralbestandteile des Bodens infolge seiner Unlöslichkeit für die Aufnahme durch die Pflanzenwurzel ausscheidet. Die Feststellung der Häufigkeitsverteilung der Elemente in Bodenlösungen steht noch aus.

Wie der Kreislauf der Stoffe in früheren Erdepochen gestaltet gewesen sein mag, darüber lassen sich einige Anhaltspunkte aus dem Studium der vulkanischen Exhalationen (A. BRUN, A. RITTMANN) und dem chemischen Verhalten gewisser Stoffe bei hohem Druck und hoher Temperatur gewinnen. Wie sich der Stoffwechsel des ersten auf unserer Erde entstandenen Lebens in den großen Stoffumlauf auf unserem Planeten einfügte, darüber können nur Vermutungen bestehen, die sich aus der Kenntnis der heutigen Lebensformen ergeben. Die Auffindung methanverarbeitender und verschiedener kohlenstoffautotropher Bakterien läßt jedenfalls die Annahme chlorophyllführender Pflanzen als Vorbedingung der Entstehung des Lebens nicht notwendig erscheinen. Für die Versorgung der ersten Lebewesen mit Stickstoff gibt es verschiedene Denkmöglichkeiten, die Niederschlagung des Ammoniumchlorids magmatischer Herkunft auf der sich abkühlenden Erdoberfläche und seine Auflösung in dem sich kondensierenden Wasser, die Entstehung von Salpetersäure durch elektrische Entladungen in der Atmosphäre, endlich das Auftreten stickstoffgasbindender Lebewesen. Eine Notwendigkeit, den genannten, zur Reduktion der Kohlensäure, Stickstoffierung und -entbindung befähigten Mikrobenspezialisten von heute eine stammesgeschichtliche Primitivität<sup>1</sup> zuzuschreiben, scheint nicht vorzuliegen.

## II. Der Kreislauf des Wassers.

Die Entstehung und Bildung des Wassers auf unserer Erde war an bestimmte Abkühlungstemperaturen des Planeten gebunden (G. LINCK [1]). Mit seiner Niederschlagung setzte auch der mechanische und chemische Kreislauf des Wassers mit den von ihm abhängigen Umlaufsystemen ein, zu denen sich später auch der Wasserstrom durch die Welt der Organismen gesellte. So entstand allmählich das Bild des gegenwärtigen Wasserumlaufes, der trotz der ungeheueren Wasservorräte der Ozeane ein Ende finden dürfte durch die fortdauernde chemische Bindung des Wassers an die wasserfreien Silicate der Erdrinde.

Der mit dem Kreislaufe des Blutes im tierischen Körper vergleichbare mechanische Kreislauf des Wassers ist das Werk der Sonnenenergie. Etwa 25% der gesamten, unserer Erde zukommenden Einstrahlung werden zur Verdunstung des Wassers verwendet, dessen jährlicher Betrag für Festland und Meer zusammen auf  $587 \cdot 10^3 \text{ km}^3$  geschätzt wird. Die im Wasserdampf gebundene Energie wird bei seiner Kondensation in der Atmosphäre wieder als Wärme frei und beteiligt sich nach H. SCHROEDER (3) mit etwa 23% der an der Atmosphärenengrenze auftretenden Gesamtstrahlung an der Erwärmung der Lufthülle, während 7% auf die Erwärmung durch Zuleitung von der Erdoberfläche und 20% auf die direkte Absorption der Sonnenstrahlung entfallen. Die Mitwirkung der transpirierenden Landpflanzen an der gesamten Wasserverdunstung der Erdoberfläche kann schon aus dem Grunde nicht groß sein, weil den Pflanzen nur ein kleiner Teil des zur Erde zurückkehrenden Wassers zur Verfügung steht<sup>2</sup>. Denn von der gesamten Niederschlagsmenge der Erde, deren Oberfläche zu etwa 70% von Meeren be-

<sup>1</sup> E. FISCHER (2). — Über Phylogenie der Atmung und des Blattgrüns; E. FISCHER (1).

<sup>2</sup> Noch kleiner gestaltet sich der Anteil der Tierwelt an dem Emporhub des Wassers aus dem Boden in die Atmosphäre, weil die Tiere den Pflanzen zahlenmäßig bedeutend nachstehen und einen großen Teil des aufgenommenen Wassers wieder in flüssiger Form ausscheiden.

deckt wird, können nur etwa drei Achtel dem Festlande zukommen, von denen aber wieder ein großer Teil sofort wieder verdunstet oder oberflächlich abfließt<sup>1</sup>; in den mitteleuropäischen Niederungen dringen im Sommer nur etwa 16—26% in den Boden ein, von denen wiederum nur ein Teil den Pflanzen selbst zugute kommt<sup>2</sup>. Unter der Annahme, daß ein Viertel der jährlichen für das Festland auf  $112 \cdot 10^3 \text{ km}^3$  geschätzten Niederschläge von den Pflanzen aufgenommen wird, ergäbe sich als absolute jährliche Transpirationsgröße der Landpflanzen  $28 \cdot 10^3 \text{ km}^3$  wofür  $0,016 \cdot 10^{21} \text{ Cal.}$  oder  $\frac{1}{20} - \frac{1}{40}$  der gesamten, zur Wasserverdunstung verbrauchten Energie benötigt würden (H. SCHROEDER [3]). Die Wasserverdunstung einer bewachsenen Landfläche ist gegenüber der einer vegetationslosen, infolge der Vergrößerung der Wasseraufnehmenden und -abgebenden Oberfläche durch die Wurzel- und Blattentwicklung gesteigert<sup>3</sup>, während der Boden selbst durch die Schirmwirkung der Pflanzendecke weniger Wasser verliert (F. CHODAT). Die Bilanz des Wasserverbrauches der Pflanzen gestaltet sich je nach Klima, Boden, Pflanzenmenge und Pflanzenart verschieden. Die Pflanze nützt für die Wasserbewegung durch ihren Körper das zwischen dem mehr oder weniger wassergesättigten Boden und der Atmosphäre mit ihrem hohen Dampfdruckdefizit bestehende Potentialgefälle aus, indem sie dem Wasser günstige Durchgangsverhältnisse schafft, ohne selbst Energie für seinen Emporhub herzugeben (H. GRADMANN). Die Aufnahme von Wasser aus der Luft spielt nur bei gewissen Pflanzengruppen (Flechten, Moosen, Epiphyten) eine Rolle.

Hinsichtlich der Transpirationsgröße und daher auch des Wasserbedarfes und der -ökonomie, mit der das aufgenommene oder im Organismus gebildete Wasser ausgenutzt wird, herrschen zwischen den verschiedenen Pflanzenarten und -gruppen die größten Unterschiede<sup>4</sup>. Ähnliches gilt für das Tierreich<sup>5</sup>.

Ein Leben ohne Wasser ist unvorstellbar. Alle Organismen und Organe weisen einen meist hohen Wassergehalt auf<sup>6</sup>. Die Grenzen seiner zulässigen Änderung scheinen mit zunehmender Entwicklung der Organismen enger gezogen zu sein, während niedrigere Pflanzen und Tiere sehr häufig eine auffallende Resistenz gegen Austrocknung besitzen. Doch lassen auch die höheren Pflanzen verschiedene Typen ihrer Wasserökologie erkennen, die sich in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Erhöhung der Zellsaftkonzentration unterscheiden (H. WALTER). Der Wassergehalt des Organismus erfährt mit fortschreitendem Wachstum infolge der Ausbildung wasserärmerer Gewebe (Holz, Knochen) oft eine Abnahme.

Das Wasser wird mit Recht als die Mutter des Stoffwechsels bezeichnet, seine Bedeutung als Baustoff der Organismen ergibt sich schon aus der Tatsache, daß

<sup>1</sup> Denkt man sich den Kreislauf des Wassers stationär, so ist die auf das Festland fallende Niederschlagsmenge größer, jene auf dem Meere kleiner als die Verdunstung, und zwar um jene Wassermengen, welche durch die ober- und unterirdischen Flüsse dem Meere zugeführt werden. Über die Schätzung dieser als Betriebskapital im Wasserhaushalt der Erde anzusprechenden Wassermengen s. W. HALBFASS.

<sup>2</sup> Verwertung des Regenwassers durch die Pflanzen: N. TULAIKOV und A. KOZHEVNIKOV.

<sup>3</sup> Wasserhaushalt des Bodens: E. A. MITSCHERLICH (1), S. 161. — Zusammenhang zwischen Wasserdurchlässigkeit und Fruchtbarkeit des Bodens: A. G. DOJARENKO (1).

<sup>4</sup> E. WOLLNY (2), H. LUNDEGÅRDH (2). Bei BURGERSTEIN auch die Schätzungen des Wasserverbrauches ganzer Wiesen, Felder, Wälder. — Regelung der Wasserökonomie: W. NEGER, O. STOCKER, H. HEIL. — Abhängigkeit der Pflanzenverteilung von Wasser und Wärme: BERKER. — Relativer Wasserbedarf der Kulturpflanzen: C. VON SELHORST, H. L. SHANTZ u. L. N. PIEMEISEL. — Wasserbedarf verschiedener Haferzüchtungen: I. HILDEBRANDT.

<sup>5</sup> Beispiel besonderer Wasserökonomie — die Raupe der Kleidermotte: E. TITSCHAK, — der Mehlwurm: FR. N. SCHULZ.

<sup>6</sup> Viele Angaben bei J. KÖNIG (2). — Zusammenstellung bei AD. MAYER (1), S. 360, E. ABDERHALDEN (3), S. 65; A. PÜTTER (3), S. 14. — Siehe das Kapitel „Wasser“ im Abschnitt „Anorganische Bestandteile“ dieses Handbuchs.



so gut wie aller in den Körperstoffen der Lebewesen enthaltene Wasserstoff direkt oder indirekt dem Wasser entstammt. Bei der photosynthetischen Bildung des Zuckers in der grünen Pflanze, bei jeder Hydrolyse im Organismus wird Wasser gebunden. Umgekehrt wird Wasser bei vielen Synthesen und als Endprodukt der Verbrennung wasserstoffhaltiger Körper frei. Nicht minder wichtig ist seine Rolle als Lösungs-, Dispersions-, Quellungs- und Transportmittel für Nahrungsstoffe, Stoffwechselprodukte und Zellen. Gewisse Eigenschaften des Wassers, wie seine Flüchtigkeit, seine Dichte, seine hohe spezifische und latente Wärme, seine hohe Dielektrizitätskonstante, seine Dissoziation in Wasserstoff- und Hydroxylionen usw. sind für die Vorgänge im Organismus selbst in gleicher Weise bedeutungsvoll wie für seine Beziehungen zur Umwelt<sup>1</sup>. Die Funktion des Wassers im Organismus erscheint gewissermaßen als ein verfeinertes Abbild des großen Wasserumlaufes auf unserer Erde, wo dem Wasser infolge der angeführten Eigenschaften ähnliche Aufgaben, wie Lösung, Umsetzung und Verfrachtung der Gesteine und ihrer Verwitterungsprodukte, der Verwesungsprodukte und der atmosphärischen Gase zukommt.

### III. Der Kreislauf des Wasserstoffes.

Den aus dem Magma entbundenen Wasserstoff konnte die heiße Erde wegen der hohen Geschwindigkeit der Moleküle dieses leichten Gases<sup>2</sup> nicht zurückhalten. Die genannten Eigenschaften dieses Gases sind es auch, die heute das Vorhandensein einer Wasserstoffanreicherung in höheren Luftschichten annehmen lassen, während der atmosphärische Wasserstoff in nächster Nähe der Erdoberfläche nur in Spuren vorkommt. Nach A. GAUTIER stellt sich der Wasserstoffgehalt der Atmosphäre in Meeresluft auf 1,21 mg, in Waldluft auf 1,54 mg, in Gebirgsluft auf 1,97 mg in 100 Litern. Auch wegen der leichten Oxydierbarkeit des Wasserstoffes ist ein namhafter Gehalt der unteren Luftschichten an diesem Gase nicht zu erwarten. Es ist wenig wahrscheinlich, daß der Luftwasserstoff sich mit einem in Betracht kommenden Anteile an dem terrestrischen Umlaufe des Wasserstoffes wieder beteiligt. Die bakterielle Zersetzung von Pektin, Stärke, Zucker, Eiweiß, besonders aber der Cellulose in der Natur ist häufig vom Auftreten freien Wasserstoffes begleitet<sup>3</sup>. Die Bildung von Wasserstoffgas ist daher vielfach im Heu, Sauerfutter, Silagefutter, Dünger und Boden beobachtet worden. Auch sein Auftreten in Magen- und Darmgasen von Pflanzenfressern ist auf die Tätigkeit von Spaltpilzen, hauptsächlich Cellulosevergärem, zurückzuführen<sup>4</sup>. Andererseits sind verschiedene Mikroben bekannt geworden, die umgekehrt freien Wasserstoff zu Wasser verbrennen, um die dabei frei werdende Energie zur Kohlensäureassimilation zu verwerten. W. RUHLAND und WETZEL konnten zeigen, daß diese Fähigkeit unter den Bakterien weiter verbreitet ist, als man bis dahin annahm. Eine Bildung oder Verarbeitung freien Wasserstoffes seitens höherer Pflanzen oder Tiere aber ist bisher nicht bekanntgeworden.

### IV. Der Kreislauf des Sauerstoffes.

Als sich die Erde noch im Zustande des Schmelzflusses befand, konnte sie wegen der reduzierenden Wirkung des Eisens keine Sauerstoffatmosphäre be-

<sup>1</sup> L. J. HENDERSON, H. REICHEL.

<sup>2</sup> O. D. CHWOLSON (1), G. LINCK (1), S. 1052. — Zusammensetzung der Atmosphäre in verschiedenen Höhen: J. HANN, A. WEGENER.

<sup>3</sup> W. OMELIANSKI in F. LAFAR, S. 245. — Weitere Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 372; (3), S. 771.

<sup>4</sup> F. LÖHNIS (3), S. 25, 82, 450, 540.

sitzen. Darauf weist auch die Abwesenheit von Sauerstoff in den Gasen der Lava und in den Gaseinschlüssen der Eruptivgesteine hin. Der freie Sauerstoff in der Lufthülle der Erde kann erst nach der Verfestigung ihrer Oberfläche entstanden sein. Für das Auftreten des Luftsauerstoffes sind verschiedene Erklärungsversuche unternommen worden (G. LINCK [1], G. TAMANN). Die Annahme seiner Entstehung durch die bei hoher Temperatur vor sich gegangene Dissoziation des atmosphärischen Wasserdampfes in Sauerstoff und in den infolge seines geringen Gewichtes in den Weltenraum diffundierenden Wasserstoff findet nach G. TAMANN ihre Stütze darin, daß das Verhältnis von Sauerstoff zu Wasser bei 1500<sup>0</sup> (Beginn der Verfestigung der Silicathülle) und 100 Atmosphären mit dem Verhältnis der auf der Erde vorhandenen Massen von freiem Sauerstoff und Wasser übereinstimmt. Infolge der großen Mengen von Eisenoxydul, besonders in den Eruptivgesteinen, wirkt die Lithosphäre der Erde auch jetzt noch reduzierend, und auf Grund vorgenommener Schätzungen reicht der heute in der Lufthülle der Erde befindliche Sauerstoff, dessen Menge ca. 1200 Billionen Tonnen beträgt, im Verhältnis zu der in den Silicatgesteinen der Erde gebundenen Menge aber gering ist, bei weitem nicht aus, um alles vorhandene Eisenoxydul zu Eisenoxyd zu oxydieren. Seine fortdauernde Wiederbindung an die Gesteine schließt auch das Ende des Sauerstoffkreislaufes auf Erden ein.

An der Bildung freien Sauerstoffes beteiligt sich ein seit Jahrmillionen währender Prozeß. Es ist die Kohlendioxydassimilation der autotrophen Pflanzen, während bei den heterotrophen Organismen bisher keine mit einer Entbindung freien Sauerstoffes einhergehenden Stoffwechselvorgänge bekannt geworden sind<sup>1</sup>. Die grünen Pflanzen sind besonders dadurch sehr ergiebige Sauerstofflieferanten, weil ihr mit dem Verbräuche von Sauerstoff einhergehender Atmungs-gaswechsel, verglichen mit dem assimilatorischen Gasaustausch, eine ungleich geringere Intensität aufweist.

Sind schon die grünen Pflanzen vermöge ihrer im allgemeinen geringen Atmungsgröße an dem Verbräuche des von ihnen im Lichte gebildeten Sauerstoffes wenig beteiligt, so gilt dies noch vielmehr von allen jenen Organismen, die vermöge ihrer Anpassung mit sehr geringen Sauerstoffmengen ihr Auskommen finden, bis hinab zu den strengen Anaerobiern, die zum Sauerstoffkreislauf nur insofern in Beziehung stehen, als sauerstoffhaltige, von aeroben Organismen gebildete Verbindungen, z. B. die aus Ammoniak und Luftsauerstoff von den Nitrifikationsbakterien gebildeten Nitrate das Substrat der anaeroben Spaltungen darstellen<sup>2</sup>. Der Verbrauch des Sauerstoffes fällt daher hauptsächlich auf die Tiere, Pilze und Bakterien mit lebhafter Sauerstoffatmung. Sie alle verwenden ihn zur Freimachung der in den oxydablen, sehr verschiedenen organischen Materialien niedergelegten chemischen Energie im Betriebsstoffwechsel. Nur bei einer sehr beschränkten Gruppe von Organismen, den kohlenstoffautotrophen Bakterien<sup>3</sup>, dient der Luftsauerstoff zur Verbrennung anorganischer Substrate. Bei einigen zu dieser Gruppe gehörenden Bakterien (W. RUHLAND, G. KLEIN und F. SVOLBA) konnte außerdem eine langsame Kohlendioxyd produzierende Atmung festgestellt werden, die diese Bakterien auch zu heterotropher Lebensweise befähigen dürfte.

---

<sup>1</sup> Nach G. LINCK (1), S. 1054, könnte sich auch die auf die gleiche Quelle zurückgehende Kohlenstoffanreicherung in Form von Torf, Kohle und Bitumen als ein Reduktionsprozeß unter Entbindung von Sauerstoff vollzogen haben; doch wäre eher an einen Austritt gebundenen Sauerstoffes (Wasser, Kohlendioxyd) zu denken.

<sup>2</sup> Die anaerobe Atmung: F. CZAPEK (3), S. 161 ff. — Gärung ist Leben ohne Sauerstoff: S. KOSTYTSCHEW (2).

<sup>3</sup> S. WINOGRADSKY (4), O. LOEW.

Der Kreislauf des Sauerstoffs innerhalb der Organismen ist über die Kohlen-säureassimilation und die Sauerstoffatmung mit dem Umlauf der Kohlensäure innig verkettet. Stellt man sich schon auf den Boden der im folgenden erwähnten Annahme, daß die grünen Pflanzen unserer Erde mehr Kohlendioxyd binden, als durch die gegenläufigen Prozesse frei gemacht wird, könnte der allmählichen Erschöpfung der Atmosphäre an Kohlensäure ihre Bereicherung mit Sauerstoff entsprechen.

### V. Der Kreislauf des Kohlenstoffes.

Unter den organischen Umlaufsystemen auf unserer Erde kommt dem Kreislaufe des Kohlendioxyds (H. LUNDEGÅRDH [1]) die größte Verbreitung und Wichtigkeit zu. Das treibende Element bei dem Umlaufe der Kohlensäure sind die autotrophen Pflanzen, die durch ihr photosynthetisches Vermögen das bei mancherlei Vorgängen entstehende Kohlendioxyd immer wieder in diesen Umlauf einbeziehen, die treibende Kraft aber ist die von den grünen Pflanzen absorbierte strahlende Energie der Sonne. Wenn auch die Spaltöffnungen der Blätter die normalen Eintrittspforten des Kohlendioxyds der Luft sind, so schließt dies nicht aus, daß auch durch die Wurzeln den Lichtorganen zugeleitete Kohlensäure photosynthetisch verarbeitet werden kann<sup>1</sup>. Gegenüber der „Photosynthese“ grüner Pflanzen tritt hinsichtlich ihres Ausmaßes die „Chemosynthese“ gewisser C-autotropher Bakterien zurück, die die zur Reduktion des Kohlendioxyds notwendige Energie aus der Oxydation gewisser anorganischer Substrate (Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Ferroeisen, Wasserstoff) beziehen.

H. SCHROEDER (4) verdanken wir eine neuere sorgfältige Schätzung dieser von der grünen Pflanzendecke der Erde vollbrachten Leistung<sup>2</sup>. Die Schätzung ist, wie nicht anders möglich, von Willkür nicht frei, sie will aber auch nur die Größenordnung der jährlichen Gesamtleistung der Pflanzen ermitteln. Als pro Jahr und Hektar gebundene Kohlenstoffmenge werden im Durchschnitt für Wald 2000—3000 kg Kohlenstoff, für Kulturland 1400—2000 kg Kohlenstoff, für Steppe und Ödland 140—700 kg Kohlenstoff in Ansatz gebracht<sup>3</sup>. Unter Zugrundelegung der nach P. WAGNER<sup>4</sup> auf Wald, Kulturland, Steppe und Ödland unserer Erde entfallenden Flächengrößen gelangt H. SCHROEDER (4) zu folgenden, auf die Jahresleistung sich beziehenden Werten in Billionen Kilogramm:

	Im Mittel	Im Minimum	Im Maximum
Für den gebildeten Kohlenstoff . . . . .	16,3	13,1	20,2
Für die zerlegte Kohlensäure . . . . .	58,9	46,0	75,3
Für die gebildete organische Substanz . . . . .	35,0	28,2	44,0

Der jährliche Kohlensäureverbrauch der grünen Landpflanzen<sup>5</sup> beträgt also im Mittel fast 59 Bill. kg Kohlendioxyd, von denen 40 auf das Waldland, 14 auf das Kulturland, 4 auf die Steppe und 1 auf das Ödland entfallen. Dieser Betrag von rund 60 Bill. kg Kohlendioxyd erhöht sich bei Einbeziehung der festsitzenden Vegetation (Benthos) des Meeres um etwa 0,5 Bill. Die Beteiligung des Planktons im Meere an dem Kohlensäureumsatz auf der Erde läßt sich mangels

<sup>1</sup> BERGAMASCHI.

<sup>2</sup> Betreffs anderer Schätzungen s. S. KOSTYTSCHEW (1), S. 178.

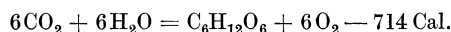
<sup>3</sup> Nach AD. MAYER (2) können als Maximum der jährlichen Hektarproduktion an organischer Substanz in der gemäßigten Zone bei intensiver Kultur 10000 kg, für die Tropen sogar 15000 kg im Durchschnitt angenommen werden.

<sup>4</sup> SUPAN.

<sup>5</sup> Der Kohlensäureverbrauch der autotrophen Bakterien kommt demgegenüber nicht in Betracht.

jeglicher Unterlagen nicht schätzen, sie dürfte aber nach H. SCHROEDER (4) hinter der Gesamtleistung der Festlandpflanzen erheblich zurückstehen, so daß der Betrag von 80 Bill. kg für die im Mittel von den grünen Pflanzen der Erde jährlich zerlegte Kohlensäure nicht überschritten werden dürfte. Will man den durch die Atmung der grünen Pflanzen bedingten Verlust an organischer Substanz in Rechnung setzen, so müßten die genannten Zahlen noch einen 5—10proz. Zuschlag erhalten, um die eigentliche assimilatorische Leistung zu bekommen.

Auf Grund der Schätzung der jährlich von den Pflanzen der Erde zerlegten Kohlensäure ( $[60 \pm 15] \cdot 10^{12}$  kg) war es H. SCHROEDER (3) auch möglich, die Größenordnung der für diese Leistung der grünen Pflanzendecke unserer Erde erforderlichen Gesamtenergie zu ermitteln. Aus der Formel



ergibt sich der auf S. 287 angeführte Wert von  $0,162 \cdot 10^{18}$  Cal. für die zur photosynthetischen Reduktion erforderliche Sonnenenergie, worin jedoch das Plankton nicht berücksichtigt ist.

Die von C. ENGLER früher unternommene Schätzung führt zu höheren Werten. Aus der LIEBIGSchen Zahl der mittleren Hektarproduktion von 2500 kg organischer Substanz und der Flächengröße der Kontinente (128 Millionen km<sup>2</sup>) ergibt sich für das Festland eine Gesamtjahresproduktion von 32 Billionen kg mit einem Energieinhalt von  $128^{18}$  oder 128 Trillionen Cal. Die Voraussetzung für diese Berechnungen ist, daß die grünen Pflanzen ihren Kohlenstoff aus keiner anderen Quelle, als aus dem in der Luft befindlichen oder im Wasser gelösten Kohlendioxyd schöpfen (s. S. 306), was auch im großen und ganzen zutrifft.

Weil auch heute noch bei vulkanischen Erscheinungen das Auftreten großer Mengen von Kohlensäure beobachtet wird, erscheint die Annahme berechtigt, daß bei der Erstarrung der Erdoberfläche durch Entbindung aus dem auskristallisierenden Magma ungeheure Massen von Kohlendioxyd in die Aerosphäre unseres Planeten ausgetreten sind (G. LINCK [1], S. 1053). Heute aber beträgt der Kohlendioxydgehalt der Luft im Mittel nur 0,03 Volumenprozent. An Orten, wo lebhaftere Verbrennungs- und Verwesungsvorgänge sich abspielen und ganz besonders in der Nähe tätiger Vulkane steigt er an, tagsüber nimmt er über dem Festlande durch die photosynthetische Tätigkeit der Vegetation etwas ab<sup>1</sup>. Die heute im Luftmeer vorhandene Kohlensäuremenge wird auf 2100 Bill. kg geschätzt. Der gegenwärtig niedrige Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zeigt an, daß es terrestrische Prozesse gegeben haben muß, bei denen gewaltige Mengen gasförmiger Kohlensäure festgelegt worden sind (Sv. ARRHENIUS [1]). Die von der heute lebenden Pflanzenwelt jährlich verarbeitete Kohlensäure entspricht nach den Berechnungen H. SCHROEDERS (4) etwa  $\frac{1}{35}$  der heute in der Luft vorhandenen Kohlensäure<sup>2</sup>, der in jener niedergelegte Kohlenstoff jedoch mindestens der Hälfte dieser Menge. Demgegenüber kommt der in den Tieren deponierte Kohlenstoff kaum in Betracht. Ein ungleich größerer Verlust der Aerosphäre an Kohlendioxyd war mit der Bildung der fossilen Kohlenlager verbunden. Die abbauwürdigen Kohlenlager Europas werden auf rund 700 Milliarden t Kohle, die der Welt auf das 4—10fache dieser Zahl geschätzt<sup>3</sup>. Unter der Annahme, daß die Kohle nur 75% Kohlenstoff enthält, würden die heute in der Atmosphäre vorhandenen 2100 Bill. kg Kohlendioxyd etwa 770 Milliarden t Kohle entsprechen, also ungefähr dem Kohlen-

<sup>1</sup> Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 513, (3), S. 780; H. LUNDEGÅRDH (1), H. J. KEUHL; P. HASSE u. E. KIRCHMEYER.

<sup>2</sup> Nach C. ENGLER berechnet sich dieses Verhältnis zu  $\frac{1}{60}$  aus 32 Billionen jährlich produzierter Pflanzentrockensubstanz mit einem Gehalt von 41% Kohlenstoff und bei Annahme von 2,4—2,5 Billionen Tonnen Kohlendioxyd in der Luft.

<sup>3</sup> C. ENGLER, S. 20, H. SCHROEDER (2), S. 63.

vorräte Europas oder vielleicht gar nur einem Teile dieses. Auch die Vorräte unserer Erde an Erdöl und Bitumen bedeuten, obwohl sie an Menge weit hinter der Kohle zurückstehen, eine nennenswerte Festlegung des ursprünglich gleichfalls in Form der Kohlensäure vorhanden gewesenen Kohlenstoffes. Als weitere Ursache für den Rückgang der ursprünglich großen Kohlensäuremengen der Luft muß die Bildung der ungeheueren Wassermassen auf unserer Erde angesehen werden; wird doch die in den Meeren vorhandene Kohlensäure auf etwa das 10—29fache der heutigen Luftkohlensäure veranschlagt. Der gewaltigste Verbrauch an Kohlendioxyd ist aber der Bildung unlöslicher Carbonate, vor allem des Calciums und Magnesiums, zuzuschreiben, deren Kohlensäure für den Assimilationsprozeß der grünen Pflanzen fast nicht mehr in Betracht kommt, daher für den weiteren Kreislauf ausscheidet und nur durch geologische Vorgänge (Gesteinsmetamorphose) zum Teil wieder in Freiheit gesetzt werden kann. Die mit den Niederschlägen in den Boden gelangte und die hier von den verschiedensten Organismen produzierte Kohlensäure verdrängt als in der Kälte stärkere Säure die Kieselsäure aus verwitternden Silicaten, und an Basen gebunden kann sie schon im Süßwasser, besonders aber im Meere, durch die Mitwirkung verschiedener, sich inkrustierender Pflanzen und Tiere als Carbonat niedergeschlagen werden<sup>1</sup>. Diese Prozesse haben im Verlaufe geologischer Epochen zur Bildung der mächtigen Kalksteingebirge geführt. F.W. CLARKE<sup>2</sup> veranschlagt die heutige marine Produktion an kohlensaurem Kalk pro Jahr mit 1400 Millionen t, in denen 600 Millionen t Kohlendioxyd gebunden sind. Im Kalkgestein der Erde liegt eine vieltausendfache Menge der heute in der Luft vorhandenen Kohlensäure begraben. Während die bei der Bildung der Kohle verbrauchte Kohlensäure durch deren Verbrennung dem Luftmeere und dadurch den Pflanzen wieder zugeführt wird, trifft dies für die ungeheuren Quantitäten der im Kalk gebundenen Kohlensäure nur in äußerst beschränktem Maße zu (Kalköfen, Zersetzung der Carbonate durch stärkere Säuren). Sollte aber einmal die technische Herstellung von Kohlenhydraten aus Kohlensäure gelingen, dann würde der ungeheuere Vorrat an Kohlensäure im Kalkgestein von der größten Bedeutung werden. Es wäre dies die Loslösung des Menschen aus seiner Abhängigkeit von der Pflanze und der Luftkohlensäure.

Die angeführten, mit einer Kohlensäureabsorption verlaufenden Vorgänge, gemessen an dem jetzigen Kohlensäurevorrat der Atmosphäre, hätten schon längst zu seiner Erschöpfung führen müssen, wenn nicht ein Gegengewicht in den mit Kohlensäureentbindung verknüpften Prozessen des Kohlensäurekreislaufes, in der Atmung und Verbrennung bestünde.

C. ENGLER (S. 18) schätzt die Jahresproduktion an Atmungskohlensäure seitens der gesamten Tierwelt auf unserer Erde auf 5—10 Bill. kg, was allein schon  $\frac{1}{200}$  bis  $\frac{1}{400}$  der heutigen Luftkohlensäuremenge ausmachen würde. H. SCHROEDER (2) veranschlagt die gesamte, durch Atmung und Verbrennung entstehende Kohlensäure auf 6—10 Billionen kg, also auf  $\frac{1}{200}$  bis  $\frac{1}{300}$  der jetzt in der Luft befindlichen Quantität. Dieser Wert setzt sich in folgender Weise zusammen: Kohlenverbrennung 3 Bill. kg, menschliche Atmung 0,5 Bill. kg, tierische Atmung 2—5 Bill. kg, sonstige Verbrennung 0,5 bis 1,0 Bill. kg. Verglichen mit der jährlich von der Pflanzenwelt verbrauchten Kohlensäure von 60 Bill. kg stellt der auf solche Weise wieder in die Atmosphäre zurückkehrende Betrag nur  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{10}$  jener Kohlensäuremenge dar. Auch wenn diese Zahlen nur ihrer Größenordnung nach gewertet werden, so zeigen sie doch,

<sup>1</sup> Calcium- und Magnesiuminkrustation bei Algen und Wasserpflanzen: Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 519, (2), S. 355 u. 457; J. PIA, G. LUNDQVIST, O. M. REIS, S. PRÁT (2), ARENS. Ferner S. 320. — Kalkfällung: REICHARD. — Bei Tieren: O. v. FÜRTH, S. 571 ff.

<sup>2</sup> Zitiert bei G. LINCK (1), S. 1053.

daß die beiden einander entgegengesetzten Prozesse der Kohlensäureassimilation und der Atmung durchaus nicht so harmonisch aufeinander eingestellt sind als es nach dem früher oft angewandten Vergleich mit einem Kohlensäurekreislauf zwischen Tier und grüner Pflanze den Anschein hatte. Mit Rücksicht auf den seit Jahrmillionen währenden Bestand des Lebens aber muß angenommen werden, daß die beiden gegenläufigen Vorgänge des Verbrauches und der Bildung von Kohlensäure sich doch derart die Waage halten müssen, daß es nicht in relativ kurzer Zeit zu einer Erschöpfung des Kohlensäurevorrates der Luft kommen konnte und kommen kann. Aus dieser Überlegung ergibt sich die große Bedeutung zweier bisher noch nicht gewürdigter, Kohlendioxyd liefernder Prozesse, der Verwesung organischer Substanz in Boden und Wasser und des Vulkanismus, und damit zugleich das ungefähre Ausmaß dieser einzeln so schwer abzuschätzenden Faktoren.

Die juvenile Kohlensäure des Vulkanismus, der sicherlich auch als ein kohlen-säureliefernder Faktor ersten Ranges eingeschätzt werden darf, bedeutet eine wahre Bereicherung der Atmosphäre an diesem Gas und damit auch eine Vergrößerung und Ergänzung seines Umlaufes.

Hingegen stammt die bodenbürtige Kohlensäure<sup>1</sup> ihrer Herkunft und Entstehung nach teils aus der Wurzelatmung, teils aus der Mikrobenatmung und führt sich somit in beiden Fällen zurück auf den Kohlenstoff der grünen Pflanzen und daher auf das Kohlendioxyd der Lufthülle, in die sie nun zurückkehrt.

Nach H. LUNDEGÄRDH ([1] S. 201) macht die Wurzelatmung etwa  $\frac{1}{3}$  der gesamten Atmung des bewachsenen Bodens aus. P. HASSE u. F. KIRCHMEYER fanden für ein Luzernefeld, daß die Wurzeln sogar  $\frac{4}{5}$  des Gesamtwertes lieferten. Die auf die Atmung der Mikroben zu setzende Kohlendioxydausscheidung des Bodens hängt von der Temperatur, dem Wasser-, Sauerstoff- und Nährstoffgehalt des Bodens, der Zahl und Art der Keime und anderen Faktoren ab. Die von den Bodenmikroben und Pflanzenwurzeln produzierte Atmungskohlensäure bewirkt den erhöhten  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Bodenluft und der bodennahen Luftschichten. Von der lösenden Wirkung dieser Kohlensäure, die im Verein mit anderen Säuren verschiedene schwerlösliche Pflanzennährstoffe des Bodens mobilisiert und dadurch für den Eintritt anderer Elemente in den organischen Kreislauf größte Bedeutung gewinnt, war bereits die Rede (S. 290). Der bei der Verwesung frei werdenden Kohlensäure spricht H. LUNDEGÄRDH (1) den Hauptanteil an dem Ersatz des in der Photosynthese verbrauchten Kohlendioxyds zu. Für ihre Bedeutung bei der Kohlenstoffernährung des Waldes treten besonders TH. MEINECKE, D. FEHÉR u. G. SOMMER ein, während die Studien O. LEMMERMANN'S (1) sowie P. HASSE u. F. KIRCHMEYER'S vor einer Überschätzung der bodenbürtigen Kohlensäure für Feldbestände warnen müssen<sup>2</sup>. Der Gedanke, durch geeignete Maßnahmen die Atmung der Bodenmikroben zu steigern, um dadurch eine ins Gewicht fallende Erhöhung der Erträge der Kulturpflanzen zu erreichen, ist auf Grund der vorliegenden Erfahrungen wenig aussichtsreich.

Die wenngleich langsam arbeitende Regulation durch den Kohlensäurereichtum der Meere gewährleistet die Konstanz des mittleren Kohlensäuregehaltes der Luft innerhalb weiter Zeiträume. Nach Schätzungen MURRAY'S beträgt der Kohlensäuregehalt des Weltmeeres 60 Billionen t gegenüber 2,5 Billionen t Kohlensäure in der Luft<sup>3</sup>. Das Meer selbst als Stätte atmender und verwesender Organismen und mit seinen Zuschüssen an vulkanischer Kohlensäure ist gleichfalls ein unkontrollierbarer Faktor im Kreislaufe der Kohlensäure, so daß es sehr mißlich erscheint, aus

<sup>1</sup> Bodenatmung: H. LUNDEGÄRDH (1, 3), D. FEHÉR (1), G. DÖNHOF, P. HASSE u. F. KIRCHMEYER, woselbst die einschlägigen Arbeiten O. LEMMERMANN'S zitiert sind. E. J. PETERSEN, E. BRIGINI, A. G. DOJARENKO (3), C. O. APPELMAN, N. JOHANSSON, J. STOKLASA (5). — Wurzelatmung: J. STOKLASA (2, 3), D. WRIGHT.

<sup>2</sup> E. REINAU nimmt speziell für Leguminosen auf Grund der hohen Bodenatmung beim Anbau dieser Pflanzen einen kleinen Kreislauf des Kohlendioxyds an.

<sup>3</sup> Zit. bei G. LINCK (1), S. 1053, A. KROGH. — Bei H. LUNDEGÄRDH (1), S. 35 findet sich der Betrag von rund 16 Billionen Tonnen für die im Meer vorhandene Kohlensäure angegeben.

etwaigen Unterschieden des Kohlensäuregehaltes der Luft über dem Meere und über dem Festlande einen Schluß zu ziehen, ob der gegenwärtige Kreislauf der Kohlensäure eine positive oder negative Bilanz aufweist<sup>1</sup>. Die Beantwortung dieser Frage auf analytischem Wege bleibt der Zukunft vorbehalten. Nur die Wahrscheinlichkeit eines anfänglich viel höheren Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre und die ungeheure und andauernde Kalksteinbildung im Verein mit der auch heute in großem Maße vor sich gehenden Vertorfung, die im Falle einer etwaigen Klimaänderung ein besonderes Gewicht in der Bilanz des Kohlensäurekreislaufes erlangen könnte, weist auf eine allmähliche, wenn auch nicht stetige Verarmung des Luftmeeres an diesem Gase hin und läßt das kommende Ende des Kohlensäurekreislaufes erkennen.

Die Verwesung wird durch die Lieferung des Endproduktes Kohlensäure zu einem wichtigen und notwendigen Gliede im Kreislaufe dieses Stoffes. Ihre allgemeine Bedeutung liegt in der Umwandlung aller den Organismus für die Dauer seines Lebens aufbauenden organischen Stoffe in einfachste Verbindungen. Dadurch aber, daß die Verwesung einen Komplex der verschiedenartigsten, vielfach zusammenhängenden und ineinandergreifenden Teilreaktionen<sup>2</sup>, hervorgerufen durch eine kaum übersehbare Mannigfaltigkeit von Organismen, darstellt, ferner daß die bei diesen Teilprozessen entstehenden Zwischenprodukte stets von irgendeinem der vorhandenen Organismen als Kohlenstoffquelle verwertet werden können, wird die Verwesung zum Ausgangspunkte einer ganzen Reihe kleinerer Umläufe organischer Verbindungen, die später durch den betreffenden Organismus selbst oder nach seinem Tode durch andere Organismen in Kohlensäure übergeführt werden können, also ein ephemeres Dasein besitzen. Schon die grüne autotrophe Pflanze ist befähigt, sehr mannigfaltige Verbindungen mit ihren Wurzeln aufzunehmen und zu assimilieren<sup>3</sup>. Doch scheint dieses Vermögen unter natürlichen Verhältnissen im Boden, wo ein Heer von Mikroben in der Erlangung organischer Nahrung in Wettbewerb tritt, ohne praktische Bedeutung für ihre Ernährung zu sein. Es gibt wohl kaum eine organische Verbindung, die nicht als Kohlenstoffquelle von diesem oder jenem Organismus für Zwecke seines Bau- oder Betriebsstoffwechsels ausgenutzt werden könnte<sup>4</sup>, wenn auch große Unterschiede in der Verwertbarkeit organischer Stoffe bestehen. Bei der zentralen Stellung, die der Traubenzucker im Stoffwechsel der Lebewesen einnimmt, ist es verständlich, daß seitens der Heterotrophen eine imposante Fülle von Mitteln aufgeboten wird, um in seinen Besitz zu gelangen (die verschiedenen Polysaccharide, Glykoside usw. spaltenden Enzyme u. a.). Oft ist zu beobachten, daß organische Verbindungen um so bessere Kohlenstoffquellen für Pilze oder Bakterien sind, je leichter sie die Zuckersynthese ermöglichen, z. B. Glycerin, Milchsäure u. a., doch herrschen vielfach sehr feine Unterschiede im Verhalten oft nahe verwandter Organismen vor, wie die elektive Verarbeitung racemischer Verbindungen gelehrt hat<sup>5</sup>.

Besonderes Interesse beansprucht die Verarbeitung der Cellulose in der Natur<sup>6</sup>, da sie das Hauptmaterial bei den Verwesungsvorgängen darstellt.

<sup>1</sup> H. SCHROEDER (2), S. 72. Gegenwart — eine Periode steigenden Kohlensäuregehaltes der Luft?

<sup>2</sup> Vgl. z. B. die verschiedenen mikrobiellen Spaltungen und Oxydationen des Zuckers (Gärungen). Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 316ff., (3), S. 64ff. u. 177.

<sup>3</sup> Zusammenfassung bei F. CZAPEK (5). <sup>4</sup> S. Fußnote 5 S. 307.

<sup>5</sup> F. CZAPEK (1), S. 378, (3), S. 772. — Zuckerbildung aus Nichtzuckerstoffen: S. KOSTYTSCHEW u. E. TSWETKOWA. — Verschiedene Verwertbarkeit von Zuckern durch Konjugaten: V. CZURDA.

<sup>6</sup> Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 371, (3), S. 771; H. PRINGSHEIM (2, 1), A. RIPPEL (1), C. NEUBERG (3), F. LÖHNIS u. GR. LOCHHEAD, S. WINOGRADSKY (3), S. A. WAKSMAN (4).

Der vornehmlich durch Bakterien bewirkte Abbau der Cellulose verläuft in verschiedener Art, unter aeroben und anaeroben Bedingungen, bei niedriger und höherer Temperatur. Je nach dem Zersetzungstypus treten Wasser und Kohlensäure, organische Säuren (besonders Buttersäure), Methan und Wasserstoff auf oder erfolgt gleichzeitig eine Reduktion von Nitraten (H. PRINGSHEIM [3], J. GROENEWEGE [2]). C. NEUBERG konnte bei der Wasserstoff- und der Methan-gärung wie auch bei der Zerlegung der Cellulose durch thermophile Bakterien Acetaldehyd als Zwischenstufe nachweisen, also denselben Körper, der auch bei der alkoholischen Gärung, der saccharogenen Buttersäurebildung, der oxydativen Essiggärung u. a. als Intermediärprodukt auftritt. So führen diese Feststellungen NEUBERGS zur Erkenntnis weitreichender chemischer Zusammenhänge bei den natürlichen Gärungserscheinungen<sup>1</sup>.

Die Geschwindigkeit der Cellulosezersetzung im Boden hängt in hohem Maße von der assimilierbaren Stickstoffmenge ab. Deshalb fallen stickstoffreiche Pflanzen (Leguminosen) und junge Organe mit ihrem hohen Stickstoffgehalt einer raschen Zersetzung anheim. Daher kann die Zufuhr stickstoffarmer organischer Stoffe zum Boden (Stroh, Sägespäne) zu einer Beschlagnahme assimilierbaren Stickstoffes durch die sie zersetzenden Mikroben und im weiteren Gefolge zu Ertragsminderungen der unter solchen Bedingungen angebauten Kulturpflanzen führen, wohingegen Zudüngung von Nitraten oder ammoniakhaltigem Stalldünger diese Folgen beseitigen oder einschränken kann (H. H. HILL, J. A. ANDERSON, CHR. BARTHEL u. N. BENGTON, CHR. BARTHEL [8], C. A. G. CHARPENTIER).

Das bei der Cellulosezersetzung und Buttersäuregärung auftretende Methan kann ebenso wie der Wasserstoff gleichfalls einer bakteriellen Verarbeitung unterliegen, wodurch sich ein kleiner Kreislauf dieser Gase ergibt<sup>2</sup>. Die Kohlenwasserstoffe vulkanischen Ursprungs dürften die ersten organischen Verbindungen auf unserem Planeten gewesen sein; ihrem Umlaufe in früheren Epochen der Erdgeschichte müßte dann gegenüber der Jetztzeit ein viel größerer Umfang zugesprochen werden.

Die aus Pentosanen und Hexosanen bestehenden Hemicellulosen, die bis zu 30% der pflanzlichen Trockensubstanz ausmachen können, werden im Boden teils schneller, teils langsamer als Cellulose verarbeitet<sup>3</sup>. An der Zersetzung des Holzes in der Natur sind vornehmlich Pilze beteiligt, die teils die Cellulose, teils das Lignin angreifen<sup>4</sup>. Da die Ligninzerstörer aerob arbeiten, bleiben die Lignine bei Luftabschluß (im Moor, fossile Hölzer) erhalten, während Cellulose und Hemicellulosen aus dem Holze verschwinden (S. A. WAKSMAN und K. R. STEVENS [1]). Hinsichtlich der Verarbeitung der sonstigen Kohlenhydrate, der Zucker, Zuckeralkohole, der Fette, Lecithine, der organischen Säuren usw. durch Pilze und Bakterien muß auf die Zusammenfassungen verwiesen werden<sup>5</sup>.

— Spirochaeta cytophaga: H. B. HUTCHINSON u. J. CLAYTON, R. BOKOR. — Anaerobe: Y. KHOUVINE, J. A. VILJOEN u. Mitarbeiter. — Thermophile: C. COOLHAAS (3). — Cellulose-spaltende Pilze und Actinomyeten: H. OTTO, S. A. WAKSMAN (8), R. DUBOS. — Cellulose-gärung im Pansen: W. KLEIN (1); im menschlichen Darm: Y. KHOUVINE.

<sup>1</sup> CL. COHEN, C. NEUBERG (2, 3), C. NEUBERG u. Mitarbeiter, C. Neuberg u. CL. COHEN, C. NEUBERG u. R. COHN, K. NAGAI. Vgl. auch S. 289.

<sup>2</sup> Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 381, (3), S. 772. Hier auch Literatur über Verarbeitung sonstiger Kohlenwasserstoffe, von Kohlenoxyd; ferner MÜNZ. — Actinomyces oligocarboxophilus: K. LANTZSCH (4). — CO: C. WEHMER. — Leuchtgaszersetzung: W. HASEMANN. — Assimilation von Paraffin: J. TAUSSON, W. O. TAUSSON (1). — Oxydation von Benzolkohlenwasserstoffen: W. O. TAUSSON (2), P. H. H. GRAY u. H. G. THORNTON. — Assimilation von Wachs: H. MOLISCH (1), W. O. TAUSSON (3).

<sup>3</sup> R. D. REGE, S. A. WAKSMAN, F. G. TENNEY u. K. R. STEVENS. — Pentosenabbau: PETERSON u. ANDERSON, A. NĚMEC.

<sup>4</sup> R. HARTIG, R. FALCK (1), J. LIESE (1), W. BAVENDAMM, K. KÜRSCHNER (2).

<sup>5</sup> Resorption und Assimilation von Kohlenhydraten, Zucker usw. durch Pilze und Bakterien: Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 306ff. u. 376ff., (3), wo besonders der dissimilatorische Stoffwechsel behandelt wird. C. COOLHAAS (2). — Pektinabbau: A. G. NORMAN. — Fettspaltung durch Bakterien: F. CZAPEK (1), S. 754, durch Pilze: (1), S. 759. F. E. HAAG, R. H. TURNER. Ferner O. FLIEG, H. B. STENT, V. SUBRAMANIAM. — Lecithinspaltung durch Bakterien: Literatur bei F. CZAPEK (1), S. 783. — Verarbeitung von Calciumoxalat



Beim Zerfall der komplexen organischen Substanz ganzer Pflanzen im Boden werden zunächst ihre wasserlöslichen Bestandteile (Zucker, organische Säuren, Aminosäuren) angegriffen, dann folgen die Pentosane und die Cellulosen, am langsamsten zersetzen sich die Lignine. Der aus dem raschen Zerfall der pflanzlichen Eiweißstoffe entstehende assimilierbare Stickstoff dient den an der Zersetzung der Pflanzenmaterialien beteiligten Pilzen zum Aufbau ihrer Leibessubstanz. Die Unterschiede in der Zusammensetzung des Pflanzenkörpers rufen Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit hervor (S. A. WAKSMAN u. F. G. TENNEY [2]). In der gleichen Reihenfolge zersetzen sich die Stoffe des in den Boden eingebrachten Stalldüngers, wiederum am schwersten die Lignine (M. BACH). Die verholzte Zellmembran gilt auch als schwer verdaulich<sup>1</sup>.

Einen wichtigen Teil der Verwesungsvorgänge bildet die Humifizierung organischer Substanzen im Boden<sup>2</sup>, gekennzeichnet durch eine Kohlenstoffanreicherung und dunkle Verfärbung der beteiligten Stoffe. Daneben lassen sie auch einen gewissen Stickstoffgehalt erkennen<sup>3</sup>. An der Zusammensetzung der Humusstoffe beteiligen sich einmal stickstofffreie Bestandteile pflanzlicher Abfälle, die sich schwerer als Hemicellulosen oder Cellulosen zersetzen: Lignine, Wachse, Tannine, Kutine usw.<sup>4</sup> (vgl. Abb. 11). Insbesondere erblickt FRANZ FISCHER in den Ligninen<sup>5</sup> die eigentliche Muttersubstanz des Bodenhumus. Dann werden aber auch mikrobielle Umwandlungsprozesse bei der Humusbildung anzunehmen sein. So schrieb schon P. P. DÉHÉRAIN die Entstehung der „matière noire“ zum Teil dem Aufbau von Mikrobenleibessubstanz zu. Nach S. A. WAKSMAN<sup>6</sup> wird zwar bei der Zersetzung der Cellulose im Boden direkt keine dunkelgefärbte Substanz gebildet (entgegen der Anschauung J. MARCUSSENS), die Zellsubstanz der dabei gebildeten Mikroben liefert jedoch bei ihrem späteren Zerfall dunkle Produkte von den Eigenschaften der Humusstoffe, die gegen weitere Zersetzung widerstandsfähiger sind und 3—5% Stickstoff enthalten. Öfter schon wurde die Entstehung der dunklen Farbe des Humus zur Bildung von Melanin aus stickstoffhaltigen Stoffen durch Bakterien in Beziehung gebracht (C. HÜTTIG, H. SCHMALFUSS; vgl. auch K. LIESCHE). Bei der Unkenntnis des chemischen Charakters der sehr verschiedenartigen Humusstoffe ist heute eine befriedigende biochemische Klarstellung der beiden miteinander verbundenen Prozesse der Humusbildung und Humuszersetzung noch nicht möglich. Als völlig unzersetzlich können auch die Ligninstoffe nicht angesehen werden und die Humussubstanzen müssen schon aus allgemeinen Gründen (S. 288) als den Organismen zugängliche Kohlenstoffquellen angesehen werden. Lignine sollen auch an der Vertorfung und an der Entstehung der Kohle<sup>7</sup> besonderen Anteil nehmen. Die anaeroben Verhältnisse, unter denen die Torfbildung vor sich geht, bringen es mit sich, daß von den Pflanzenbestandteilen nur Cellulosen und Hemicellulosen

in der Natur durch *Bacillus extorquens*: K. BASSALIK (1), A. BAU. — Acetatvergärung: C. COOLHAAS (1). — Abbau cyclischer Verbindungen: J. SUPNIEWSKI. — Tanninzersetzung: A. RIPPEL u. J. KESELING.

<sup>1</sup> Nach M. RUBNER (2) sind jedoch die Cellulosen selbst von verschiedener Verdaulichkeit, und die Lignine sollen durchaus nicht die Ursache schwerer Verdaulichkeit sein.

<sup>2</sup> Literatur bei F. LÖHNIS (3), S. 543, BALCKS, S. A. WAKSMAN (6).

<sup>3</sup> K. LIESCHE fand in Stallmisthumus 54,15% C und 3,75% N, in Gründüngerhumus 81,3% C und 5,6% N.

<sup>4</sup> F. CZAPEK (1), S. 292, (3), S. 763, R. FALCK (3), J. KÖNIG (1), J. STOKLASA (1), Sv. ODÉN. — Von der übrigen organischen Substanz getrennte Bestimmung der Humusstoffe: M. SPRINGER.

<sup>5</sup> Ihr Kohlenstoffgehalt könnte maximal (entsprechend dem Koniferylalkohol) 66,6% C (K. KÜRSCHNER [1]) betragen.

<sup>6</sup> WAKSMAN, S. A., u. F. G. TENNEY (1), S. A. WAKSMAN, F. G. TENNEY u. K. R. STEVENS.

<sup>7</sup> Lignintheorie: F. FISCHER u. H. SCHRADER, H. VON HÖFER, H. TROPSCH. — Bildung der Huminsäure aus Oxycellulosen: J. MARCUSSEN, H. WEYLAND. — Einen vermittelnden Standpunkt nimmt R. KRÄUSEL ein. — Zusammenfassung durch FR. ROSENDAHL. — Energieabgabe bei der Vertorfung: K. YRJÖ. — Ursprung des Kohlenstickstoffes: H. STRACHE u. Mitarbeiter.

mikrobiell angegriffen werden, während Lignine, Resine, Fette und die gebildete Leibessubstanz der Mikroben in den Torfmooren sich anhäufen (S. A. WAKSMAN und K. R. STEVENS [2]).

Auf pflanzliches Wachs und Harz neben tierischen Resten wird die Entstehung des Bitumens in der Kohle zurückgeführt, während das Erdöl als ein Produkt vorwiegend animalischen Ursprungs gedeutet wird<sup>1</sup>.

## VI. Der Kreislauf des Stickstoffes<sup>2</sup>.

Wie der Kreislauf des Kohlenstoffes mit seinen Wandlungen, der gasförmigen Kohlensäure, zieht, wenn auch in geringerem Maße, der des Stickstoffes vermöge der gasförmigen Natur seiner selbst und der Flüchtigkeit des Ammoniaks die Lufthülle der Erde in seinen Bereich, und wie jener erhält auch dieser, wenigstens in der Jetztzeit, seinen bedeutendsten Antrieb durch den Stoffwechsel der Organismen. Die verschiedene Intensität, mit der sich die beiden Kreisläufe des Kohlenstoffes und Stickstoffes abspielen, ist hauptsächlich in der großen chemischen Indifferenz des elementaren Stickstoffes begründet und findet in der Wandlung des Verhältnisses C : N ihren Ausdruck. Ist dieser Quotient im Gasgemisch der Atmosphäre zufolge ihres niedrigen Gehaltes an Kohlendioxyd sehr klein, so steigt er im Körper der grünen Pflanze durch die photosynthetische Verarbeitung der Luftkohlensäure auf einen Wert von etwa 16 bis 50 : 1, bei den durch Symbiose mit Bakterien zur Assimilation gasförmigen Stickstoffes befähigten Leguminosen auf ungefähr 10 bis 13 : 1. In der stofflichen Zusammensetzung des Tierkörpers, in dem stickstoffhaltige Baustoffe vorherrschen und eine lebhaftere Atmung für die Verflüchtigung des mit der Nahrung aufgenommenen Kohlenstoffes sorgt, erfährt er noch eine weitere Abnahme von ähnlichem Umfang wie bei der mikrobiellen Zersetzung pflanzlicher Stoffe im Boden, wo dieses Verhältnis nur mehr etwa 10 : 1 beträgt<sup>3</sup>.

Die Annahme, daß für das Auftreten des Lebens auf unserem Planeten die Fähigkeit gewisser Organismen, den elementaren Stickstoff der Luft zu binden, maßgebend gewesen sei, ist jedenfalls nicht die einzig mögliche. Neben der Oxydation des Luftstickstoffes durch elektrische Entladungen in der Atmosphäre dürfte vor allem das Freiwerden großer Mengen Ammoniumchlorids bei der Erstarrung des Magmas, gefolgt von einer Niederschlagung und Lösung des Salmiaks in den irdischen Gewässern, als jene Quelle anzusehen sein, aus der die ersten Lebewesen gebundenen Stickstoff schöpfen konnten<sup>4</sup>. Auch der in den Gesteinen enthaltene Stickstoff ist zum Teil aufschließbar<sup>5</sup>. Heute ist jedenfalls der Vorrat an gebundenem Stickstoff, der allein für die Ernährung der höheren Pflanzen und Tiere in Betracht kommt, verhältnismäßig klein und bestimmt vielerorts als der im Minimum befindliche Faktor das Ausmaß der pflanzlichen und damit auch der tierischen Produktion. So erscheint es möglich, daß für diese angenommene Verringerung der Menge gebundenen Stickstoffes jene Prozesse verantwortlich zu machen sind, die auch heute noch auf unserer Erde sich bei der

<sup>1</sup> Literatur bei E. ABDERHALDEN (5). — Übersicht über die verschiedenen Theorien der Petroleumentstehung: P. E. SPIELMANN.

<sup>2</sup> A. KOCH, P. EHRENBERG (1), MÜLLER-LENHARTZ.

<sup>3</sup> C:N in Pflanzen: A. ZBOROVSKY, V. HÖNL, Ph. A. HICKS; in Tieren: A. PÜTTER (3), S. 30; im Boden: P. FELBER, F. J. SIEVERS, S. A. WAKSMAN (2); O. LEMMERMANN, H. JESSEN u. ENGEL; A. ITANO u. S. ARAKOWA, M. POPP.

<sup>4</sup> G. LINCK (1), S. 1054; PHIPSON, J. STOKLASA (4).

<sup>5</sup> Literatur bei F. LÖHNIS (3), S. 614. — Der in der Kohle in geringer Menge enthaltene Stickstoff wird zum Teil wieder den Kulturpflanzen in Form des bei der Verkokung und Leuchtgasfabrikation anfallenden schwefelsauren Ammoniaks zugeführt.

Zersetzung von organischen Stoffen abspielen und zum Auftreten von elementarem Stickstoff führen.

Der Denitrifikation oder Nitratgärung<sup>1</sup> wurde besonders von älteren Autoren ein rein chemischer Charakter zugesprochen (Entstehung von elementarem Stickstoff bei der Reaktion zwischen Nitrit und Ammoniak oder Aminosäure), dessen Bedeutung aber durch die Auffindung und das Studium von verschiedenen Bakterien, die Nitrate unter Entwicklung von Stickstoffgas zersetzen, immer mehr in den Hintergrund gerückt wurde. Je nach der Bakterienart können entweder Nitrate oder Nitrite oder beiderlei Salze der Denitrifikation anheimfallen. Die Förderung der Salpeterzersetzung durch Luftabschluss ist in der fakultativen Anaerobie der beteiligten Mikroben begründet. Ähnlich wie die Reduktion der Nitrate überhaupt könnte auch die Salpetergärung als ein Mittel zur Freimachung gebundenen Sauerstoffes gewertet werden, der dann durch Oxydation organischer Verbindungen im Betriebsstoffwechsel dieser Mikroben Verwendung fände. In der Tat verläuft die Denitrifikation nur bei Gegenwart reichlicher Mengen organischer Stoffe. Als Kohlenstoffquellen kommen sehr verschiedene, leicht und schwer zersetzliche organische Stoffe in Betracht, deren Verarbeitung wieder von der Gegenwart oder Bildung anderer abhängen kann<sup>2</sup>. Denitrifizierende Bakterien wurden aus Exkrementen, Böden (besonders feuchten Böden, wie Reisfeldern, Moorböden), aus Teichen und aus Meerwasser isoliert. Die Salpetergärung kann daher fast überall dort in Gang kommen, wo die allgemeinen Bedingungen hierfür (genügende Feuchtigkeit, Gegenwart von Nitraten und organischen Stoffen, Sauerstoffarmut, Reaktion u. a.) erfüllt sind. In Reinkulturen verlief die Denitrifikation von Nitraten innerhalb der Grenzen  $p_H$  5,5—9,8, mit dem Optimum bei  $p_H$  7,0—8,2, jene von Nitriten am besten bei  $p_H$  5,5—7,0 (T. M. ZACHAROWA). Ihre Bedeutung für den Stickstoffhaushalt des Meeres ist umstritten<sup>3</sup>. Trotz ihres verhältnismäßig hoch gelegenen Temperaturoptimums dürfte sie auch während der kalten Jahreszeit und in kalten Klimaten vor sich gehen. Im Ackerboden sind die denitrifizierenden Mikroben besonders häufig in den oberflächlichen Schichten, aber auch bis zu 1 m Tiefe angetroffen worden und können daher bei mangelndem Luftzutritt, etwa in zu nassen Böden und bei Anwesenheit organischer Stoffe, Verluste an Salpeter herbeiführen (A. ÖLSNER). Immerhin scheint diese Gefahr früher vielfach überschätzt worden zu sein, und selbst die Stickstoffverluste in lagernden organischen Substanzen müssen nicht immer auf Denitrifikation beruhen (O. NOLTE [1]).

Außer diesen heterotrophen Bakterien kommen auch autotrophe denitrifizierende Bakterien<sup>4</sup> (Thionsäurebakterien nach W. OMELIANSKI) gleichfalls in großer Verbreitung vor, die unter anaeroben Bedingungen den bei der Salpeterzersetzung frei werdenden Sauerstoff zur Oxydation von Thiosulfat und anderen schwefelhaltigen Stoffen und die dabei frei werdende Energie zur Reduktion der Kohlensäure verwenden:



So greifen diese Bakterien in den Kreislauf des Schwefels und des Kohlendioxyds hinüber. Auch einige wasserstoffoxydierende Bakterien scheinen zur Denitrifikation befähigt zu sein (B. NIKLEWSKI, W. RUHLAND).

<sup>1</sup> Literatur: F. CZAPEK (2), S. 176, F. LÖHNIS (3), S. 477 u. 636, W. BENECKE (1), S. 401, H. JENSEN, K. LANTZSCH (5), H. J. CONN u. R. S. BREED, R. W. GLASER, W. GOLTERS, FOWLER und KOTWAL.

<sup>2</sup> O. NOLTE (2). — Formiate: J. GROENEWEGE (1). — Stickstoffbildung in Abwässerfaulkammern: BACH u. SIERP.

<sup>3</sup> W. BENECKE (1), S. 612ff.

<sup>4</sup> A. GEHRING, M. W. BEIJERINCK (2), G. KLEIN u. A. LIMBERGER.

Der Kreislauf des elementaren Stickstoffes auf der Erde wird durch den umgekehrten Vorgang der Luftstickstoffbindung<sup>1</sup> geschlossen, zu der teils frei, teils in Symbiose mit höheren Pflanzen lebende Mikroben befähigt sind.

Unter den frei lebenden Bakterien sind es insbesondere zwei Typen, deren große Bedeutung für den Stickstoffhaushalt des Bodens und Wassers aus zahlreichen Untersuchungen erhellt<sup>2</sup>: der aerobe *Azotobacter* mit vielen Formen und das anaerobe buttersäurebildende *Clostridium Pasteurianum* (*Amylobacter*), deren große, wenn auch nicht allgemeine Verbreitung in den verschiedensten Böden, selbst auf nacktem Gestein, im Seeschlick, Süßwasser- und Meeresplankton und als Epiphyten auf Wasserpflanzen nachgewiesen werden konnte. Je nach den Bedingungen herrscht bald diese, bald jene Form vor. Die Intensität der Stickstoffbindung erweist sich von der Gegenwart verschiedener Stoffe (Kalk, Phosphorsäure, Eisen, Mangan, Förderung durch Humusstoffe u. a. m.) und der Reaktion des Mediums abhängig; viel Salpeter schädigt<sup>3</sup>. Alle diese Stickstoff-Fixer sind hinsichtlich ihrer Kohlenstoffbeschaffung als heterotroph zu bezeichnen<sup>4</sup>, ihnen selbst verschlossene Kohlenstoffquellen können durch Vergesellschaftung mit anderen, hierzu befähigten Bakterien erschlossen werden<sup>5</sup>. Ähnlichen Nutzen kann *Azotobacter* aus der Vergesellschaftung mit celluloseverarbeitenden Clostridien ziehen, und diese können wieder durch Zusammenleben mit aeroben Formen die ihnen zusagende niedrige Sauerstoffspannung finden. Die Stickstoffbindung durch diese Bakterien wird hinsichtlich ihrer Bedeutung für den Stickstoffhaushalt des Bodens und Wassers als eine langsam, dafür aber dauernd fließende Stickstoffquelle charakterisiert. Auch für andere Bakterien wird Stickstoff-Fixierung angenommen (C. E. SKINNER).

Der Nutzen, den höhere, auf dem gleichen Standort wachsende Pflanzen aus der Stickstoffbindung frei lebender Bakterien indirekt ziehen<sup>6</sup>, erfährt naturgemäß eine spezielle Steigerung dort, wo es zu einer Symbiose stickstoffgas-assimilierender Mikroben mit höheren Gewächsen kommt. Der am besten studierten Bakteriensymbiose der Leguminosen<sup>7</sup> reiht sich die Aktinomycetensymbiose der Alnusarten an. Auch dem Wurzelpilz von *Calluna vulgaris* wird das Assimilationsvermögen für Luftstickstoff nachgesagt (FRENET, W. N. JONES und M. SMITH). Den Blattknöllchenbakterien gewisser Rubiaceen schreibt F. C. V. FABER gleichfalls die Fähigkeit zur Stickstoffbindung zu, und es ist

<sup>1</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 198ff., W. BENECKE (1), S. 499ff. u. 578ff. — Chlorophyceen: B. WANN. — Cyanophyceen: K. DREWES. — Für ein Stickstoffbindungsvermögen von Actinomyceten spricht sich neuerdings G. GUTTONEAU (1) aus. — Negative Ergebnisse: TH. J. BURILL u. R. HANSEN mit Literaturzusammenfassung. — N-Bindung durch *Aspergillus niger*: R. SCHÖBER.

<sup>2</sup> Zum Beispiel P. G. KRISHNA.

<sup>3</sup> *Azotobacter* als Nitratassimilant: A. BONAZZI (2). — Als Eiweißbildner: W. O. HUNTER. — Abnahme der N-Bindung durch gebundenen N: A. ZOOND. — Einfluß von Salzen: GREAVES u. Mitarbeiter. — Einfluß der Düngung: M. DÜGGEL, H. BUTENSCHÖN u. H. BIHLER. — Einfluß von Humus: J. VOICU, IWASAKI. — Untere Entwicklungsgrenze für *Azotobacter* bei  $p_H < 6,0$ : P. L. GAINNEY, FRED u. DAVENPORT (1), P. L. GAINNEY u. BATCHELOR, YAMAGATA u. ITANO, H. NIKLAS u. H. POSCHENRIEDER. — Licht und Atozobacter: E. KAYSER. — Protozoen und *Azotobacter*: D. W. CUTLER u. D. V. BAL. — Schädigung des *Azotobacter* bei ständigem Leguminosenanbau: G. RUSCHMANN. —  $p_H$ -Optimum des *B. amylobacter* in Kultur 6,9—7,2, verträgt noch gut 5,7: W. DORNER. — Intensität der N-Bindung: G. TRUFFAUT u. N. BESSONOFF (2).

<sup>4</sup> Autotrophie?: H. KASERER.

<sup>5</sup> Torf als Energiequelle: E. W. SCHMIDT.

<sup>6</sup> Mais soll seinen N-Bedarf aus bakteriell gebundenem N ganz decken können: G. TRUFFAUT u. N. BESSONOFF (1), N. N. IWANOFF.

<sup>7</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 207, R. HANSEN. — Stickstoffsammelnde Holzgewächse: J. LIESE (2). — Energiebedarf der Stickstoffbindung durch Knöllchenbakterien: FR. CHRISTIANSEN-WENIGER, A. RIPPEN (2).

wohl möglich, daß sich dazu noch weitere Fälle ähnlicher Lebensgemeinschaften gesellen werden<sup>1</sup>.

Angesichts der großen Verbreitung, des Artreichtums der Leguminosen und der landwirtschaftlichen Nutzung vieler Vertreter dieser Familie ist die Stickstoffsammlung der Wurzelknöllchenbakterien der Leguminosen zweifellos von der größten Bedeutung für den Kreislauf des Stickstoffes in den Organismen. Die Leguminosen können durch die Symbiose mit *Bacillus radiceicola* ihren gesamten Stickstoffbedarf aus der Luft decken. Durch größere Mengen gebundenen Stickstoffes (Salpeter) wird die Knöllchenbildung und Stickstoffbindung gehemmt, durch ausreichende Bodenfeuchtigkeit und Durchlüftung gefördert<sup>2</sup>. Auch zur Bodenreaktion bestehen Beziehungen (O. ARRHENIUS [2]). Kali, Phosphorsäure, Kalk fördern den Knöllchenbesatz. Mittels serologischer Methoden konnte der Beweis für die Verschiedenheit der Leguminosenknöllchenbakterien erbracht werden (J. VOGEL und ZIFFEL, M. KLIMMER). In Böden, wo die zugehörigen Bakterienformen fehlen, z. B. in Moorböden oder beim Anbau landfremder Leguminosen hat sich die Impfung bewährt<sup>3</sup>.

TH. REMY u. RÖSING berechnen den jährlichen Stickstoffgewinn durch *Azotobacter* für ein Hektar eines Bodens mit 0,5% assimilierbaren Humusstoffen auf 50 kg Stickstoff. HENRY veranschlagt ihn für die Laubstreu des Waldes mit 13—32 kg Stickstoff. A. W. R. JOACHIM schätzt für Böden Ceylons die optimale Stickstoffbindung durch *Azotobacter* auf 125 kg, durch die Leguminose *Vigna oligosperma* auf 224 kg Stickstoff pro Hektar und Jahr. Nach W. SCHNEIDEWINDS (l. c. S. 50) Untersuchungen in Lauchstädt speichern Luzerne und Klee bis 400, Gründüngungspflanzen 120—250 kg Stickstoff pro Jahr und Hektar auf (vgl. auch H. WOZAK). Demgegenüber stehen Stickstoffverluste, vornehmlich durch Auswaschung hervorgerufen. W. SCHNEIDEWIND, D. MEYER u. F. MÜNTER fanden in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen W. KRÜGERS einen jährlichen Verlust von 96 kg Stickstoff pro Hektar in nichtbestellten gebrachten Lößlehmböden Lauchstädt; auf bestelltem Boden war hingegen einschließlich der in den Ernten enthaltenen Stickstoffmengen ein Gewinn von 33 kg Stickstoff pro Hektar und Jahr zu verzeichnen. Durch die Abfuhr des Erntestickstoffs aber wird die Bilanz negativ, und es würde bei Unterlassung der Stickstoffdüngung Raubbau an dem Stickstoffkapital des Bodens begangen werden (W. SCHNEIDEWIND, S. 69ff.). Günstiger steht der Wald im Hinblick auf die Erhaltung einer positiven Stickstoffbilanz, da die Waldbäume den aus den abgefallenen Blättern und Zweigen mikrobiell frei gemachten Stickstoff im Kreislauf wieder verwenden (s. Abb. 10). Doch können auch hier durch Störung der Nitrifikation im Waldboden die assimilierbaren Stickstoffmengen knapp werden und den Holzzuwachs begrenzen (M. BÜSGEN u. E. MÜNCH, S. 333ff.). In einem dauernd mit Vegetation bedeckten und sich selbst überlassenen Boden Rothamsteds, wo also zu den Leistungen der Bakterien noch die Zufuhr und die Auswaschung von Stickstoff durch die Niederschläge hinzukommt, fand A. D. HALL<sup>4</sup> im Verlaufe von 22—24 Jahren einen durchschnittlichen Gewinn von 41,6 kg Stickstoff pro acre und Jahr. Auch G. SENN spricht sich unter der Annahme einer großen Verbreitung zur Stickstoffbindung befähigter Organismen für die große Bedeutung dieses Prozesses zur Erhaltung des stofflichen Gleichgewichtes auf der Erde aus. Ja, S. KOSTYTSCHEW (1, S. 220) hält, unter Hinweis auf die in warmen Zonen mutmaßlich intensiv vor sich gehende Stickstoffbindung, eine rasche Zunahme des gebundenen Stickstoffs auf der Erde für wahrscheinlich.

Obwohl also auf unserer Erde der aus der Denitrifikation sich ergebende Stickstoffverlust durch den Gewinn an mikrobisch gebundenem Stickstoff mehr als wettgemacht werden dürfte, ist die Aufstellung einer zahlenmäßigen Bilanz nicht möglich, weil die Leistungen der an diesen Prozessen beteiligten Bakterien

<sup>1</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 194ff., 211 u. 220. — Ericaceen: M. Ch. RAYNER. — Nach H. MOLISCH (1) bindet der in gewissen Lebermoosen lebende *Nostoc* den Luftstickstoff. — Keine Befähigung der Mycorrhizen zur Stickstoffbindung: E. MELIN (3). Manche Wurzelpilze können jedoch Luft-N binden: H. WOLFF. — Die immer wieder aufgeworfene Frage der Stickstoffbindung durch Nichtleguminosen bespricht kritisch H. KODES.

<sup>2</sup> Nitrate: STROWD. — Bodentemperatur: F. R. JONES.

<sup>3</sup> Impfung von Nichtleguminosen: L. HILTNER, J. VOGEL.

<sup>4</sup> Andere Schätzungen bei TH. SCHLOESING u. LAURENT, KÜHN.

weder im einzelnen noch in ihrer Gesamtheit abgeschätzt werden können. Die Bedeutung dieser Vorgänge für den Stickstoffkreislauf auf der Erde selbst leuchtet aber sofort ein, wenn man bedenkt, daß alle übrigen Lebewesen lediglich an der Bewegung *gebundenen* Stickstoffes beteiligt sind, den Vorrat an diesem also weder vermehren noch vermindern können<sup>1</sup>.

Der Kreislauf der *Nitrate* auf unserem Planeten hat die eine Wurzel in der Oxydation des Luftstickstoffes bei den elektrischen Entladungen in der Atmosphäre, die andere in der bakteriellen Nitrifikation des Ammoniaks, wodurch der Nitratumlauf mit dem des Ammoniaks verkettet wird. Nur Pflanzen<sup>2</sup>, vor allem die höheren grünen Gewächse, vermögen aus den aufgenommenen Nitraten den Stickstoffbedarf ihres Körpers zu decken, während die Tiere an der Bewegung des Nitratstickstoffes sich kaum beteiligen, sondern hauptsächlich auf die Ausnützung der durch die Pflanzen reduzierten Form des gebundenen Stickstoffes angewiesen sind<sup>3</sup>.

Wenn auch der Gehalt der Niederschläge an salpetriger und Salpetersäure, entstanden durch die elektrische Verbrennung des atmosphärischen Stickstoffes, nur nach wenigen Milligrammen im Liter und Bruchteilen davon zählt<sup>4</sup>, so werden doch auf diese Weise in längeren Zeiträumen der Erdoberfläche Mengen zugeführt, die für den terrestrischen Nitratkreislauf nicht belanglos sind. Besonders im Verein mit dem gleichfalls aus der Luft in die Niederschläge eintretenden Ammoniak wird solcherart alljährlich dem Festlande und dem Meere ein nennenswerter Zuschuß an gebundenem Stickstoff zuteil, wenn er auch öfter in seiner Bedeutung für die Pflanzenernährung überschätzt wurde<sup>5</sup>.

Das mit den Niederschlägen herabgelangende oder bei der mikrobiellen Zersetzung von Stoffen organischen Ursprungs entstehende Ammoniak (Ammoniumsalze) kann durch die Nitritbildner zu Nitrit und dieses durch die Nitratbildner zu Nitrat oxydiert werden<sup>6</sup>. Die bei dieser Oxydation frei gewordene Energie dient den kohlenstoffautotrophen Nitrifikationsbakterien zur Reduktion der Luftkohlendioxid<sup>7</sup>. Doch werden auch heterotrophe Nitrobakterarten im Boden angegeben (J. SACK [1]).

Die Nitrifikation kommt wegen ihrer Verbreitung im Boden und Wasser<sup>8</sup> für die Entstehung der Nitrate und Nitrite auf der Erde hauptsächlich in Betracht und hat stellenweise sogar zur Bildung mächtiger Salpeterlager (Chilesalpeter) geführt. Weil das Optimum der Nitrifikation in einem verhältnismäßig schmalen Bereich der Wasserstoffionenkonzentration nahe dem Neutralitätspunkt liegt<sup>9</sup> und nur bei genügendem Sauerstoffzutritt vor

<sup>1</sup> Der Stickstoffbedarf der Kulturpflanzen und seine Deckung in Deutschland: P. EHRENBERG (3). Nach F. LÖHNIS (4) wird der gesamte Stickstoffbedarf der deutschen Ernten zu etwa  $\frac{2}{5}$  durch Stallmist und je  $\frac{1}{5}$  durch Handelsdünger, die Stickstoffbindung der Leguminosen und die Stickstofffixierung der im Boden frei lebenden Mikroben gedeckt.

<sup>2</sup> Nitratassimilation durch heterotrophe Pflanzen: Literatur bei F. LÖHNIS (3), S. 630; G. KLEIN u. Mitarbeiter, M. KRONBERGER, E. A. ALLISON.

<sup>3</sup> Erst in neuester Zeit ist man auf die Nitratreduktion durch tierische Gewebe aufmerksam geworden (FR. BERNHEIM u. M. DIXON).

<sup>4</sup> Literatur: Handwörterbuch der Naturwissenschaften. — S. SHAFFER.

<sup>5</sup> 1,2—3,6 kg Stickstoff, bei E. RAMANN (1) 2,5—24 kg, im Mittel 10 kg N pro Jahr und Hektar. E. HASELHOFF (1) veranschlagt ihn mit 14,25 kg. Siehe auch BUNTE, S. 111 ff.

<sup>6</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 181 ff., W. GOLTERS, A. BONAZZI (1), J. HEUBÜLT. — Autokatalytisches Formelbild der Nitrifikation: K. MIYAKE u. S. SOMA.

<sup>7</sup> S. WINOGRADSKY (5), O. MEYERHOF (2), H. ENGEL, S. A. WAKSMAN u. STARKEY, W. RUHLAND.

<sup>8</sup> Über Nitrifikation im Meer: B. ISSATSCHENKO.

<sup>9</sup> T. GAARDER u. O. HAGEM (1), G. TORBJORN u. O. HAGEM. — Jedoch gibt es auch an niedrige  $p_H$ -Werte angepaßte Nitrifikanten: T. GAARDER u. O. HAGEM (2), C. OLSEN, CH. BARTHEL u. N. BENGTON (4). W. WÖHLBIER fand noch bei  $p_H = 4,3$  im Boden Nitrifikation. Überhaupt scheint  $p_H$  des Bodens an sich nur von untergeordneter Bedeutung für die Nitrifikation zu sein: W. GAUGER u. H. ZIEGENSPECK.

sich geht, unterbleibt sie in der Regel in sauren oder schlecht durchlüfteten humusreichen Böden (gewisse Waldböden, Heideböden, Moor)<sup>1</sup>. In sauren Waldböden kann die Nitratbildung aus den stickstoffhaltigen Stoffen der Streuschicht unterbleiben, in sehr stark aciden Waldböden ist sogar eine Tendenz zur Denitrifikation zu beobachten. Auch in Alkaliböden (Szikböden Ungarns) fehlt sie in der Regel (F. ZUCKER). Organische Stoffe, z. B. Zucker, hemmen die Nitrifikation besonders in Kulturen, weniger im Boden (FRED u. DAVENPORT [2])<sup>2</sup>.

Die Nitrifikation in Ackerböden verläuft periodisch. Abgesehen von dem temperaturabhängigen Anstieg der Nitratbildung im Frühjahr und ihrem Abfall im Herbst und Winter, beobachtete S. LIMBACH noch ein Sommerminimum unbekannter Ursache. Die Salpeterbildung im Boden unter dem Einfluß verschiedener Kulturmaßnahmen, vor allem der Brache, bildet den Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen der russischen Versuchstationen (A. W. SABASCHNIKOFF). Nach D. FEHÉR (3) hängt der jahreszeitlichen Änderungen unterliegende Gehalt des Waldbodens an Gesamtstickstoff und Nitraten hauptsächlich von der durch die Temperatur bedingten Intensität der Mikrobentätigkeit ab. Das Nitrifikationsvermögen von Waldböden zeigt Beziehungen zur Art des Waldbestandes (A. NĚMEC u. K. KVAPIL).

Der öfter behauptete, von der Temperatur und anderen Faktoren unabhängige Einfluß der Jahreszeit auf die Tätigkeit der Bodenmikroben ist unsicher<sup>3</sup>. Luftzutritt, geeignete Feuchtigkeit und andere Faktoren bewirken einen lebhaften Verlauf der Nitratbildung<sup>4</sup>. Die verschiedenen Stickstoffverbindungen zeigen eine ungleiche Nitrifizierbarkeit im Boden (H. N. BATHAM). Sehr langsam verläuft die Nitrifikation der höheren Stickstoffverbindungen des Stalldüngers und ist fast ausschließlich auf seinen Ammoniakstickstoff beschränkt (CHR. BARTHEL u. N. BENGTSON [2], CHR. BARTHEL [7]). Die Ausnützung des Gründungsstickstoffes hängt u. a. auch von der Zusammensetzung der Gründungspflanzen ab und kann bis zu 80 % betragen. Junge stickstoffreiche Pflanzen zersetzen sich besonders schnell (F. LÖHNIS [5], S. A. WAKSMAN [5]). Die im Boden rasch vor sich gehende Nitrifizierung der Stickstoffverbindungen von Pilzgeweben untersuchte A. F. HECK.

Ein Teil des so gebildeten Salpeters fällt wegen seiner mangelhaften Absorption im Boden der Auswaschung<sup>5</sup> anheim und gelangt in die Hydrosphäre, wo er den pflanzlichen Bewohnern als Nährstoff zugute kommt. Ein anderer Teil unterliegt der biologischen Umwandlung durch gewisse Bakterien und Pilze, welche Nitrat zu Nitrit und bis zu Ammoniak reduzieren können, also die der Nitrifikation gegenläufige Umsetzung ausführen<sup>6</sup>. Die Hauptmenge aber fließt den grünen Pflanzen zu (O. ARRHENIUS [1]), die den Salpeter als ihre natürliche Stickstoffquelle für die Eiweißsynthese<sup>7</sup> in ihrem Körper gleichfalls zu Ammoniak reduzieren müssen und so den vor allem für die höheren Tiere bedeutsamen Kreislauf des Aminostickstoffes (E. ABDERHALDEN [4]) einleiten. Wie im Tierkörper durch den Angriff der proteolytischen Enzyme das Nahrungseiweiß zu Aminosäuren abgebaut wird, aus denen dann das Tier seine körpereigenen Proteine formt, so erfolgt auch ein ganz ähnliches Umschmelzen der Eiweißstoffe abgestorbener Tiere und Pflanzen oder der mit den Exkrementen ausgeschiedenen unverdauten Eiweißstoffe durch viele Bakterien und Pilze bei der Fäulnis<sup>8</sup>.

<sup>1</sup> TH. ARND (1), R. E. STEPHENSON, H. HESSELMANN.

<sup>2</sup> Eigene Hemmungsstoffe in Rohhumusböden nehmen H. VOSS u. ZIEGENSPECK an.

<sup>3</sup> O. LEMMERMANN u. L. WICHERS, BR. SCHÖNBRUNN, F. LÖHNIS (7), A. LUMIÈRE.

<sup>4</sup> W. BRUCE, CH. BARTHEL u. N. BENGTSON (5), L. WICHERS, CH. BARTHEL (1), TH. ARND (2).

<sup>5</sup> Zum Beispiel: W. GEILMANN, J. B. SMITH. — Absorption von Nitraten durch Schwarzerde: A. SCHMUCK (1).

<sup>6</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 173 u. 163; J. SACK (2) beschreibt eine aus Ammoniak Nitrat bildende, Cellulose zersetzende Bakterie, die unter anaeroben Bedingungen Nitrate zu Nitrit reduziert. — Nitratreduzierende Bakterien an Pflanzenwurzeln: A. SCHMUCK (2). — Die „Nitratfeindlichkeit“ der Hefen beruht auf der Reduktion des Nitrats zum giftigen Nitrit: K. PIRSCHLE (2). — Schimmelpilze: S. KOSTYTSCHEW u. E. TSWETKOWA, F. LÖHNIS (3), S. 623.

<sup>7</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 299ff., D. PRIANISCHNIKOW (6).

<sup>8</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 128ff. — Proteolytisches Vermögen der Mikroben: JANKE u. HOLZER (2). — Desamidierung: F. CZAPEK (2), S. 141, 162, 169. — Aminbildung bei der Eiweißfäulnis: F. CZAPEK (2), S. 143.

Die Aminosäuren sind auch sonst für viele Pflanzen ausgezeichnete Stickstoffquellen und können selbst von höheren Pflanzen<sup>1</sup> assimiliert werden. Zum großen Teil aber unterliegen die Aminosäuren weiterer mikrobieller Zersetzung<sup>2</sup>. Durch ihre Desamidierung und die anderer organischer Stickstoffverbindungen<sup>3</sup> kann Ammoniak auftreten, das ebenso wie das bei der Ammonifikation der tierischen stickstoffhaltigen Ausscheidungen (Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure)<sup>4</sup> entstehende Ammoniak den Ausgangspunkt für seinen Kreislauf in der Natur bildet<sup>5</sup>. Diesen Prozessen dürfte der größte Teil des in der Atmosphäre enthaltenen Ammoniaks entstammen<sup>6</sup>, der mit den Niederschlägen wieder zur Erde zurückkehrt.

Das durch die im Boden sich abspielenden Zersetzungen entstandene oder das mit den Niederschlägen ihm einverleibte Ammoniak wird größtenteils physikalisch oder chemisch im Boden gebunden<sup>7</sup> oder biologisch (F. LÖHNIS [3], S. 626) durch Bakterien, Algen und besonders Pilze, für deren Stickstoffbedarf Ammoniumsalze sich hervorragend eignen, festgelegt, d. h. in Eiweißstickstoff übergeführt, sofern es nicht nitrifiziert wird. Durch die Geschwindigkeit der Ammonifikation wird die Geschwindigkeit der Nitrifikation im Boden begrenzt (C. OLSEN). Wo die Nitrifikation fehlt oder mangelhaft verläuft, werden Ammoniumsalze den höheren Pflanzen als Nahrung dienen. Mittels steriler Kulturen wurde die Verwertbarkeit von Ammoniumsalzen als Stickstoffquelle für die höheren Pflanzen einwandfrei und wiederholt bewiesen, neuerdings auch die Verwertbarkeit von Nitriten (W. MEVIUS und J. DIKUSSAR).

Die oft erörterte Frage, ob Nitrat oder Ammoniak die für sie geeignetere Stickstoffform vorstellt, erfuhr in den letzten Jahren eine Förderung. Fußend auf AD. MAYERS (3) Feststellung von der „physiologischen“ Acidität der Ammoniumsalze, fand D. PRIANISCHNIKOW (5) bei Ausschaltung der schädlichen Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration das Ammoniumsalz dem Nitrat überlegen. W. MEVIUS hingegen beobachtete mit abnehmender Acidität der Nährlösung eine gesteigerte Schädigung durch Ammoniumsalze, die er der Giftigkeit des aus ihnen hydrolytisch abgespaltenen Ammoniaks zuschrieb. In neuester Zeit gelangte einerseits K. PIRSCHLE (4) zu dem Ergebnis, daß die unterschiedliche Wirkung der beiden Stickstoffformen nur in einem ziemlich engen, unter  $p_H$  7 liegenden Reaktionsgebiet durch die verschiedene physiologische Reaktion ihrer Salze ausreichend begründet sei, in allen anderen  $p_H$ -Bereichen aber die Überlegenheit der Nitrate hervortrete. Andererseits führt D. PRIANISCHNIKOW (2) selbst an, das der Nährwert der beiden Stickstoffquellen nicht allein von der Wasserstoffionenkonzentration, sondern auch von der sonstigen Zusammensetzung der Nährlösung abhängt. D. PRIANISCHNIKOW (6, 1, 4) erblickt im Ammoniak das Alpha und Omega des Stickstoffwechsels in Pflanze und Tier, denn die Verwendung der Nitrate zur Eiweißbildung in der Pflanze setzt ihre Reduktion zu Ammoniak voraus und auf der anderen Seite erscheint das Ammoniak beim oxydativen Zerfall der Aminosäuren (des Eiweißes) in Tier und Pflanze wieder (vgl. auch K. MOTHES). Möglich, daß die Verarbeitung der Salpetersäure in der höheren Pflanze über die Zwischenstufe des Hydroxylamins erfolgt, denn BLOM gelang es bei der Nitratreduktion durch Bodenbakterien diesen Stoff als Intermediärprodukt abzufangen.

<sup>1</sup> F. CZAPEK (5); hier auch über andere organische Stickstoffverbindungen. — H. HESSELMANN.

<sup>2</sup> Z. B. Indolbildung: E. ZDANSKY.

<sup>3</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 154ff., G. GUITTONEAU (2). — Chitinzeretzung: W. BENECKE (1), T. FOLPMERS. — Abbau organischer Stickstoffverbindungen des Humus: H. SÜCHTING.

<sup>4</sup> F. HONCAMP, O. NOLTE (3). — Zersetzung des Harnstoffes im Boden: F. LITTAUER. — Hippursäure und Harnstoff als Nährstoffe für Pflanzen: TH. BOKORNY, K. PIRSCHLE (1). — Auswaschung des Harnstoffs: R. BUS.

<sup>5</sup> F. CZAPEK (2), S. 141, 162, 169.

<sup>6</sup> P. EHRENBERG (1). Ein Teil des Luftammoniaks ist vulkanischen Ursprungs. — Ausscheidung von Ammoniak und Aminen durch höhere Pflanzen: G. KLEIN u. M. STEINER, M. Steiner.

<sup>7</sup> Zum Beispiel: K. MIYAKE u. Mitarbeiter.



## VII. Der Kreislauf des Schwefels<sup>1</sup>.

Wie der Stickstoff ist auch der Schwefel für alle Organismen ein unentbehrliches Element, und sein Kreislauf weist mannigfache Analogien mit dem des Stickstoffes auf. Gleich den Nitraten werden die Sulfate von den Pflanzen aufgenommen und reduziert. In der reduzierten Form der Thiogruppe beteiligt sich der Schwefel am Aufbau der pflanzlichen Eiweißstoffe<sup>2</sup>, mit denen er in den Tierkörper eintritt. Ein Teil des Schwefels erscheint allerdings in wiederoxydierter Form als freie und Ätherschwefelsäure oder als Thiosulfat im Harn höherer Tiere<sup>3</sup>. Bei der Fäulnis tierischer und pflanzlicher Eiweißstoffe wird der in ihnen enthaltene Schwefel von vielen aeroben und anaeroben Bakterien als Schwefelwasserstoff abgespalten<sup>4</sup>, vergleichbar mit dem bei der Desamidierung der Aminosäuren auftretenden Ammoniak. So wie dieses aber auch durch mikrobielle Reduktion aus Nitraten entstehen kann, so ist auch ein Teil des in der Natur entstehenden Schwefelwasserstoffes als Reduktionsprodukt von Sulfaten durch bakterielle Desulfuration entstanden, einem unter anaeroben Bedingungen im Schlamm, in größeren Wasser- und Bodentiefen verlaufenden Vorgang, der die beteiligten Mikroben mit Sauerstoff versorgt. Die zu dieser Reduktion erforderliche Energie verschaffen sich die Bakterien aus der Oxydation organischer Materialien<sup>5</sup>, z. B. unter Ausnutzung der bei der Methangärung der Cellulose entstehenden Verbindungen.

Das Gegenstück zu der Sulfatreduktion und ein Analogon zur Nitrifikation stellen die Leistungen jener kohlenstoffautotropher Bakterien dar, die das Vermögen besitzen Schwefelwasserstoff und Sulfide, Thiosulfate und andere Säuren des Schwefels sowie elementaren Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydieren und die dabei frei werdende Energie zur Reduktion des Kohlendioxyds zu verwenden<sup>6</sup>. Sofern diese schwefeloxydierenden Bakterien zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffes Luftsauerstoff benötigen, der allein schon die Oxydation des Schwefelwasserstoffes auszuführen vermag, erscheint das Vorkommen dieser Bakterien an Orten mit niedriger Sauerstoffspannung als eine zweckdienliche Anpassung. Die Oxydation des Schwefelwasserstoffes kann intracellulär (BEGGIATOIA u. a.) oder nach seinem rein chemischen Zerfall über elementaren Schwefel extracellulär erfolgen (K. LANTZSCH [2]). Der Denitrifikation durch anaerobe autotrophe, schwefeloxydierende Bakterien wurde bereits auf S. 310 Erwähnung getan. Doch wurden auch fakultativ anaerobe und zur Heterotrophie befähigte Thiosulfatbakterien bekannt, die auch organische Schwefelverbindungen verwerten können und den darin enthaltenen Schwefel über elementaren Schwefel zu Sulfat oxydieren. Das dabei auftretende Nitrit entstammt der Reduktion von Nitraten, die bis zu Ammoniak fortschreiten kann, oder der Oxydation vorhandenen Ammoniums (K. TRAUTWEIN, G. KLEIN und A. LIMBERGER). Die Fähigkeit zur Oxydation elementaren Schwefels scheint unter den Bodenmikroben weitverbreitet zu sein<sup>7</sup>. Durch die Neubildung der Sulfate ist der Kreislauf des Schwefels geschlossen.

<sup>1</sup> W. OMELIANSKI, F. LÖHNIS (3), S. 705 ff.

<sup>2</sup> Über den Schwefel in Senfölen, das Auftreten von Schwefelkohlenstoff als pflanzliches Stoffwechselprodukt u. a. bei F. CZAPEK (3), S. 183 ff.

<sup>3</sup> E. ABDERHALDEN (2), S. 636. — Vorkommen von Äther-Schwefelsäuren: C. NEUBERG (4).

<sup>4</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 148. — Auftreten von Mercaptan und Aethylsulfid bei der Eiweißfäulnis: M. KONDO.

<sup>5</sup> F. CZAPEK (3), S. 167; EMMERICH u. O. LOEW, L. RUBENTSCHIK. — Sulfatreduktion in tiefen Bodenschichten: C. W. H. WOLZOGEN-KÜHR. — In Faeces: R. KOCHMANN.

<sup>6</sup> Literatur bei F. CZAPEK (3), S. 59; S. A. WAKSMAN u. STARKEY.

<sup>7</sup> Schwefeloxydation im Boden: A. DEMOLON, W. RUDOLFS (1); S. A. WAKSMAN (9); A. RIPPEL (5). — Zinkblende: A. HELBRONNER u. W. RUDOLFS. — Pyrit: W. RUDOLFS (2).

Ähnlich wie im Umlaufsystem des Stickstoffes sorgen auch hier die Niederschläge für den Rücktransport der durch vulkanische Exhalationen oder bei der Verbrennung von Kohle in die Atmosphäre gelangten Schwefel- und schwefligen Säure<sup>1</sup>, sowie des von Bodenmikroben gelieferten Schwefelwasserstoffes<sup>2</sup>.

Die Wandlungen des Schwefels im Boden<sup>3</sup> sind noch unzulänglich bekannt. A. RIPPEL (2) verwies auf die schwere Mineralisierbarkeit des in Humussubstanzen organisch gebundenen Schwefels und auf die Assimilation und zeitweise Festlegung von Sulfaten durch Bodenmikroben bei Anwesenheit ausreichender Kohlenstoffverbindungen.

Die Schwefelsäure im Boden wird, sofern sie nicht biologische Verwendung findet oder auf dem Umwege über Organismen in Sulfiden festgelegt wird, vom Boden nur sehr mäßig zurückgehalten. So mag es zur Anhäufung schwefelsaurer Salze im Meere gekommen sein. Auswaschung, Festlegung und ungenügende Ergänzung durch Niederschläge oder Düngung könnte zu einer den Pflanzen-ertrag schon schmälern- den Verminderung der Sulfate in manchen Böden führen (BACON und LINT).

Weniger Bedeutung für den Kreislauf der Stoffe in der Natur haben solche Mikroben, die die Fähigkeit zur Oxydation bzw. Reduktion von Verbindungen des Selen-, Tellurs u. a.<sup>4</sup> besitzen. Da jedoch ihre Tätigkeit sehr an die eben geschilderten Wandlungen des Stickstoffs und Schwefels erinnert, mögen sie hier kurz erwähnt werden.

## VIII. Der Kreislauf des Phosphors.

Der Umlauf dieses für alle Lebewesen notwendigen Baustoffes vollzieht sich heute fast ausschließlich in Form seiner höchsten Oxydations- und Hydratationsstufe, der Orthophosphorsäure. Die dem Mineralreich entstammende Phosphorsäure scheint auf ihren mannigfachen Wanderungen durch die Welt der Lebewesen im Gegensatz zu den bisher besprochenen Elementen weniger tiefgreifende Umformungen zu erleiden, als vielmehr in salz- und esterartige Bindungen einzugehen (Calciumphosphat der Knochen, organische Bindung in Phosphatiden, Nucleoproteiden, Nucleoalbuminen, Phytin, Zuckerphosphorsäureestern<sup>5</sup>). Den Angaben über Phosphorsäure reduzierende Mikroben<sup>6</sup> wäre durch eingehende Untersuchungen nachzugehen. Ungeklärt ist die Herkunft der von K. LOHMANN in Muskeln, Hefe und anderen Objekten sichergestellten oder wahrscheinlich gemachten Pyrophosphatfraktion. Von T. KITASATO, C. NEUBERG und K. P. JACOBSON ist gezeigt worden, daß sich der Wirkungsbereich der Phosphatasen auch auf Meta- und Pyrophosphate erstreckt.

Als wichtigster Lieferant der Phosphorsäure ist der Apatit zu bezeichnen, ein in den Eruptivgesteinen sehr allgemein, wenn auch meist nur in geringen Mengen anzutreffendes Mineral, das die Phosphorsäure in schwer löslicher Form, an Calcium, gebunden enthält. Für den Übergang dieser Phosphorsäure in die Organismen und für ihre sonstigen Umsetzungen im Boden ist ihre Umwandlung in die wasserlösliche Form erforderlich. Weil nur ihre Alkalisalze und primären Salze mehrwertiger Metalle wasserlöslich sind, wird die Phosphorsäure auf ihrem

<sup>1</sup> Handwörterbuch der Naturwissenschaften. — Vulkanische Exhalation der Solfatara: A. RITTMANN. — Rauchschäden durch schweflige Säuren: J. STOKLASA (6), A. WIELER (1, 2).

<sup>2</sup> BUNTE, S. 120. V. SCOTT u. J. H. EATON.

<sup>3</sup> Literatur bei F. CZAPEK (3), S. 515, Fußnote 2.

<sup>4</sup> J. G. LIPMAN u. S. A. WAKSMAN, F. CZAPEK (3), S. 169.

<sup>5</sup> Physiologische Bedeutung der Phosphorsäure: FR. LAQUER, J. BODNÁR.

<sup>6</sup> Reduktion zu Phosphorwasserstoff: Š. DVOŘÁK. — Weitere Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 149, 348; H. K. BARRENSCHEEN u. M. A. BECKH-WIDMANNSTETTER, M. A. JEGOROFF. — Reduktion zu phosphoriger und unterphosphoriger Säure führt RUDAKOV an. Dagegen F. LIEBERT.

Umlaufe immer wieder in die schwer lösliche Form gedrängt und erscheint deshalb vielfach in Verkettung mit dem Kreislaufe des Calciums; so kann lösliche Phosphorsäure im Boden durch Bindung an Kalk, aber auch an Aluminium, Eisen und andere Basen wiederum festgelegt werden. Bei der Aufschließung schwer löslicher Phosphate im Boden<sup>1</sup> wird die von den Bodenmikroben und den Wurzeln höherer Pflanzen ausgeschiedene Atmungskohlensäure eine Rolle spielen. Aber auch stärkere Säuren werden sich daran beteiligen, so verschiedene organische Säuren, die von zahlreichen aeroben und anaeroben Bodenorganismen (C. G. HOPKINS und A. L. WHITING), vielleicht auch von Wurzeln höherer Pflanzen ausgeschieden werden. Unter Umständen kann selbst Schwefelsäure als Produkt „physiologisch saurer Reaktionen“ (E. HASELHOFF [2]) und der Oxydation des Schwefels (McLEAN, J. G. LIPMAN und Mitarbeiter, LANTZSCH [2]) wirksam in diese Lösungsvorgänge eingreifen. Den höheren Pflanzen kommt ein verschieden starkes Aufschließungsvermögen gegenüber schwer löslichen Bodenphosphaten zu<sup>2</sup>.

Sofern die so löslich gemachte Phosphorsäure nicht wieder chemisch festgelegt wird<sup>3</sup>, wird sie von den Bodenmikroben oder von den höheren Pflanzen assimiliert. Aus pflanzlicher Nahrung tritt sie, meist in organischer Bindung, in den Tierkörper über, der aber auch anorganische Phosphate verwerten kann. Die organisch gebundene Phosphorsäure tierischer Exkreme und abgestorbener Organismen wird durch mikrobielle Zersetzung für die Verwertung durch die Pflanze frei<sup>4</sup>, sofern organische Phosphorsäureverbindungen nicht schon als solche von den Pflanzen aufgenommen werden<sup>5</sup>. Die in tierischen Exkrementen und Skeletsubstanzen enthaltene Phosphorsäure kann sich unter Umständen lokal zu abbauwürdigen Lagern anhäufen, die zur Deckung des Phosphorsäurebedürfnisses der Kulturpflanzen herangezogen werden (V. M. GOLDSCHMIDT [3, 4]).

Der Gesamtkreislauf der Phosphorsäure auf der Erde birgt ein ungelöstes Problem. V. M. GOLDSCHMIDT (1) verweist darauf, daß die aus den Silicatgesteinen gelöste oder verschwemmte Phosphorsäure im Gegensatz zu anderen chemischen Elementen im Meerwasser oder in den Sedimentgesteinen eine bedeutende prozentische Verminderung gegenüber ihrem Anteil an der Zusammensetzung der Silicathülle der Erde aufweist. Er denkt an die Möglichkeit ihrer Anreicherung in den Tiefen der Ozeane, aus denen sie mangels Strömungen und tierischen Lebens nicht wieder emporgebracht werden kann. Der Beschaffung der Phosphorsäure, die heute schon mancherorts als Minimumfaktor das Ausmaß der Pflanzenproduktion bestimmen dürfte, gilt die Sorge der Zukunft.

Im Anschluß an den Kreislauf des Phosphors sei hier auf den des ihm nahestehenden Arsens hingewiesen. Das im Boden und Meer enthaltene Arsen gelangt über die Pflanze in das Tier. Auch die Luft kann infolge Verbrennung arsenführender Kohlen arsenhaltig sein (J. BANG).

## IX. Der Kreislauf der übrigen Elemente.

Die *Kieselsäure*, ein in der Organismenwelt überaus verbreiteter Aschenstoff, ist besonders im Pflanzenreiche, und da wieder in gewissen Gruppen (Diatomeen, Equisetaceen, Gramineen, Cyperaceen, Palmen u. a.) als Einlagerung in den

<sup>1</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 507 u. 521ff. — J. STOKLASA (9), W. W. BUTKEWITSCH, K. DREWES.

<sup>2</sup> D. PRIANISCHNIKOW (3), S. 268; M. v. WRANGELL (1), E. A. MITSCHERLICH (2), P. EHRENBERG (4), UNGERER, G. S. FRAPS, CH. BRIOUX u. S. DAS.

<sup>3</sup> W. H. HARRVISON u. S. DAS, S. SKALKIJ, J. S. MARAIS. — Biologische Absorption: J. STOKLASA (9), DUCHETSCHKIN.

<sup>4</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 339 u. 348. — Lecithinspaltung durch Bakterien: F. CZAPEK (1), S. 783. — Nucleoproteidspaltung durch Bakterien: A. KOCH u. J. OELSNER. — Organischer Phosphor im Boden: O. SCHREINER, J. T. AUTEN.

<sup>5</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 507.

Zellmembranen<sup>1</sup> von Bedeutung. Die in die Pflanzen eintretende Kieselsäure wird als Kieselsäurehydrat (oder  $\text{SiO}_2$ ), wahrscheinlich in nichtkolloider Form, aufgenommen. Organische Kieselsäureverbindungen aus Pflanzen sind bisher nicht bekannt geworden. Die Quelle der in den Organismen enthaltenen Kieselsäure sind die verwitternden Silicate, aus denen die Kieselsäure durch stärkere Säuren verdrängt wird. An der Silicatzersetzung, die primär der hydrolysierenden Wirkung des Wassers und sekundär dem Angriff der darin gelösten Kohlensäure zugeschrieben wird (E. RAMANN [1], S. 24 und 37), sind auch Organismen<sup>2</sup> beteiligt, Bakterien, Flechten, vielleicht auch die Wurzeln höherer Pflanzen. In heißen Quellen können durch gewisse Schizophyceen mächtige Kieselsinterbildungen veranlaßt werden. Die Kieselschalen und Skelete abgestorbener Organismen (Diatomeen, Radiolarien, Spongien) können sich am Grunde der Gewässer zu erdigen oder festen Kieselbänken anhäufen oder zur Bildung von Konkretionen (Feuersteine in Kreide) führen<sup>3</sup>.

Was die *Halogene* betrifft, so spricht das Vorkommen von Jod und Brom<sup>4</sup> in gewissen Meeresalgen, in der Schilddrüse, die weite Verbreitung kleiner Mengen Fluors in den Organismen für die Bedeutung dieser Elemente im organischen Kreislauf der Stoffe.

Eine weitgehende Klarlegung erfuhr durch die Arbeiten der letzten Jahre der Kreislauf des *Jods* in der Natur<sup>5</sup>. Aus diesen Forschungen geht vor allem die Anreicherung der Biosphäre und der organogenen Sedimente an diesem, aus verwitterndem Gestein ausgelaugten Elemente hervor. Seit langem schon ist der hohe Jodgehalt des Meeres und seiner Bewohner bekannt. Auch die Atmosphäre ist an dem Kreislauf beteiligt, da aus dem Boden und Meer Jod entweicht. Durch Niederschläge, zum Teil auch durch direkte Aufnahme mittels der pflanzlichen Assimilationsorgane, gelangt es wieder auf die Erde zurück.

Besonders aber ist das *Chlor* in Form von Chloriden in der Organismenwelt verbreitet. Die im Meere enthaltenen Chloride werden mit dem durch Sturm und Brandung zerstäubten Wasser durch Luftströmungen landeinwärts getragen, fallen mit den Niederschlägen zur Erde und kehren größtenteils wieder durch das strömende Wasser ins Meer zurück, wodurch der Kreislauf des „cyclischen Salzes“<sup>6</sup> geschlossen wird. Die seiner Einwirkung mehr oder weniger entzogenen Pflanzen des Binnenlandes und Gebirges sind demgemäß kochsalzärmer<sup>7</sup>.

Die bei der Verwitterung der Silicate als wasserlösliche Salze der Kieselsäure oder Kohlensäure in Lösung gehenden *Metalle* können nur im Zustande der Lösung in die Organismen eintreten, in welchen sie teils als Ionen, teils in

<sup>1</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 357 u. 449, F. BRIEGER und im Abschnitt „Anorganische Bestandteile“ dieses Handbuches. — Kieselkörper: F. NETOLITZKY. — Aufnahme der Kieselsäure durch Wurzeln: F. CZAPEK (2), S. 516. — Resorption der Kieselsäure im Tierkörper: FR. BREEST.

<sup>2</sup> Silicatzersetzung durch Bakterien: K. BASSALIK (2), D. WRIGHT; durch Flechten: E. BACHMANN, E. FREY; durch Pilze: G. KUNZE.

<sup>3</sup> O. VON FÜRTH, S. 589. — Biogene Kieselgesteine: H. ROSENBUSCH, J. PIA.

<sup>4</sup> Literatur bei F. CZAPEK (2), S. 520. — Jod in Meeresalgen: P. FREUDLER u. Mitarbeiter, C. SAUVAGEAU (1). — Über den Kreislauf des Jods in der Natur, Jod im Stoffwechsel: TH. V. FELLEBERG (1, 2); BLEYER, H. NIKLAS u. Mitarbeiter; K. SCHARRER u. A. STROBEL. Hier weitere Literatur. — M. V. WRANGELL (2), J. STOKLASA (7), G. KLEIN, R. KÖHLER. — Brom im tierischen Organismus: H. BERNHARDT u. H. UCKO. — In Florideen: C. SAUVAGEAU (2).

<sup>5</sup> Zusammenfassende Darstellungen: TH. V. FELLEBERG (2), K. SCHARRER, R. GRIESBACH, W. GAUS u. R. GRIESBACH, W. ROMAN.

<sup>6</sup> G. LINCK (1), S. 1050. — Nach S. SHAFFER schwanken die in den Niederschlägen gefundenen Chlormengen sehr; wegen ihres wechselnden Gehaltes an K:Na dürfte das in ihnen enthaltene Chlor nur zum kleinen Teil als „cyclisches Salz“ dem Ozean entstammen.

<sup>7</sup> MUNTZ; ELLIOT, ORR und WOOD, BUNTE, S. 120.

komplexer Form sehr mannigfachen Funktionen dienen, um teilweise schon während ihres Lebens mit den Exkrementen und restlos nach deren Tode wieder in die unbelebte Natur zurückzukehren. Wohl der größte Teil dieser Metalle wird, ebenso wie die bei der Verwitterung entstandenen tonerdereichen Produkte, durch fließendes Wasser über weite Strecken transportiert. *Eisen*, *Mangan* und besonders *Kalk* mit *Magnesium* (Dolomit) werden dabei vielfach unter Mitwirkung von Organismen in unlöslicher Form ausgefällt<sup>1, 2</sup>. Besondere Erwähnung verdient das Eisenoxydul als Atmungsmaterial der Eisenbakterien<sup>3</sup>. Während die in Flußwässern gelösten Salze im Verhältnis Carbonate: Sulfate: Chloride = 80 : 13 : 7 stehen, beträgt dieses Verhältnis im Meerwasser 0,21 : 10,34 : 89,45 (BUNTE, S. 231). Die am längsten in Lösung bleibenden Alkalien neben Magnesium haben sich so als Chloride oder Sulfate im Laufe der Zeit in den Meeren angereichert und können nur zum geringsten Teil durch den Kreislauf des cyclischen Salzes oder auf dem Umwege über Salzlagerstätten neuerlich in den Stoffwechsel der Landorganismen eintreten. Für die Ernährung der Pflanzen und damit auch für das gesamte Leben auf dem Festlande ist von der größten Bedeutung die verhältnismäßig hohe Adsorption des *Kaliums* im Boden, die es vor einer raschen Auswaschung bewahrt und so den Pflanzen erhält (V. M. GOLDSCHMIDT [1]). Für Düngungszwecke kommt zufolge seiner leichten Löslichkeit das Kali der schier unerschöpflichen Salzlagerstätten in Frage<sup>4</sup>. Verhältnismäßig leicht zugänglich ist den Pflanzen das Kalium der Glimmer<sup>5</sup>.

### Literatur.

ABDERHALDEN, E.: (1) Biochem. Z. **156**, 51 (1925); (2) Lehrbuch der physiologischen Chemie **1**. 1920; (3) Lehrbuch der physiologischen Chemie **2**. 1921; (4) Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier. Berlin 1924; (5) Biochemisches Handlexikon **1**, I, 17. — ADAMS u. WILLIAMSON: Ref. Naturwiss. **14**, 50 (1926). — ALBERT, R.: Chem. d. Erde **4**, 27 (1928). — ALLISON, E. A.: Soil Sci. **24**, 79 (1927). — ANDERSON, J. A.: Ebenda **21**, 115 (1926). — ANGERER, C. v.: Arch. f. Hyg. **89**, 262 (1921). — APPELMAN, C. O.: Soil Sci. **24**, 241 (1927). — ARENS, K.: Planta **10**, 814 (1930). — ARMSBY, H. P., u. C. R. MOULTON: Das Tier als Verwandler von Stoff und Kraft. New York 1925. — ARND, TH.: (1) Landw. Jb. **51**, 297 (1917); Zbl. Bakter. II **49**, 1 (1919); Z. Pflanzenernährg usw. **A 4**, 53 (1925); (2) Mitt. Ver. Fördg dtsch. Moorkde **49**, 313 (1921). — ARRHENIUS, O.: (1) Kgl. Landbr. Akad. Handl. Tidskr. **1926**, 226. Ref. Z. Pflanzenernährg usw. **A 13**, 433 (1929); (2) Z. Pflanzenernährg usw. **A 4**, 348 (1925). — ARRHENIUS, SV.: (1) Das Werden der Welten. Leipzig 1909; Erde und Weltall. Leipzig 1926; (2) Zit. bei E. KAYSER: Lehrbuch der allgemeinen Geologie, S. 100, 114. 1921. — ARTIS: Ref. Chem. Zbl. **1916 II**, 1119. — ASTON, F. W.: Ref. bei SCHÜTT: Umschau **1925**, 690. — ATKINS, W. R. G.: J. Mar. biol. Assoc. **14**, 89, 447 (1926). Ref. Ber. Biol. **3**, 408 (1927). — AUTEN, J. T.: Soil Sci. **16**, 281 (1923).

BACH u. SIERP: Zbl. Bakter. II **58**, 401 (1923); **59**, 1 (1923). — BACH, M.: Landw. Versuchsstat. **104**, 245 (1926). — BACHMANN, E.: Jb. Bot. **44**, 1 (1907); Ber. dtsch. bot. Ges. **35**, 464 (1917); **36**, 528 (1918). — BACON u. LINT: Amer. Fertilizer **59**, 10 (1923).

<sup>1</sup> Literatur über Kalkfällung und -inkrustation s. S. 304 unter Fußnote 1 J. GRÜSS. — Bedeutung der Cyanophyceen für die Travertinbildung: S. PRÁT (1), H. KLÄHN. — Eisen- und Manganfällung bei Bakterien und Pilzen: Literatur bei F. CZAPEK (3), S. 61, E. NAUMANN (2), J. M. LEWIS; bei Algen: s. F. CZAPEK (2), S. 356. — Bei Wasserpflanzen: H. MOLISCH (2), M. PERUŠEK, E. NAUMANN (3). — Kalkverbindungen im Boden: C. SHOREY, A. FRY u. HAGEN.

<sup>2</sup> C. S. MUDGE denkt an die Mitwirkung von eisenabscheidenden Bakterien bei der Ortsteinbildung.

<sup>3</sup> Literatur bei F. CZAPEK (3), S. 61, S. WINOGRADSKY (4), CHOLODNY. — Mangan-oxidation: M. W. BEJERINCK (1).

<sup>4</sup> Die in Betracht kommenden Weltreserven werden auf 3 Milliarden Tonnen Kali geschätzt. (Le Phosphate et les Engrais chimiques. Paris 1928.)

<sup>5</sup> E. BLANCK (2), B. HANSTEEN-CRANNER, J. M. DOBRESKU.

- Ref. Z. Pflanzenernährg usw. B 5, 279 (1926). — BALKS: Landw. Versuchsstat. **103**, 221 (1925). — BANG, J.: Biochem. Z. **165**, 380 (1925). — BARRENSCHEEN, H. K., u. M. A. BECKH-WIDMANNSTETTER: Ebenda **140**, 279 (1923). — BARTELS, J.: Naturwiss. **16**, 301 (1928). — BARTHEL, CHR.: (1) Fortschr. Landw. **1**, 37 (1926); (2) Nord. Jordbrugsf. **5/6**, 298 (1923/24); (3) Z. Pflanzenernährg usw. B 8, 557 (1929). — BARTHEL, CHR., u. N. BENGTSOON: (1) Kgl. Landbr. Akad. Handl. Tidskrift **1926**, 249; **1927**, 306; (2) Ebenda **1926**, 796; (3) Ref. Fortschr. Landw. **2**, 441 (1927); (4) Ref. Z. Pflanzenernährg usw. **3**, 427 (1924); (5) Soil Sci. **8**, 243 (1919); — BASCHIN, O.: Naturwiss. **15**, 559 (1927). — BASSALIK: (1) Jb. Bot. **53**, 255 (1913); (2) Z. Gärungsphysiol. **2**, 1 (1912); **3**, 15 (1913). — BATHAM, H. N.: Soil Sci. **20**, 337 (1923); **24**, 187 (1927). — BAU, A.: Z. techn. Biol. **88**, 1 (1924). — BAVENDAMM, W.: Z. Pflanzenkrkh. **38**, 257 (1928); Zbl. Bakter. II **76** (1928). — BAYNE-JONES, ST., u. H. S. RHEES: J. Bacter. **17**, 123 (1929). Ref. Ber. Physiol. **51**, 135. — BEDERCKE, E.: Naturwiss. **11**, 123 (1923). — BEHREND u. BERG: Chemische Geologie. Stuttgart: Enke 1927. — BEIJERINCK, M. W.: (1) Fol. microbiol. **2**, 123 (1913); (2) Jaarb. Akad. Wetensch. Amsterd. **28**, 845 (1920). — BENECKE, W.: (1) Bau und Leben der Bakterien. Leipzig 1912; (2) Bot. Ztg **63**, 227 (1905). — BERGAMASCHI: Atti Accad. naz. Lincei **9**, 238 (1929). Ref. Ber. Biol. **12**, 182 (1929). — BERKER: Landw. Jb. f. Bayern **18**, 128 (1928). — BERNHARDT, H., u. H. UCKO: Biochem. Z. **155**, 174 (1925); **170**, 459 (1926). — BERNHEIM, FR., u. M. DIXON: Biochem. J. **22**, 125 (1928). — BLANCK, E.: (1) Die ariden Denudations- und Verwitterungsformen der sächsisch-böhmischen Schweiz. 1922; (2) J. Landw. **60**, 97 (1912); **61**, 1 (1913); Landw. Versuchsstat. **84**, 399 (1914); (3) Handbuch der Bodenlehre. Berlin: Julius Springer 1929—31. — BLANCK u. GEILMANN: Tharandter forstl. Jb. **75**, 89 (1924). — BLANCK, RIESER u. ZAPP: Chem. d. Erde **2**, 15 (1925); **2**, 446 (1926). — BLEYER, NIKLAS u. Mitarbeiter: Biochem. Z. **170**, 265, 277, 300 (1926). — BLOM: Biochem. Z. **194**, 392 (1928). — BOCK, FR.: Zool. Anz. **61**, **64** (1924/25). — BODNÁR, J.: Biochem. Z. **165**, 1 (1925). — BOKOR, R.: Arch. Mikrobiol. **1**, H. 1 (1930). — BOKORNY, TH.: Biochem. Z. **132**, 197 (1922). — BONAZZI, A.: (1) Bot. Gaz. **68**, 194 (1919); J. Bacter. **6**, 479 (1921); (2) J. Bacter. **6**, 331 (1921). — BONNET, F. W.: Een. Exper. omtre. de Theorie van PÜTTER. Dissert., Amsterdam 1927. — BORTELS, H.: Biochem. Z. **182**, 301 (1927). — BRANDT, K.: Wiss. Meeresunters. Kiel, N. F. **4**, 215 (1899); **6**, 25 (1902); Beih. Bot. Zbl. **16**, 383 (1904). — BREEST, FR.: Biochem. Z. **108**, 309 (1920). — BRECHLEY, W. E., u. K. WARINGTON: Ann. of Bot. **41**, 167 (1927). — BRIEGER, F.: Ber. dtsh. bot. Ges. **42**, 347 (1924). — BRIGNI, E.: Staz. sper. agrar. Ital. **59** (1926). Ref. Internat. landw. Rdsch. **1927**, 162. — BRIOUX, CH.: C. r. **175**, 1096 (1922). — BRUCE, WILLIAMS: Bot. Gaz. **62**, 311 (1916). — BRUN, A.: Recherches sur l'exhalaison volcanique. Genf 1911. — BUNTE, H.: Das Wasser. MUSPRATTS Handbuch der technischen Chemie **11**, 4. Aufl. Braunschweig 1918. — BURD, J. S.: Soil Sci. **20**, H. 3—5 (1926). — BURGERSTEIN, A.: Die Transpiration der Pflanzen. Jena 1904. — BURILL, TH. J., u. R. HANSEN: Agricult. Exp. Stat. Univ. Illinois **1916**, Bull. 202. — BUS, R.: Fortschr. Landw. **4**, 1 (1929). — BÜSGEN, M., u. E. MÜNCH: Bau und Leben unserer Waldbäume. Jena 1927. — BUTCHER, R. W., u. Mitarbeiter: Biochemic. J. **22**, 1035, 1478 (1928). Ref. Ber. Biol. **9**, 858; **11**, 116 (1929); Internat. Rev. d. Hydrobiol. **24**, 47 (1930). — BUTENSCHÖN, H., u. H. BIHLER: Dissert., Techn. Hochsch. München 1927. — BUTKEWITSCH, W. W.: Landw. Jb. **66**, 947 (1927). — BÜTNER, K., u. E. SUTTER: Naturwiss. **17**, 652 (1929).
- CASALE, L.: Exp. Stat. Rec. **46**, 621. — CHARPENTIER, C. A. G.: Medd. Centralanst. Försöksv. Jordbruks. **1921**, Nr 318. Ref. Exp. Stat. Rec. **48**, 217 (1923). — CHODAT, F.: Actes Soc. Helvét. Sci. Natur. Lausanne **1928** II, 252; C. r. Soc. physique et d'hist. nat. Genève **45**, 133 (1928). — CHOLODNY: Eisenbakterien. Jena 1926. — CHOUCAK, D.: C. r. **183**, 82 (1927); **189**, 262 (1929). — CHRISTIANSEN-WENIGER, FR.: Zbl. Bakter. II **58**, 41 (1923). — CHUDIAKOW, N. N.: Ebenda **68**, Nr 15 u. 25 (1926). — CHWOLSON, O.: (1) Lehrbuch der Physik I, II, 90 (1918); (2) Ebenda **2**, II, 56, 352 (1922). — CIAMICIAN, G.: Die Photochemie der Zukunft (Sammlung chemischer Vorträge **19**) Stuttgart 1913; Verh. Ges. dtsh. Naturforsch. **2** (1), 87 (1913). — CLARKE, F. W.: The Data of Geochemistry. Washington 1911. — CLARKE, F. W., u. WASHINGTON: The composition of the earth crust U. S. Geol. Survey Prof. Paper **127**. — COHEN, CL.: Biochem. Z. **112**, 139 (1920). — CONN, H. J., u. R. S. BREED: Ref. Zbl. Bakter. II **54**, 140 (1921). — COOLHAAS, C.: (1) Ebenda II **75**, 161 (1928); (2) Ebenda II **75**, 344 (1928); (3) Ebenda II **76**, 38 (1928). — CORNEC, EU.: C. r. **168**, 513 (1919). — CORNU, F.: Kolloid-Z. **4**, 291 (1909). — CURTIS, A.: Amer. Fertilizer **60**, Nr 6 (1924). — CUTLER, D. W., u. Mitarbeiter: Philos. Trans. roy. Soc. Lond., Ser. B **111**, 317 (1923); Ann. applied Biol. **10**, 137 (1923). — CUTLER, D. W., u. D. V. BAL: Ann. applied Biol. **13**, 516 (1926). — CZAPEK, F.: (1) Biochemie der Pflanzen **1**. Jena 1913; (2) Biochemie der Pflanzen **2**. Jena 1920; (3) Biochemie der Pflanzen **3**. Jena 1921; (4) Kreislauf der Stoffe in der organischen Welt. Handwörterbuch der Naturwissenschaften **5**, 1042. Jena 1924; (5) Naturwiss. **8**, 227 (1920). — CZENSNY: Z. Fischerei **26**, 607 (1928). — CZURDA, V.: Planta **2**, 67 (1926).

- DAFERT, F. W.: Z. landw. Versuchswes. Österr. **20**, 1 (1917). Ref. Zbl. Agrikulturchem. **48**, 409 (1919). — DEFANT, A.: Naturwiss. **16**, 868 (1928). — DEFANT, A., u. E. OBST: Lufthülle und Klima. Leipzig 1923. — DÉHÉRAIN, P. P.: Traité de chimie agricole, 2. éd. Paris 1902. — DEMOLON, A.: C. r. **173**, 1408 (1921). — DENGLE, A.: Waldbau auf ökologischer Grundlage. Berlin: Julius Springer 1930. — DIANOWA u. WOROSCHLOWA: Russ. J. landw. Wiss. **1925**, 520. — DIETZIUS, R.: Naturwiss. **11**, 808 (1923). — DOBRESKU, J. M.: Chem. d. Erde **2**, 83 (1925). — DOFLEIN, FR.: Mazedonien. Jena 1921. — DOGEL, V.: Rev. Zool. russe **4**, 117 (1924). — DOJARENKO, A. G.: (1) J. landw. Wiss. Moskau **1**, 259 (1924); (2) Ebenda **2**, 163 (1925); **3**, 147 (1926). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. B **6**, 186; A **9**, 112 (1927); (3) J. landw. Wiss. Moskau **3**, 779 (1926). — DÖNHOF, G.: Kühns Arch. **15**, 457 (1927). — DORNER, W.: Landw. Jb. Schweiz **38**, 175 (1924). — DORNO, C.: Naturwiss. **12**, 1068 (1924). — DRECHSLER, CH.: Bot. Gaz. **67**, 65 (1919). — DREWS, K.: Zbl. Bakter. II **76**, 102 (1928). — DREWES, K.: Ebenda II **76**, 88 (1928). — DUBOS, R.: Ecology **9**, 12 (1928). — DUCHETSCHKIN: Russ. J. exper. Landw. **12**, 650 (1911). — DÜGGELI, M.: Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **1**, 339 (1922). — DVOŘAK, S.: Ref. Bot. Zbl. **129**, 386 (1915).
- EAST, E. M.: Die Menschheit am Scheidewege. Basel 1926. — EHRENBERG, P.: (1) Bewegung des Ammoniakstickstoffes in der Natur. Berlin 1907; (2) Die Bodenkolloide, 3. Aufl. Dresden 1922; (3) Verh. Ges. dtsh. Naturforsch., 86. Vers. Bad Nauheim 1920, S. 47. 1921; (4) Z. Pflanzenernährg usw. B **2**, 73 (1923). — ELLIOT, ORR u. WOOD: Scott. J. Agricult. **8**, Nr 4 (1925). — EMMERICH u. LOEW: Zbl. Bakter. II **29** (1911). — ENGEL, H.: Planta **8**, 423 (1929). — ENGLER, C.: Über Zerfallprozesse in der Natur. Leipzig 1913. — ESMARCH, F.: Hedwigia **55**, 224 (1914).
- FABER, F. C. v.: Jb. Bot. **51**, 285 (1912); **54**, 243 (1914). — FALCK, R.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **44**, 652 (1926); (2) Ebenda **45**, 262 (1927); (3) Forstarch. **1**, 49 (1925). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **8**, 317 (1927); (4) Mykolog. Unters. u. Ber. **2**, 11 (1923). — FEHÉR, D.: (1) Biochem. Z. **180**, 201 (1927); Flora **21**, 316 (1927); (2) Biochem. Z. **206**, 416 (1929); (3) Ebenda **207**, 350 (1929). — FEHÉR, D., u. G. SOMMER: Ebenda **199**, 253 (1928). — FEHÉR, D., u. L. VARGA: Zbl. Bakter. II **77**, 524 (1929). — FEIRER, W. A.: Soil Sci. **23**, 47 (1927). — FELBER, P.: Mitt. landw. Lehrk. Wien **3**, 23 (1915). — FELLEBERG, TH. V.: (1) Biochem. Z. **139**, 371 (1923); **142**, 246 (1923); **152**, 116—190 (1924); **160**, 210 (1925); **175**, 162 (1926); Zusammenfassung in Erg. Physiol. **25** (1926); (2) Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. München 1926. — FISCHER, E.: (1) Naturwiss. Wschr. **12**, 343 (1913); **17**, 161 (1918); (2) Zbl. Bakter. II **55**, 1 (1921). — FISCHER, F.: Naturwiss. **9**, 958 (1921); Biochem. Z. **203**, 351 (1928). — FISCHER, F., u. H. SCHRADER: Brennstoffchemie **2** (1921); **3**, 65, 161 (1922); Naturwiss. **9**, 958 (1921); Entstehung und chemische Struktur der Kohle. Essen 1922. — FISCHER, H.: Internat. Rev. d. Hydrobiol. **10**, 417 (1915); Mitt. dtsh. Landw.-Ges. **1918**, Stück 51. — FLIEG, O.: Jb. Bot. **61**, 24 (1922). — FLEISCHER, M.: Bodenkunde. Berlin 1923. — FOLPMERS, T.: Chem. Weekbl. **18**, 249 (1921). — FORBES: J. Washington Acad. Sci. **6**, 431 (1916). — FOWLER u. KOTWAL: J. Indian Inst. Sci. **7**, 29 (1924). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **5**, 114 (1925). — FÖY, B., u. H. H. GRAN: Nord. Wiss. Akad. Oslo **1**, Nr 3 (1928). Ref. Ber. Biol. **9**, 765 (1929). — FRANCÉ, R. H.: (1) Das Edaphon. Stuttgart 1921; (2) Das Leben im Ackerboden. Stuttgart 1922. — FRAPS, G. S.: Ref. Biederm. Zbl. Agrikulturchem. **52**, 148 (1923). — FRED u. DAVENPORT: (1) J. agricult. Res. **14**, 317 (1918); (2) Soil Sci. **11**, 389 (1921). — FRENET: Jb. Bot. **1907**, 353. — FREUDLER, P., u. Mitarbeiter: C. r. **173**, 1116 (1921). — FREY, E.: Mitt. naturforsch. Ges. Bern **1921**. — FREY-WYSSLING, A.: Ber. dtsh. bot. Ges. **48**, 186 (1930). — FÜRTH, O. v.: Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. Jena 1903.
- GAARDER, T., u. O. HAGEM: (1) Ref. Zbl. Bakter. II **57**, 129 (1922); (2) Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **4**, 194 (1925); A **15**, 190 (1929). — GAINNEY, P. L.: J. agricult. Res. **14**, 265 (1918). — GAINNEY, P. L., u. BATCHELOR: Science **56**, 49 (1922); J. agricult. Res. **24**, 759, 907 (1923). — GAUGER, W., u. H. ZIEGENSPECK: Bot. Arch. **27**, 327 (1929). — GAUS, W., u. R. GRIESBACH: Z. Pflanzenernährg usw. A **13**, 321 (1929). — GAUTIER, A.: C. r. **131**, 13, 86 (1901); Ann. Chim. et Phys. **22** (7), 5 (1901). — GEDROIZ, K.: Jb. Inst. angew. Landw. **4** (1927). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. A **11**, 294 (1928). — GEHRING, A.: Zbl. Bakter. II **42**, 402 (1915). — GEILMANN, W.: J. Landw. **70**, 259 (1923). — GEMÜND: Hyg. Rdsch. **36**, 489 (1916). — GERICKE, S.: Z. angew. Chem. **41**, 52 (1928). — GERLACH, M.: Landw. Jb. **64**, 701 (1926); Mitt. dtsh. Landw.-Ges. **43**, 145 (1928). — GLASER, R. W.: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **6**, 272 (1920). — GLEISBERG, W.: Angew. Bot. **4**, 234 (1922). — GOLDSCHMIDT, V. M.: (1) Z. Elektrochem. **1922**, 411; (2) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I und II. Vid. Selsk. Skz., Math.-naturwiss. Kl. **1923**, Nr 3; **1924**, Nr 4; (3) Naturwiss. **9**, 887 (1921); (4) Ebenda **10**, 350 (1922). — GOLTERS, W.: Fortschr. Landw. **4**, 758 (1929). — GOTTSCHALK, A.: Abh. theor. Biol. **1921**, H. 12. — GRADMANN, H.: Jb. Bot. **69**, 1 (1928). — GRAY, P. H. H., u. H. G. THORNTON: Zbl. Bakter. II **73**, 74 (1928). — GREAVES u. Mitarbeiter: Soil Sci. **13**, 481 (1922). — GRIESBACH, R.: Erg. Agrikulturchem. **1**, 17 (1929). — GROENEWEGE, J.: (1) Med. alg. Proefstat. Landbouw. Batavia **1921**;

(2) 3 Teile, Bull. jard. bot. Buitenzorg **1920** **III**, 2, 28, **IV**, 261; Med. alg. Proefstat. Landbouw **1921**, Nr 8. — GRÜSS, J.: Ber. dtsh. bot. Ges. **37**, 531 (1919). — GUITTONEAU, G.: (1) C. r. **178**, 895 (1924); (2) Ebenda **179**, 512, 788 (1924). — GUNNAR, ALM.: Bodenfauna und Fischertrag in Seen. Naturwiss. **10**, 724 (1922).

HAAG, F. E.: Arch. f. Hyg. **100**, 271 (1928). — HABER, F., u. JAENICKE: Z. anorg. allg. Chem. **147**, 156 (1925); Naturwiss. **16**, 588 (1928). — HACKH, J. W. D.: J. gen. Physiol. **1**, 429 (1918). — HALBFASS, W.: Leopoldina **2**, 177 (1926). — HALL, A. D.: J. agricult. Sci. **1**, 241 (1905). — HALVORSEN, B. F.: Nord. Jordbruksf. **1926**, 337. Ref. Z. Pflanzenernährg usw. **B 8**, 360 (1929). — HANAMANN, J.: Z. landw. Versuchswes. Österr. **1898**, 399. — Handwörterbuch der Naturwissenschaften **6**, 867, 877 (1912). — HANN, J.: Met. Z. **20**, 122 (1903). — HANSEN, R.: Ref. Exp. Stat. Rec. **46**, 514. — HANSTEEN-CRANNER, B.: Norges geol. Unders. **1922**, Nr 114. — HARLACHER u. BREITENLOHNER: Fühlings landw. Ztg **25** (1876). — HARRVISON, W. H., u. S. DAS: Ref. Biederm. Zbl. Agrikulturchem. **51**, 286 (1922). — HARTIG, R.: Die Zersetzungserscheinungen des Holzes der Nadelholzbäume und der Eiche. Berlin 1878. — HARVEY, H. W.: J. Mar. biol. Assoc. U. Kingd. **15**, 183 (1928). Ref. Ber. wiss. Biol. **10**, 494 (1929). — HASELHOFF, E.: (1) Landw. Versuchsstat. **102**, 73 (1924); (2) Z. Pflanzenernährg usw. **B 1**, 257 (1922). — HASELHOFF, E. u. O. LIEHR: Landw. Versuchsstat. **102**, 43 (1924). — HASEMANN, W.: Biochem. Z. **184**, 147 (1927). — HASSE, P., u. F. KIRCHMEYER: Z. Pflanzenernährg usw. **A 10**, 257 (1927/28). — HECK, A. F.: Soil Sci. **27**, 1 (1929). — HEIL, H.: Jb. Bot. **70**, 348 (1929). — HELBRONNER, A., u. W. RUDOLFS: C. r. **174**, 1378 (1922). — HENDERSON, L. J.: Die Umwelt des Lebens. Wiesbaden: J. F. Bergmann 1914. — HENNIG, R.: Z. dtsh. Kolonialver. **1928**. — HENRY: J. Agricult. practice **1889**, 353. — HENTSCHEL, E.: Das Leben des Weltmeeres. Berlin: Julius Springer 1929. — HERBST, C.: Die zur Entwicklung der Seeigellarven notwendigen organischen Stoffe. Leipzig 1901; Arch. Entw.mechan. **17**, 306 (1903). — HERLINGER, E.: Z. angew. Chem. **1928** **II**, 812. — HESSE, R.: Sitzsber. preuß. Akad. Wiss. **1929**, 24. Januar. Ref. Naturwiss. **17**, 642 (1929). — HESSELINK VAN SUCHTELEN, F. H.: Zbl. Bakter. **II 58**, 413 (1923); **71**, 53 (1927). — HESSELMANN, H.: Medd. Stat. Skogsförsöksanst. Stockholm **1917**, 297. — HEUBÜLT, J.: Planta **8**, 398 (1929). — HEYMONS, R.: Z. Pflanzenernährg usw. **A 2**, 97 (1923). — HICKS, PH. A.: New Phytologist **27**, 1, 108 (1928). Ref. Ber. wiss. Biol. **8**, 192, 517 (1928). — HIGBY, W. M.: Soil Sci. **24**, 51 (1927). Ref. Z. Pflanzenernährg usw. **A 13**, 192 (1929). — HILDEBRANDT, J.: Bot. Arch. **17**, 158 (1927). — HILL, H. H.: J. agricult. Res. **33**, 77 (1926). — HILTNER, L.: Mitt. dtsh. Landw.-Ges. **1921**, Stück 15. — HIRSCHBERG: Ernährg d. Pflanze **21**, 17, 34 (1925). — HISSINK, D. J.: Cultura **31** (1919); Chem. Weekbl. **16** (1919); Internat. Mitt. Bodenkd. **12**, 81 (1922). — HOELPER, O.: Naturwiss. **14**, 497 (1926). — HÖFER, H. v.: Ebenda **10**, 113 (1922). — HÖLL, K.: Ökologie der Peridoneen. Jena 1928. — HONCAMP, F.: Z. Pflanzenernährg usw. **A 1**, 299 (1922). — HÖNL, V.: Biochem. Z. **225**, 94 (1930). — HOPKINS, C. G., u. A. L. WHITING: Agricult. Exp. Stat. Univ. Illinois **1916**, Bull. 190. — HUNTER, W. O.: J. agricult. Res. **24**, 263 (1923). — HUTCHINSON, H. B., u. J. CLAYTON: J. agricult. Sci. **9**, 143 (1918). — HÜTTIG, C.: Ber. dtsh. bot. Ges. **47**, 395 (1929).

ISSATSCHENKO, B.: C. r. **182**, 185 (1926). — ITANO, A., u. S. ARAKAWA: Ber. Ohara-Inst. landw. Forschgn **3**, 331 (1927). — IVANOFF, L. A.: Biol. Zbl. **49**, 493 (1929). — IVANOW, S.: Fortschr. naturwiss. Forschgn (ABDERHALDEN), Berlin, N. F. **1929**, H. 5. — IWANOFF, N. N.: Biochem. Z. **182**, 88 (1927). — IWASAKI, K.: Biochem. Z. **226**, 32 (1930).

Jäger, F. M.: Lecture of the principle of symmetry etc. Amsterdam 1920. — JAHN, E.: Die Polyangiden. Leipzig 1924. — JANKE, A., u. H. HOLZER: (1) Zbl. Bakter. **II 79**, 50 (1929); (2) Biochem. Z. **226**, 243 (1930). — JEFFREYS, H.: The Earth. Cambridge 1924. — JEGEN, G.: Verh. schweiz. naturforsch. Ges. **2**, 149 (1922). — JEGOROFF, M. A.: Ref. Z. Pflanzenernährg usw. **A 8**, 252 (1927). — JENSEN, H.: LAFARS Handbuch der technischen Mykologie **3**, 185. — JOACHIM, A. W. R.: Ref. Landw. Rdsch. **19**, 913 (1928). — JODIDI: Landw. Versuchsstat. **85**, 359 (1914). — JOHANSSON, N.: Sv. bot. Tidskr. **23**, 241 (1929). — JONES, C. P.: Soil Sci. **117**, 255 (1924). — JONES, F. R.: Ref. Zbl. Agrikulturchem. **51**, 237 (1922). — JONES, W. N., u. M. L. SMITH: Brit. J. exper. Biol. **6**, 167 (1928). Ref. Ber. wiss. Biol. **11**, 203 (1929).

KAPPELMAYER, O.: Ernährg d. Pflanze **21**, 217 (1925). — KASERER, H.: Ref. Zbl. Bakter. **II 20**, 170 (1908). — KASSNITZ, H. G.: Bot. Arch. **1**, 315 (1922). — KAYSER, EM.: Lehrbuch der Geologie **1**. Stuttgart 1921. — KAYSER, E.: C. r. **172**, 183, 491 (1921). — KEUHL, H. J.: Z. Pflanzenernährg usw. **A 6**, 321 (1926). — KHOUVINE, Y.: Digestion de la cellulose par la flore intestinale de l'homme. Cour d'Appel. Paris 1923. — KIESEL, A.: Erg. Biol. **2**, 257 (1927). — KITASATO, T.: Biochem. Z. **197**, 257 (1928). — KLÄHN, H.: Z. dtsh. geol. Ges. **B 77**, 3 (1925). — KLEBERGER, W.: Grundzüge der Pflanzenernährungs- und Düngerlehre. 1. Teil: Grundzüge der Bodenlehre. Hannover 1914. — KLEIN, G.: Fortschr. Landw. **2**, 424 (1927). — KLEIN, G., u. A. LIMBERGER: Biochem. Z. **143**, 473 (1923). — KLEIN, G., u. Mitarbeiter: Z. physiol. Chem. **159**, 201 (1926). — KLEIN, G., u. M. STEINER:



- Jb. Bot. **68**, 602 (1928). — KLEIN, G., u. F. SVOLBA: Z. Bot. **19**, 65 (1926). — KLEIN, W.: Biochem. Z. **117**, 67 (1921). — KLIMMER, M.: Zbl. Bakter. II **55**, 281 (1922). — KNOP, W.: Der Kreislauf des Stoffes. Leipzig 1868. — KOBEL, M.: Naturwiss. **16**, 457 (1928). — KOBEL, M., u. M. SCHEURER: Biochem. Z. **216**, 216 (1929). — KOCH, A.: LAFARS Handbuch der technischen Mykologie **3**, 1ff. (1904/06). — KOCH, A., u. J. OELSNER: Biochem. Z. **134**, 76 (1922). — KOCHMANN, R.: Ebenda **112**, 255 (1920). — KÖHLER, R.: Z. angew. Chem. **1929 I**, 192. — KOLKWITZ, R.: Ber. dtsh. bot. Ges. **46**, 35 (1928). — KOMM, E.: Eiweißbildung bei Tier und Pflanze. Freising-München 1925. — KONDO, M.: Biochem. Z. **136**, 198 (1923). — KÖNIG, J.: (1) Ebenda **171**, 261 (1926); (2) Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel **1**. 1903; (3) Verunreinigung der Gewässer, 2. Aufl., S. 5. Berlin 1899. — KORDES, H.: Z. Pflanzenernähr. usw. B **4**, 382 (1925). — KOŘÍNEK, J.: Biochem. Z. **192**, 230 (1928). — KOSTYTSCHEW, S.: (1) Lehrbuch der Pflanzenphysiologie **1**. Berlin 1926; (2) Z. physiol. Chem. **111**, 141 (1920). — KOSTYTSCHEW, S., u. E. TSWETKOWA: Ebenda **111**, 141 (1920). — KRÄUSEL, R.: Naturwiss. **13**, 122 (1925). — KRISCHE, P.: Ernähr. d. Pflanze **24**, 33, 449 (1928). — KRISHNA, P. G.: J. agricult. Sci. **18**, 432 (1928); Zbl. Bakter. II **76**, 228 (1928). — KROGH, A.: C. r. **139 II**, 896 (1904). — KRONBERGER, M.: Prakt. Bl. Pflanzenbau u. -schutz **5**, 286 (1928). — KRÜGER: Landw. Jb. **1907**. — KRÜMMEL: Handbuch der Ozeanographie, 2 Teile. 1907/11. — KRÁŽENECKÝ, J., u. Mitarbeiter: Biol. generalis **1** (1924); Protoplasma **2**. — KÜHN: Fühlings landw. Ztg **1901**, 2. — KUNZE, G.: Jb. Bot. **42**, 357 (1906). — KÜRSCHNER, K.: (1) Festschr. f. J. STOKLASA, S. 219. Berlin 1928; (2) Z. angew. Chem. **40**, 224 (1927).
- LADENBURG, R.: Naturwiss. **17**, 533 (1929). — LAFAR, F.: Handbuch der technischen Mykologie **3**. Jena 1904/06. — LAMBERT, S.: Naturwiss. **15**, 266 (1927). — LANG, R.: Internat. Mitt. Bodenkd. **5**, 312 (1915). — LANTZSCH, K.: (1) Biol. Zbl. **41**, 122 (1921); (2) Internat. Mitt. Bodenkd. **12**, 22 (1922); (3) Zbl. Bakter. II **54**, 1 (1921); (4) Ebenda II **57**, 309 (1922); (5) Ebenda I **87**, 81 (1921). — LAQUER, FR.: Naturwiss. **11**, 300 (1923). — LATHROP, E. C.: J. Franklin Inst. **183**, 169, 303, 465 (1917). — LEHMANN, P.: Fortschr. Landw. **4**, 745 (1929). — LEMMERMANN, O.: (1) Z. Pflanzenernähr. usw. B **5**, 70 (1926); (2) Ebenda B **7**, 140 (1928). — LEMMERMANN, O., JESSEN u. ENGEL: Ebenda A **17**, 321 (1930). — LEMMERMANN, O., u. L. WICHERS: Zbl. Bakter. II Ref. **50**, 33 (1920). — LEMMERMANN, O., u. H. WIESSMANN: Z. Pflanzenernähr. usw. A **3**, 387 (1924). — LENZ, FR.: Biologie der Süßwasserseen. Berlin: Julius Springer 1928. — LEWIS, J. M.: Zbl. Bakter. II **75**, 45 (1928). — LIEBERT, F.: Ebenda II **72**, 369 (1927). — LIEBIG, J. v.: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie, 9. Aufl. Braunschweig 1876. — LIESCHE, K.: Landw. Jb. **68**, 435 (1928). — LIESE, J.: (1) Angew. Bot. **10**, 156 (1928); (2) Mitt. dtsh. dendrol. Ges. **1922**, 108. — LIESEGANG, R. E.: Photochemische Studien **2**, 43. Düsseldorf 1895. — LIESKE, R.: Morphologie und Biologie der Strahlenpilze. Berlin 1921. — LIMBACH, S.: Zbl. Bakter. II **78**, 354 (1929). — LINCK, G.: (1) Kreislauf der Stoffe in der anorganischen Natur. Handwörterbuch der Naturwissenschaften **5**, 1049. 1914; (2) Kreislaufvorgänge in der Erdschichte. Jena 1912. — LINDFORS, TH.: Sv. bot. Tidskr. **14**, 267 (1920). — LINDNER, P.: Mitt. dtsh. Landw.-Ges. **34** (1919). — LINSTOW, O. v.: Die natürliche Anreicherung von Metallsalzen und anderen anorganischen Verbindungen in den Pflanzen. Regnum vegetabile **1924**, Beih. **31**. — LINTZEL, W.: Mineralstoffe. MANGOLDS Handbuch der Ernährung und des Stoffwechsels der landwirtschaftlichen Nutztiere **1**, 184. 1929. — LIPMAN, J. G.: Vortr. **1**. Internat. Kongr. Bodenkd. Washington **1927**. Ref. Fortschr. Landw. **2**, 559 (1927); Ernähr. d. Pflanze **23**, 317 (1927). — LIPMAN, J. G., u. Mitarbeiter: Soil Sci. **10**, 327 (1920); **12**, 475 (1921). — LIPMAN, J. G., u. S. A. WAKSMAN: Science **57**, 60 (1923). Ref. Zbl. Bot. **3**, 7 (1923). — LITTAUER, F.: Z. Pflanzenernähr. usw. A **3**, 165 (1924). — LIVINGSTON, B. E.: Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **14**, 293 (1928). — LOHMANN, H.: Wiss. Meeresunters., N. F. **10** (1908); Internat. Rev. d. Hydrobiol. **2**, 30 (1909). — LOHMANN, K.: Biochem. Z. **203**, 164, 172 (1928). — LÖHNIS, F.: (1) Fortschr. landw. Bakter. Z. Gärungsphysiol. **1**, 345 (1912); Zbl. Bakter. II **54**, 285 (1921); (2) Fortschr. Landw. **2**, 241 (1924); (3) Handbuch der landwirtschaftlichen Bakteriologie. Berlin 1910; (4) Mitt. dtsh. Landw.-Ges. **43**, 739 (1928); Fortschr. Landw. **4**, 65 (1929); (5) Soil Sci. **22**, 253 (1926); (6) Vorlesungen über landwirtschaftliche Bakteriologie, 2. Aufl. Berlin 1926; (7) Zbl. Bakter. II **58**, 207 (1923). — LOEW, O.: Biochem. Z. **140**, 324 (1923). — LUBIMENKO, V., u. O. SŽEGLOVA: C. r. **176**, 1915 (1923); Ber. Biol. **9**, 857 (1929). — LUMIÈRE, A.: Rev. gén. Bot. **33**, 545 (1921). — LUNDEGÅRDH, H.: (1) Der Kreislauf der Kohlensäure. Jena 1924; (2) Klima und Boden in ihrer Einwirkung auf das Pflanzenleben. Jena 1925. 2. Aufl. 1930; (3) Soil Sci. **23**, 417 (1917). — LUNDQVIST, G.: Bot. Notiser **1923**, 285.
- MCHARGUE, J. S., u. A. M. PETER: Ref. Exp. Stat. Rec. **47**, 122 (1922). — MCLEAN: Soil Sci. **5**, 251 (1918). — MCNAIR, J. B.: Amer. J. Bot. **16**, 832 (1929). Ref. Ber. Biol. **14**, 232 (1930). — MARAIS, J. S.: Ebenda **13**, 355 (1922). — MARCUSSE, J.: Z. angew. Chem. **31**, 237; **34**, 437; **35**, 339 (1925); Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 542 (1918/21). — MAUCHA, R.: Internat. Rev. d. Hydrobiol. **18**, 388 (1927). — MAURIZIO, A.: Ber. dtsh. bot. Ges. **44**, 168

(1926). — **MAYER, AD.:** (1) Die Ernährung der grünen Gewächse. Heidelberg 1920; (2) Landw. Versuchsstat. **48**, 61; (3) Ebenda **26**, 77 (1881). — **MEINECKE, TH.:** Die Kohlenstoffernährung des Waldes. Berlin: Julius Springer 1927. — **MEISNER, M.:** Naturwiss. **17**, 735 (1929). — **MELIN, E.:** (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **40**, 21 (1922); (2) Ebenda **40**, 94 (1922); (3) Untersuchungen über die Baummycorrhiza. Jena 1925. — **METZNER, P.:** Tabulae biolog. **1** (1925). — **MEVIUS, W.:** Z. Pflanzenernährg usw. A **10**, 208 (1927); Planta **6**, 379 (1928). — **MEVIUS, W., u. I. DIKUSSAR:** Jb. Bot. **73**, 633 (1930). — **MEYENBURG, K. v.:** Fortschr. Landw. **1**, 578 (1926). — **MEYER, A.:** Chem. d. Erde **2**, 209 (1926). — **MEYERHOF, O.:** (1) Naturwiss. **13**, 980 (1925); (2) Pflügers Arch. **164**, 353 (1916). — **MIEHE, H.:** Biol. Zbl. **43**, H. 1 (1923). — **MITSCHERLICH, E. A.:** (1) Bodenkunde. Berlin 1920; (2) Z. Pflanzenernährg usw. B **1**, 282 (1922). — **MIYAKE, K., u. S. SOMA:** J. of Biochem. Tokyo **1**, 123 (1922). — **MIYAKE, K., u. Mitarbeiter:** Ebenda **3**, 283 (1924). — **MOLISCH, H.:** (1) Sci. Rep. Tôhoku imp. Univ. I, 4. Ser. **1925**; (2) Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **109**, 959 (1913); (3) Vortr. z. Verbr. naturwiss. Kenntn. Wien **57** (1917). — **MÖLLER, L.:** Ber. ozeanograph. Konf. Berlin **1928**; Naturwiss. **16**, 587 (1928). — **MORRIS, H. M.:** Ann. applied. Biol. **9** (1922). Ref. bei LUNDEGÅRDH (2), S. 344. — **MOTHES, K.:** Planta **1**, 472 (1926). — **MUDGE, C. S.:** Soil Sci. **23**, 467 (1927). — **MÜLLER-LENHARTZ:** Der Kreislauf des Stickstoffes. Hannover 1917. — **MÜNTER, F.:** Landw. Jb. **55**, 62 (1920). — **MUNTZ, C. r.** **112**, 447 (1891). — **MÜNZ, E.:** Zur Physiologie der Methanbakterien. Dissert., Halle 1915. Ref. Zbl. Bakter. II **51**, 380 (1920).

**NAGAI, K.:** Biochem. Z. **141**, 261, 266 (1923). — **NÄSLUND, C., u. K. G. DERNBY:** Ebenda **138**, 497 (1923). — **NATHANSOHN, A.:** (1) Bedeutung vertikaler Wasserströmungen für die Produktion des Planktons. Sitzgsber. sächs. Akad. Wiss. **29** (1906); Die allgemeinen Produktionsbedingungen im Meere. Internat. Rev. d. Hydrobiol. **1**, 37 (1908); (2) Bur. sächs. Ges. Wiss. **59**, 211 (1907); Stoffwechsel der Pflanze, S. 163. — **NAUMANN E.:** (1) Arch. f. Hydrobiol. **20**, 191 (1929); (2) Ber. dtsh. bot. Ges. **47**, 262 (1929); (3) Kgl. Sv. Vet. Hdl. **62**, Nr 4; (4) Lunds. Univ. Arsskr. **1908 14 II**, Nr 31 (1908). — **NEGER, W.:** Biologie der Pflanzen, S. 137 ff. Stuttgart 1913. — **NĚMEC, A.:** Z. Pflanzenernährg usw. A **18**, 65 (1930). — **NĚMEC, A., u. K. KVAPIL:** Z. Forst- u. Jagdwes. **59**, 321 (1927). — **NERNSR, W.:** Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung. Berlin 1921. — **NETOLITZKY, F.:** Handbuch der Pflanzenanatomie (K. LINSBAUER) **3**, 1a. (1929). — **NEUBERG, C.:** (1) Biochem. Z. **117**, 269 (1921); (2) Festschr. Kaiser-Wilh.-Ges.; Zbl. Bakter. II **56**, 73 (1922); (3) Naturwiss. **11**, 657 (1923); (4) Ebenda **12**, 797 (1924); (5) Ebenda **16**, 392 (1928). — **NEUBERG, C., u. CL. COHEN:** Biochem. Z. **122**, 204 (1921). — **NEUBERG, C., u. R. COHN:** Ebenda **139**, 527 (1923). — **NEUBERG, C., u. G. GORR:** Naturwiss. **14**, 437 (1926); Biochem. Z. **171**, 475 (1926). — **NEUBERG, C., u. K. P. JACOBSON:** Ebenda **199**, 498 (1928). — **NEUBERG, C., u. M. KOBEL:** Ebenda **207**, 232 (1929). — **NEUBERG, C., u. Mitarbeiter:** Ebenda **112**, 144 (1920). — **NIENBURG, W.:** Die Mikroflora des Süßwassers und ihre Bedeutung für den Haushalt der Gewässer. DEMOLL-MATERS Handbuch der Binnenfischerei Mitteleuropas **1**, 85. 1923. — **NIKLAS, H., u. H. POSCHENRIEDER:** Zbl. Bakter. II **1927**, 251. — **NIKLEWSKI, B.:** Jb. Bot. **48**, 113 (1910); Zbl. Bakter. II **40**, 430 (1914). — **NOACK, K., u. W. KIESSLING:** Z. angew. Chem. **44**, 93 (1931). — **NODDACK:** Naturwiss. **18**, 757 (1930). — **NOLTE, O.:** (1) Landw. Versuchsstat. **99**, 287 (1922) und früher; (2) Zbl. Bakter. II **49**, 182 (1919); (3) Z. Pflanzenernährg usw. B **2**, 51 (1923). — **NORMANN, A. G.:** Ann. of Bot. **43**, 233 (1929). — **NOWIKOFF, M.:** Die Bodenprotozoen. Heidelberg 1923.

**OBERDORFER, E.:** Z. Bot. **20**, H. 10/11 (1928). — **ODÉN, Sv.:** Die Huminsäuren. Dresden 1919. — **OELSNER, AL.:** Zbl. Bakter. II **48**, 250 (1918). — **OLSEN, CARSTEN:** C. r. Trav.-Labor. Carlsberg **17**, 1 (1928). — **OLTMANN:** Mechanik des Weltalls. Hamburg 1920. — **OMELIANSKI, W.:** LAFARS Handbuch der technischen Mykologie **3**, 214 (1904—06). — **OTTO, H.:** Untersuchungen über die Auflösung von Cellulosen und Zellwänden durch Pilze. Dissert., Berlin 1916.

**PANETH, F.:** Naturwiss. **13**, 805 (1925). — **PENCK, A.:** (1) Morphologie der Erdoberfläche I; (2) Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss. **1912**, 236; (3) Vortrag 1. Internat. Kongr. Bodenkde Washington 1927. Ref. Fortschr. Landw. **2**, 560 (1927); (4) Z. Pflanzenernährg usw. A **7**, 54 (1926). — **PERUŠEK, M.:** Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. I **128**, 3 (1919). — **PETERSEN, E. J.:** Nord. Jordbrugsf. **1926**, 446. — **PETERSON, u. ANDERSON:** J. of biol. Chem. **48**, 385 (1921); **53**, 125 (1921). — **PFEFFER, W.:** Pflanzenphysiologie **1**, 278. Leipzig 1897. — **PFEFFER, TH., u. Mitarbeiter:** Mitt. landw. Inst. Univ. Breslau **3**, 567 (1905). Ref. Jber. Agrikulturchem. **48**, 172 (1905). — **PFETTEN, J. v.:** Z. angew. Entomol. **11**, 35 (1925). — **PHIPSON:** Chem. News **70**, 283 (1894). — **PIA, J.:** Pflanzen als Gesteinsbildner. Berlin 1926. — **PICHLER, Fr.:** Denkschr. Wien. Akad. **95**, 279 (1918). — **PICHT, J.:** Naturwiss. **17**, 596 (1929). — **PICRET, A., u. Mitarbeiter:** C. r. Soc. phys. et hist. nat. Genève **42**, 88 (1925). Ref. Bot. Zbl. **6**, 460 (1925). — **PINCAS, H.:** Naturwiss. **17**, 641 (1929). — **PIRSCHLE, K.:** (1) Biochem. Z. **212**, 466 (1929); (2) Ebenda **218**, 412 (1930); (3) Jb. Bot.

72, 335 (1930); (4) *Planta* 9, 84 (1929). — POPP, M.: *Mitt. dtsh. Landw.-Ges.* 42, 210 (1927). — POTTERS: *Proc. roy. Soc. Lond.*, Ser. B 80, 239 (1908). — PRÁT, S.: (1) *Bull. internat. Acad. Sci. Bohème* 1929; (2) *Stud. Plant physiol. Labor. Charles Univ. Prague* 3, 86 (1925). — PRIANISCHNIKOW, D.: (1) *Biochem. Z.* 150, 407 (1924); (2) *Ebenda* 207, 341 (1929); (3) *Die Düngerlehre*. Berlin 1923; (4) *Die Einheitlichkeit der Prinzipien im Stickstoffwechsel bei Pflanzen und Tieren*. Berlin: Osteuropaverlag 1929; (5) *Erg. Biol.* 1, 407 (1926); (6) *Landw. Versuchsstat.* 99, 267 (1922). — PRIEHÄUSSER: *Mh. bayr. Waldver.* 1924. — PRINGSHEIM, H.: (1) *Angew. Bot.* 2, 217 (1920); (2) *Mitt. dtsh. Landw.-Ges.* 1913, 26, 43, 295; (3) *Z. physiol. Chem.* 78, 282 (1912). — PUSCHKAREW, B. M.: *Arch. Protistenkunde* 28, 323 (1913). — PÜTTER, A.: (1) *Arch. f. Hydrobiol.* 15, 70 (1924); (2) *Die Ernährung der Wasser-tiere*. Jena 1909; (3) *Vergleichende Physiologie*. Jena 1911; (4) *Z. allg. Physiol.* 7, 283, 321 (1907); *Naturwiss.* 7, 55 (1919); *Biol. Zbl.* 42, 72 (1922).

QUAGLIARIELLO, G.: *Naturwiss.* 11, 261 (1923).

RAHN, O.: *Naturwiss.* 10, 241 (1922). — RAMANN, E.: (1) *Bodenkunde*. Berlin 1911; (2) *Bodenbildung und Bodeneigenschaften*. Berlin 1918. — RAMANN, E., u. A. SPENGLER: *Landw. Versuchsstat.* 92, 127 (1918). — RAYNER, M. CH.: *Bot. Gaz.* 73, 226 (1922). — REGE, R. D.: *Ann. applied Biol.* 14, 1 (1927). — REICHARD: *Kolloid-Z.* 18, 195 (1916). — REICHEL, H.: *Biochem. Z.* 127, 322 (1922). — REINAU, E.: *Fortschr. Landw.* 1, 787 (1926). — REINKE, J.: *Ber. dtsh. bot. Ges.* 21, 371 (1903). — REIS, O. M.: *Geogr. Jb.* 36, 104 (1923). — REMY, TH., u. RÖSING: *Zbl. Bakter. II* 22, 561 (1909); 30, 349 (1911). — RICHTER, K.: *Naturwiss.* 14, 501 (1926). — RIPPEL, A.: (1) *Angew. Bot.* 1, 78 (1919); (2) *J. Landw.* 76, 101 (1928); (3) *Vorlesungen über theoretische Mikrobiologie*. Berlin 1927; (4) *Z. Pflanzenernährg usw.* A 8, 269 (1927); (5) *Zbl. Bakter. II* 62, 209 (1924). — RIPPEL, A., u. J. KESELING: *Arch. Mikrobiol.* 1, H. I (1930). — RIPPEL, A., u. H. POSCHENRIEDER: *J. Landw.* 76, 101 (1928). — RITTER, G.: *Beih. Bot. Zbl. I* 36, 78 (1919). — RITTMANN, A.: *Naturwiss.* 17, 659 (1929). — ROMAN, W.: *Ebenda* 18, 789 (1930). — RÖSCH, S.: *Ebenda* 12, 868 (1924). — ROSENBUSCH, H.: *Elemente der Gesteinslehre*, S. 410ff. 1901. — ROSENDAHL, FR.: *Naturwiss.* 19, 281 (1931). — ROSSI, G.: *Soil Sci.* 12, 409 (1921). — ROSSOLIMO, L. L.: *Arch. f. Hydrobiol.* 19, 731 (1928). — RUBENTSCHIK, L.: *Zbl. Bakter. II* 73, 483 (1928). — RUBNER, M.: (1) *Naturwiss.* 16, 713 (1928); (2) *Ebenda* 16, 1011 (1928); (3) *Dtsch. med. Wschr.* 51, Nr 7 (1925). — RUDAKOV: *Zbl. Bakter. II* 79, 299 (1929). — RUDOLFS, W.: (1) *Soil Sci.* 13, 215 (1922); (2) *Ebenda* 14, 135 (1922). — RUHLAND u. WETZEL: *Planta* 1, 553 (1926). — RUHLAND, W.: *Ber. dtsh. bot. Ges.* 40, 180 (1922); *Jb. Bot.* 63, 321, 384 (1924). — RUSCHMANN, G.: *Ref. Zbl. Bakter. II* 56, 132 (1922). — RUSSEL, E. J.: (1) *Boden und Pflanze*. Dresden 1914; (2) *Soil conditions and plant growth*, 4. Aufl. 1921. — RUSSEL, E. J., u. Mitarbeiter: *The microorganisms of the soil*. 1923. — RUTTNER, F.: (1) *Internat. Rev. d. Hydrobiol.* 15, H. 1/2; (2) *Naturwiss.* 14, 1237 (1926).

SABASCHNIKOFF, A. W.: *Fortschr. Landw.* 4, 625 (1929). — SACK, J.: (1) *Zbl. Bakter. II* 62, 15 (1924); (2) *Ebenda II* 64, 32 (1925). — SANDON: *Zusammensetzung und Verteilung der Protozoenfauna im Boden*. London 1927. — SAUVAGEAU, C.: (1) *Bull. Stat. biol. d'Arcachon* 22 (1925); C. r. 183, 1006 (1926); (2) *Bull. Sta. biol. d'Arcachon* 23 (1926). — SCHARRER, K.: *Chemie und Biochemie des Jods*. Stuttgart: Enke 1928. — SCHARRER, K., u. A. STROBEL: *Naturwiss.* 15, 539 (1927). — SCHLOESING, TH.: C. r. 125, 719 (1897). — SCHLOESING, TH., u. LAURENT: *Ann. Inst. Pasteur* 6, 830 (1892). — SCHMALFUSS, H.: *Naturwiss.* 15, 453 (1927). — SCHMIDT, E. W.: *Zbl. Bakter. II*, Ref. 52, 281 (1920). — SCHMIDT, W.: (1) *Der Massenaustausch in freier Luft und verwandter Erscheinungen*. Hamburg 1925; (2) *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIa* 138, H. 3 u. 4 (1929). — SCHMUCK, A.: (1) *J. landw. Wiss. (Moskau)* 1, 142 (1924); (2) *Ebenda* 4, 155 (1927). *Ref. Z. Pflanzenernährg usw.* A 13, 123 (1929). — SCHNEIDEWIND, W.: *Die Ernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen*, 6. Aufl. 1928. — SCHNEIDEWIND, W., D. MEYER u. F. MÜNTER: *Fühlings landw. Ztg* (1911). — SCHOBER, R.: *Jb. Bot.* 72, 1 (1930). — SCHÖNBRUNN, B.: *Zbl. Bakter. II* 56, 545 (1922); 58, 435 (1923). — SCHREIBER, E.: *Wiss. Meeresunters. Kiel* 16, 10. Abh. (1927). — SCHREINER, O.: *Ref. Exp. Stat. Rec.* 49, 815. — SCHROEDER, H.: (1) *Ber. dtsh. bot. Ges.* 44, 579 (1926); (2) *Die Stellung der grünen Pflanze im irdischen Kosmos*. Berlin 1920; (3) *Naturwiss.* 7, 976 (1919); (4) *Ebenda* 7, 8, 23 (1919). — SCHULZ, B.: *Ebenda* 12, 105, 106, 513 (1924). — SCOTT, V., u. J. H. EATON: *Plant physiol.* 1, 77 (1926). — SCHULZ, FR. N.: *Biochem. Z.* 227, 340 (1930). — SEELHORST, C. v.: *J. Landw.* 59, 259 (1911). — SENN, G.: *Fortschr. Landw.* 2, 695 (1927); *Biol. Rev.* 3, 77 (1928). — SESTINI, F.: *Landw. Versuchsstat.* 32, 197 (1885). — SEVERTZOVA, L. B.: *Zbl. Bakter. II* 73, 162 (1928). — SHAFFER, S.: *Chem. New* 124, 35 (1922). — SHANTZ, H. L., u. L. N. PIEMEISEL: *J. agricult. Res.* 34, 1093 (1927). — SHIRLEY, H. L.: *Amer. J. Bot.* 16, 354 (1929). — SHOREY, FR. Y. u. HAGEN: *J. agricult. Res.* 8, 57 (1917). — SHOREY, C., O. SCHREINER u. E. LATHROP: *J. amer. chem. Soc.* 32, 33; *J. of biol. Chem.* Washington 8. — SIEVERS, E. J.: *Ref. Exp. Stat. Rec.* 47, 516 (1922). — SKALKI, S.: *Ref. Zbl. Agrikulturchem.* 47, 148 (1918). — SKINNER, C. E.: *Soil Sci.* 25, 195 (1928). — SKINNER, J. J.: *J. Franklin*

- Inst. 186, 165, 289, 449, 547, 723 (1918). — SMITH, J. B.: Soil Sci. 26, 347 (1928). — SMOLIK, L.: Ref. Fortschr. Landw. 3, 1032 (1928). — SPÄRCK, R.: Ref. Ber. wiss. Biol. 1, 291 (1926). — SPIELMANN, P. E.: Rev. gén. Sci. 36, 47, 111. Ref. Naturwiss. 13, 623 (1925). — SPRINGER, M.: Z. Pflanzenernährg usw. A 12, 309 (1928). — SPURWAY, C. H.: Exp. Stat. Rec. 45, 619 (1922). — STAHL, E.: Zur Biologie des Chlorophylls. Jena 1909. — STARKEY, R. L., u. A. T. HENRICI: Soil Sci. 23, 33 (1927). — STEINER, M.: Beitr. Biol. Pflanz. 17, 247 (1929). — STENT, H. B., u. Mitarbeiter: J. chem. Soc. Lond. 1929, 1987. — STEPHENSON, R. E.: Iowa Exp. Stat. Res. Bull. 58, 331 (1920). — STOCK, A.: Naturwiss. 9, 342 (1921); 13, 1000 (1925). — STOCKER, O.: Wasserhaushalt ägyptischer Wüsten- und Salzpflanzen. Jena 1928. — STOKLASA, J.: (1) Beitr. Biol. Pflanz. 17, 272 (1929); (2) Biochem. Z. 128, 35 (1922); (3) Chem. Zelle 12, 22 (1926); (4) Chemiker-Ztg 1906, Nr 61; (5) Ebenda 46, 681 (1922); Fortschr. Landw. 2, 1, 46 (1927); (6) Die Beschädigung der Vegetation durch Rauchgase. Berlin und Wien 1923; Biochem. Z. 136, 306 (1923); (7) Fortschr. Landw. 1, 597 (1926); (8) Methoden zur biochemischen Untersuchung des Bodens. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden 11, 3; (9) Zbl. Bakter. II 29, 385 (1911); 61, 298 (1924). — STOKLASA, J., u. DOERELL: Handbuch der biophysikalischen und biochemischen Durchforschung des Bodens. Berlin 1926. — STRACHE, H., u. Mitarbeiter: Brennstoffchem. 4, 244 (1923). — STROM, K. M.: Internat. Rev. d. Hydrobiol. 19, 329 (1928). — STROWD: Soil Sci. 10, 343 (1920). — SUBRAMANIAM, V., u. Mitarbeiter: J. chem. Soc. Lond. 1929, 2785. Ref. Ber. Biol. 15, 321. — SÜCHTING, H.: Z. Pflanzenernährg usw. A 1, 113, 177 (1922); Landw. Versuchsstat. 99, 173 (1922). — SUPAN: Grundzüge der physikalischen Erdkunde. 1916. — SUPNIEWSKI, J.: Biochem. Z. 146, 523 (1924).
- TAMANN, G.: Z. physik. Chem. 110, 17 (1924). — TAUSS, J.: Zbl. Bakter. II, Ref. 49, 497 (1919). — TAUSSON, W. O.: (1) Biochem. Z. 155, 356 (1925); (2) Planta 7, 735 (1929); (3) Biochem. Z. 193, 85 (1928). — THIENEMANN, A.: (1) Zool. Anz., Suppl. 2, 29 (1926); (2) Die Binnengewässer Mitteleuropas. Stuttgart 1926; Der Sauerstoff im eutrophen und oligotrophen See. Stuttgart 1928; (3) Naturwiss. 13, 589 (1925). — THORADE, H.: Ebenda 11, 1001 (1923). — TITSCHAK, E.: Z. techn. Biol. 10, 95 (1922). — TORBJORN, G., u. O. HAGEM: Ref. Zbl. Bakter. II 58, 347 (1923). — TRABERT, W.: Lehrbuch der kosmischen Physik. Leipzig 1911. — TRAUTWEIN, K.: Zbl. Bakter. II 53, 513 (1921). — TROPSCH, H.: Naturwiss. 15, 475 (1927). — TROST: Ann. Soc. geol. Belg. 6, 123 (1884). Ref. Jber. Agrik.chem. 1885, 53. — TRUFFAUT, G., u. N. BESSONOFF: (1) C. r. Soc. Biol. 91, 1077 (1924); (2) C. r. 181, 165 (1925). — TSCHIRCH: Die Beziehungen zwischen Pflanze und Tier im Lichte der Chemie. Stuttgart 1924. — TULAIKOV, N., u. A. KOZHEVNIKOV: Soil Sci. 25, 213 (1928). — TURNER, R. H.: Ref. Ber. Physiol. 51, 335.
- UNGERER, E.: Z. Pflanzenernährg usw. A 12, 349 (1928). — URSPRUNG, A.: Ber. dtsh. bot. Ges. 35, 44 (1917). — USPENSKI, E. E.: Pflanzenforschg, Jena 1927, H. 9.
- VAVILOV: Bull. applied Bot. 16 (1926); Ernährg d. Pflanze 24, 373 (1928). — VIERLING, K.: Zbl. Bakter. II 52, 193 (1920). — VIJJOEN, J. A., E. B. FRED u. W. H. PETERSON: J. agricult. Sci. 16, 1 (1926). — VOGEL, J.: Z. Pflanzenernährg usw. B 1, 531 (1922). — VOGEL, J., u. ZIPFEL: Zbl. Bakter. II 54, 13 (1921). — VOGT, J. H.: Z. prakt. Geol. 1898, 1899. — VOICU, J.: C. r. 176, 1421 (1923). — VOSS, H., u. ZIEGENSPECK: Bot. Arch. 3 (1923); 25, 214 (1929).
- WAGNER, P.: Ernährg d. Pflanze 21, 138 (1925). — WAKSMAN, S. A.: (1) Naturwiss. 15, 695 (1927); (2) J. agricult. Sci. 14, 555 (1924); (3) J. gen. Physiol. 5, 285 (1923); (4) Mitt. internat. bodenkundl. Ges. 1926, Nr 4; (5) Principles of Soil Microbiology. Baltimore 1927; Der gegenwärtige Stand der Bodenmikrobiologie und ihre Anwendung auf Bodenfruchtbarkeit und Pflanzenwachstum. ABDERHALDENS Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschungen, N. F. Heft 10. Berlin 1930. Chemische und mikrobiologische Vorgänge bei der Zersetzung pflanzlicher Rückstände im Boden. Z. Pflanzenernährg usw. A 19, 1 (1931); (6) Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 11, 463 (1925); Soil Sci. 22 (1926); (7) Soil Sci. 1, 275 (1916); 2, 103; 3, 565 (1917); 14, 153 (1922); Science 44, 320 (1916); J. Bacter. 3, 475, 509 (1918); (8) Soil Sci. 3, 565 (1917); (9) J. Bacter. 7 (1922). — WAKSMAN, S. A., u. R. CURTIS: Ebenda 1, 99 (1916); 6, 309 (1918); 8, 71 (1919); 14, 61 (1922). — WAKSMAN, S. A., u. STARKEY: J. gen. Physiol. 5, 285 (1923). — WAKSMAN, S. A., u. K. R. STEVENS: (1) J. amer. chem. Soc. 51, 1187 (1929); (2) Soil Sci. 26, 113, 239 (1928); 27, 271 (1929); 28, 315 (1929). — WAKSMAN, S. A., u. F. G. TENNEY: (1) Ebenda 22, 395, 421 (1926); 24, 275, 317 (1927); (2) Ebenda 24, 317 (1927); 26, 155 (1928); 28, 55 (1929). — WAKSMAN, S. A., F. G. TENNEY u. K. R. STEVENS: Ecology 9, 126 (1928). — WALTER, H.: Ber. dtsh. bot. Ges. 47, 243 (1929). — WALSER, B.: Die Luftstickstoffindustrie. Leipzig 1922. — WANN, B.: Amer. J. Bot. 8, 1 (1921). — WARBURG, O.: Biochem. Z. 100, 230 (1919); 103, 188 (1920); 119, 134 (1921); 152, 479 (1924); 193, 339; 200, 414 (1928); 214, 1 (1929); Z. Elektrochem. 28, 70 (1922); Naturwiss. 9, 904 (1921); 11, 159 (1923); 16, 345, 856 (1928); Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1001, 1547 (1925). — WEGENER, A.: Physik. Z. 12, 170 (1911); Thermodynamik der Atmosphäre. Leipzig 1911. — WEHMER, C.: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 887 (1926). —

- WEYLAND, H.: *Naturwiss.* **15**, 327 (1927). — WERTH, E.: *Ber. dtsh. bot. Ges.* **47**, 34 (1929); **48**, 504 (1931). — WICHERS, L.: *Zbl. Bakter. II* **1920**, 1. — WIEGNER, G.: *Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung*. Dresden 1918. — WIELER, A.: (1) *Angew. Bot.* **4**, 209 (1922); (2) *Z. angew. Chem.* **37**, 330 (1924). — WIESSMANN, H.: *Naturwiss. Wschr.* **20**, 489 (1921). — WILLER, A.: *Ebenda* **20**, 17 (1921). — WINOGRADSKY, S.: (1) *Ann. Inst. Pasteur* **39**, 299; **42**, 36 (1928); (2) *Chim. et Ind.* **11**, 215 (1924); (3) *C. r.* **183**, 691 (1926); (4) *Zbl. Bakter. II, Ref.* **57**, 1 (1922); (5) *Ann. Inst. Pasteur* **4**, 213, 257, 760 (1890). — WÖHLBIER, W.: *Kühn-Arch.* **12** (1926). — WOLFF, H.: *Jb. Bot.* **66**, 21 (1926). — WOLLNY, E.: (1) *Die Zersetzung der organischen Stoffe*. Heidelberg 1897; (2) *Forschgn Geb. Agrikulturphys.* **4** (1881). — WOLZOGEN-KÜHN, C. W. H.: *Jaarb. Akad. Wetensch. Amsterd.* **31**, 108 (1922). — WOZAK, H.: *Fortschr. Landw.* **4**, 485 (1929). — WRANGELL, M. v.: (1) *Gesetz mäßigkeiten bei der Phosphorsäureernährung*. Berlin 1922; (2) *Naturwiss.* **15**, 70 (1927) (3) *Ebenda* **16**, 1071 (1928). — WRIGHT, D.: *Agricult. Sci.* **4**, 245 (1922).
- YAMAGATA u. ITANO: *Ref. Bot. Zbl.* **4**, 145 (1924). — YRJÖ, K.: *Sitzgsber. naturforsch. Ges. Dorpat* **30**, 54 (1923).
- ZACHAROWA, T. M.: *Ref. Z. Pflanzenernährg usw.* **A 5**, 115 (1925). — ZBOROVSKY, A.: *Biochem. Z.* **193**, 122 (1928). — ZDANSKY, E.: *Zbl. Bakter. I* **89**, 1 (1922). — ZEHNDER, L.: *Der ewige Kreislauf des Weltalls*. Braunschweig 1914. — ZOOND, A.: *Brit. J. exper. Biol.* **4**, 105 (1926). — ZUCKER, F.: *Z. Pflanzenernährg usw.* **A 12**, 102 (1928).

# IV. Physiologie des Stoffwechsels der Pflanzen.

Von

Dr. H. ULLRICH

Privatdozent an der Universität Leipzig.

Mit 15 Abbildungen.

## A. Einleitung.

Die Kenntnis des Baues und des Vorkommens der Pflanzenstoffe, wie sie etwa im vorstehenden Abschnitt des Handbuchs übermittelt ist, reicht nicht aus, um das Bedürfnis der Pflanzen an Nährstoffen zu verstehen. Die Mengenverhältnisse der in den Pflanzen vorkommenden Stoffe sind zudem wechselnd. Der Auf- und Abbau der Stoffe ist besonderen Gesetzmäßigkeiten unterworfen, die mit Hilfe chemischer und physikalischer Untersuchungen aufzudecken sind. Dies sowie die kausale Verknüpfung dieser Ergebnisse ist Aufgabe der Physiologie des Stoffwechsels der Pflanzen.

Es kann bei der Fülle diesbezüglicher Forschungsergebnisse nicht vermieden werden, daß dieses Teilgebiet der Pflanzenphysiologie im Rahmen dieses Handbuchs nur in sehr gedrängter Form, zum Teil auf Kosten der Vollständigkeit und stets ohne Erschöpfung der vorhandenen Literatur dargestellt wird<sup>1</sup>. Immerhin sollen diejenigen Abschnitte etwas ausführlicher behandelt werden, welche an sonstigen Stellen des Handbuchs gar nicht berührt sind. Zusammen mit den Kapiteln, die einzelne Erscheinungen der Stoffwechselphysiologie von anderer Warte her betrachten, sollen sie aber zu einem möglichst einheitlichen Bilde von der Stoffwechselphysiologie der Pflanzen verschmolzen werden.

Wir verstehen unter Stoffwechsel also die fortgesetzte, physiologisch regulierte Aufnahme von Gasen, Flüssigkeiten und gelösten Stoffen aus der Umgebung und die Abgabe anderer, aus den aufgenommenen entstandener Stoffe an diese, also Vorgänge, die zu den wesentlichen Merkmalen des Lebens gehören. Dieser Stoffaustausch mit der Umgebung ist in seinen „Gesamtumsätzen“ (K. BORESCH [3]) mit den Mitteln chemischer und physikalischer Forschung, also physiologisch erfaßbar. In seinen einzelnen Vorgängen ist er gebunden an die Zellen als mikroskopisch kleine Formelemente, die wir im allgemeinen als physiologische Elementarorgane (G. KLEBS, G. HABERLANDT [2]) bezeichnen können. Die Stoffwechselbeziehungen benachbarter Zellelemente sind nicht ohne enge Schranken. Für sie gelten vielfach andere Gesetzmäßigkeiten, so daß wir zweckmäßig zunächst den Stoffwechsel der Zelle, dann den der Zellverbände, also den der Gewebe und des Gesamtorganismus betrachten.

---

<sup>1</sup> Es ist hier hauptsächlich die neueste Literatur berücksichtigt worden.

## B. Physiologie der Pflanzenzelle.

### I. Einleitung.

#### 1. Morphologisch-anatomische Grundlagen.

Unter dem Begriff der „Zelle als physiologischem Elementarorgan“ haben wir die Gesamtheit des Protoplasmas einer Pflanzenzelle einschließlich der von ihr gebildeten Hüllen zu verstehen. Für die Lebenstätigkeit ist die Zellhaut aber von mehr untergeordneter Bedeutung, insofern sie an den Stoffumsetzungen selbst nicht wesentlich teilnimmt, sondern nur als Durchgangsmedium den Stoffaus-

tausch der Zelle beeinflusst. Die chemischen Veränderungen der Stoffe spielen sich im Protoplasma ab, das in jungen, embryonalen Zellen (vgl. Abb. 12) den gesamten, von der Membran umspannten Innenraum als zähflüssige Masse ausfüllt. Mit zunehmendem Zellalter tritt zumeist eine Vakuolisierung des Protoplasten auf. Sind zunächst mehrere Vakuolen entstanden, so verschmelzen sie späterhin fast stets miteinander. So entsteht schließlich eine einheitliche Vakuole, die vom Protoplasma als „Primordialschlauch“ (H. v. MOHL 1884 [2]) allseitig umgeben ist, der seinerseits wieder allseitig der Zellwand als Wandbelag von innen her anliegt. An der Vakuole sind mikroskopisch kaum Strukturen zu erkennen. Nur in Ausnahmefällen treten Kristalle darin auf. Die Zellwand dagegen zeigt häufig außer besonderer, physiologisch bedeutungsvoller Gestalt noch Strukturen, zumeist Schichtungen, ferner sehr kleine dünne Stellen, die man als Tüpfel bezeichnet. In ihnen ist die primäre Zellwand als Schließ-

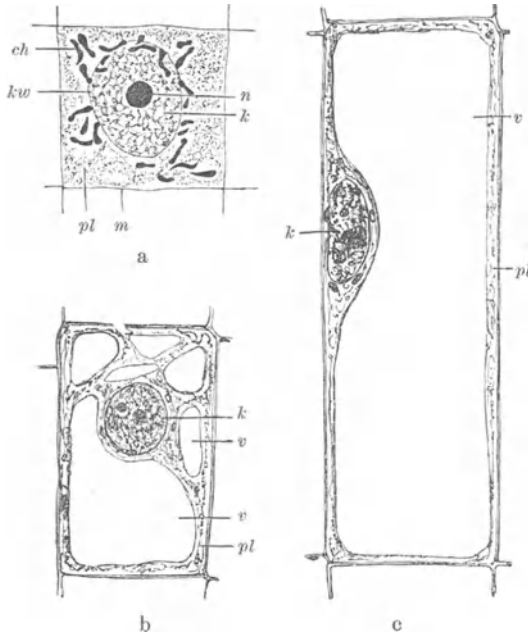


Abb. 12 a—c. Embryonale und ausgewachsene Zellen.

- a Embryonale Zelle aus der Wurzelspitze des Hafers.  
*k* = Zellkern, *kw* = Kernwandung, *n* = Kernkörperchen, *pl* = Plasma, *ch* = Chromatophoren, *m* = Zellwandung. Etwas schematisiert. (Nach LEWITZKY.)  
 b, c Zwei Zellen der Stengelspitze einer Samenpflanze in verschiedener Entfernung von ihrem obersten Ende.  
*k* = Kern, *pl* = Plasma, *v* = Vakuolen (Safträume). Etwas schematisiert. (Nach STRASBURGER.)

haut vorhanden. Vielfach wird die Wand noch von feinsten Strängen plasmatischer Natur, den sog. Plasmodemen, durchzogen. Deren Vorhandensein ist für die Stoffwechselphysiologie der Gewebe von großer Bedeutung.

Das Protoplasma ist reich an mikroskopisch sichtbaren Strukturen. Als großes, zumeist rundliches Gebilde liegt in ihm der Zellkern (Nucleus), in dem oft ein Kernkörperchen (Nucleolus) auftritt. Im restlichen „Cytoplasma“ finden sich häufig Plastiden (= Chromatophoren), nämlich ungefärbte Leukoplasten, grüne Chloroplasten oder Chlorophyllkörner oder auch rote oder gelbe Chromoplasten, die sich durch Teilung vermehren können. In höher organisierten Pflanzen haben die Chloroplasten zumeist dreiaxig-ellipsoide Form. Schließlich erkennt man noch kleinste fadenförmige oder kugelige Körperchen, die man als Mikrosomen bezeichnet. Dabei handelt es sich zweifellos um einen Sammelbegriff für verschiedene Gebilde, unter denen sich z. B. in embryonalen Zellen Jugendstadien

der in vielen Zellen späterhin vorhandenen Plastiden sowie Nährstoff-, Exkretstoffanhäufungen u. ä. befinden. (Näheres bei A. MEYER.)

## 2. Chemische Grundlagen<sup>1</sup>.

Alle Teile der Zelle enthalten Wasser. Bei dessen Verlust erlischt die Lebensfähigkeit und alle Eigenschaften von Wand und Zellinhalt werden verändert. So wird die *Zellwand* beim Austrocknen starr und spröde, während sie sonst elastisch ist. Sie besteht aus Kohlenhydraten, zumeist Polysacchariden, und zum Teil auch aus Pektinstoffen. Bei Pilzen kann an ihrem Aufbau Chitin wesentlich beteiligt sein. Außerdem sind stets noch Aschenstoffe in den Wänden enthalten, die gelöst oder als feste, außerordentlich kleine Teilchen zwischen den elementaren Membranbausteinen (Micellen nach K. W. NÄGEL) vorkommen.

Im Zellsaft ist das Wasser das Lösungsmittel einer großen Zahl anorganischer und organischer Verbindungen, wie Salze anorganischer und organischer Säuren, Zucker, Aminosäuren, Säureamide, Eiweißstoffe usw.

Am physikalischen und chemischen Aufbau des Protoplasmas hat das Wasser ebenfalls wesentlichen Anteil (75—96%), woraus sich dessen durchschnittlich niedriges spezifisches Gewicht erklärt (1,01—1,065 für Plasmodien von *Fuligo varians* nach H. LEONTJEW 1927). Im übrigen besteht es aus einem Gemisch verschiedener Substanzen. Um die Natur und die Menge der in ihm enthaltenen Stoffe kennenzulernen, hat bereits 1881 J. REINKE (3) Analysen wandfreien pflanzlichen Protoplasmas vorgenommen, wie es die Plasmodien eines Schleimpilzes (*Fuligo varians*) darbieten. W. LEPESCHKIN (1923 [3]) wiederholte in neuerer Zeit an wesentlich geringeren Mengen von Ausgangsmaterial die Untersuchungen REINKES und ist in verschiedener Hinsicht zu etwas anderen Resultaten gekommen. Die neuesten Untersuchungen hat A. KIESEL (1925—1929 [4]) an diesem und auch an anderen Schleimpilzen mit modernen Untersuchungsmethoden und ausreichenden Materialmengen angestellt. Er hat LEPESCHKINS Angaben auf Grund seiner Erfahrungen als nicht absolut zuverlässig bezeichnet. Als Beispiel für die Analysenresultate KIESELS werden hier seine Ergebnisse an *Lycogala epidendron* wiedergegeben:

Analyse des Protoplasmas von *Lycogala epidendron* (nach A. KIESEL [4]).

	Plasmodium	Unreife Fruchtkörper
Verwendete Mengen der Trockensubstanz in Gramm . . . . .	42,25	84,25
Gehalt in Prozent der Trockensubstanz:		
Eiweiß (außer Plastin) einschl. Nucleoproteiden . . . . .	18,37	18,19
Plastin (individueller albuminoidartiger Eiweißkörper) . . . .	11,96	16,91
Nucleinsäure (frei und gebunden) . . . . .	+	+
N-haltige Extraktivstoffe . . . . .	5,20	4,30
Öl (einschl. Farbstoffe, sonst von anderen Körpern befreit) .	37,51	33,22
Lecithine (nach P berechnet) . . . . .	+	0,12
Cholesterine . . . . .	1,16	1,31
Öl der Lipoproteide (?) (von den unlöslichen Bestandteilen des Plasmodiums adsorbierte äther- und alkohollösliche Bestandteile) . . . . .	0,66	2,39
Polycyclischer Alkohol . . . . .	0,26	0,21
Harzartige Substanzen (teilweise Produkte sekundärer Veränderungen während der Verarbeitung) . . . . .	4,29	9,04
Unbekannte Lipide . . . . .	1,20	2,29
Flüchtige Säuren . . . . .	0,26	0,14
Reduzierende Kohlenhydrate . . . . .	0,53	0,46
Nicht reduzierende Kohlenhydrate (ohne Glykogen; Trehalose?)	1,06	1,06
Glykogen . . . . .	13,10	5,98
Myxoglykosan . . . . .	1,79	4,87
Unbekannte Substanzen . . . . .	2,65	2,15

<sup>1</sup> Vgl. A. KIESEL 1930.



Die Analysenwerte zeigen, daß die Zusammensetzung des Plasmodiums während der Reife des Fruchtkörpers, der aus der gesamten Plasmamasse hervorgeht, sich in *qualitativer* Hinsicht nicht faßbar verändert hat. *Quantitativ* dagegen wurden bei den Stoffwechselforgängen, wie sie sich in den Änderungen der Substanzmengen ausprägen, wesentliche Unterschiede festgestellt. In der Rubrik: „Unbekannte Substanzen“ sind die me fehlenden geringen Mengen anorganischer Bestandteile, insbesondere die Salze, wohl mit enthalten.

Die Erfahrungen mikrochemischer Untersuchungen besonders von ZACHARIAS, BIEDERMANN und H. WALTER (2) zeigen, daß gerade die Natur der Eiweißkomponenten in diesen niederen Pflanzen in einigen wesentlichen Zügen mit denen der höheren Pflanzen übereinstimmen muß. Wir können daher zur Not die obigen Analysendaten als Grundlage für unsere allgemeinen Betrachtungen wählen, zumal Analysen reiner Plasmasubstanzen aus höheren Pflanzen wegen des Vorhandenseins der Zellwände nicht zu erhalten sind.

Die chemische Analyse gestattet aber noch keinen Einblick in die Frage, an welche Stoffe die Lebensvorgänge im wesentlichen gebunden sind. Mit ihr ist ja eine Zerstörung erfolgt, die sich nicht nur auf die Struktur, sondern sogar auf manche chemische Verbindung erstrecken wird. Es muß besonders erwähnt werden, daß F. HOPPE-SEYLER u. a., zuletzt W. LEPESCHKIN (4), das Vorkommen lockerer Verbindungen von Eiweiß mit Lipoiden annehmen und ihnen besondere Bedeutung für die Lebensfunktionen beimessen. Ihre Existenz wäre allerdings nur dann als bewiesen anzusehen, „wenn es gelänge, eine rein stöchiometrische Beziehung zwischen Eiweiß und Lecithin nachzuweisen, was bis jetzt noch nicht geschehen ist“ (KIESEL). H. WALTER und A. KIESEL sind der Überzeugung, daß ihr Vorkommen durch reine Adsorptionerscheinungen von Lipoiden an Eiweißsubstanzen vorgetäuscht werden könnte. Diese Auffassung würde sich auch durch den Nachweis, daß beim Tode des Protoplasmas Wärme frei wird (wie er von W. LEPESCHKIN [4] neuerdings geführt wurde), wenig ändern. Die Wärmeabgabe bei Lösung einer Adsorptionsverbindung unterscheidet sich nämlich quantitativ von der bei Zerfall einer chemischen Bindung nicht grundsätzlich, so daß calorimetrische Untersuchungen zu keiner Lösung führen (vgl. dazu auch O. LÖEW [2]).

Keiner der aufgeführten Substanzen wird man die Eigenschaft zuschreiben wollen, der „alleinige Träger des Lebens“ zu sein, denn fast alle können sie heute durch mehr oder weniger komplizierte Synthesen auch im Laboratorium hergestellt werden. Die Frage nach einer für das Leben spezifischen chemischen Verbindung hat zwar in der Geschichte der biologischen Forschung eine große Bedeutung gehabt, indem sie zu eingehenden chemischen Untersuchungen anregte. Jetzt neigt man aber der Ansicht zu, daß die aufgeführten und noch unbekanntes Stoffe in ihrer Gesamtheit am Lebensvorgange auch durch die Art ihres Vorkommens und ihrer gegenseitigen Beziehungen beteiligt sind. Für das Leben als solches ist die Struktur des Plasmas, also der physikalisch-chemische Zustand des Gemisches der im Plasma enthaltenen Substanzen von ebenso entscheidendem Einfluß wie die chemische Zusammensetzung.

## II. Physikalische Chemie der Pflanzenzelle.

### 1. Das Protoplasma als kolloides System<sup>1</sup>.

Schon M. J. SCHLEIDEN (1838) hatte den Inhalt von Pflanzenzellen seiner Konsistenz nach als Schleim bezeichnet. HUGO v. MOHL und K. W. NÄGELI, die ersten, die das Protoplasma als den lebenswichtigen Teil der Zelle erkannten,

<sup>1</sup> Vgl. W. LEPESCHKIN (7), L. V. HEILBRUNN (1), R. LIESEGANG, gelegentlich auch FR. BOAS (2).

nannten seine Beschaffenheit „körnig-schleimig“. GÖPPERT und COHN haben bald darauf an Internodialzellen der Alge *Nitella* festgestellt, daß das Protoplasma wohl eine Flüssigkeit sein müsse, einmal, weil es in der Zelle dauernd strömt, dann, weil es bei einer Verletzung der Zelle tropfenförmig in das umgebende Wasser austritt. Daß diese Erkenntnis späterhin oft unbeachtet geblieben ist, rührt zweifellos von dem Bestreben der damals einsetzenden anatomischen Forschungsrichtung her, die Strukturen des Protoplasmas etwa so wie die Einrichtungen einer Maschine mit dem Mikroskop sehen zu wollen. Mit solchen Vorstellungen läßt sich aber die Auffassung des Protoplasmas als Flüssigkeit schwer vereinigen.

Die Gründe, warum die Forschung jetzt wieder geneigt ist, das Plasma als Flüssigkeit zu betrachten, sind etwa folgende: 1. Die fließende Bewegung, die es in vielen Pflanzenzellen erkennen läßt; 2. die Tatsache, daß in ihm sich kleine Körnchen in lebhafter Bewegung (Brownsche Molekularbewegung) befinden können; 3. das Bestreben, in Wasser Kugelform anzunehmen und Wasser in sich in Tropfenform einzuschließen; 4. die Möglichkeit der Hohlraumbildung und des Wiederzusammenfließens (bei Amöben also die Fähigkeit zur Aufnahme fester Nahrungsteilchen und ihre Wiederabgabe), sowie die Fähigkeit wandfreien Plasmas, sich auf einer Wasserfläche wie ein Öltropfen auszubreiten (RHUMBLER [1]).

Doch sind diese Erscheinungen nicht in allen Fällen zu beobachten. Von niederen Organismen werden z. B. Pseudopodien ausgeschiedet, ferner plasmatische Geißeln gebildet, die ihre Form im Wasser beibehalten. Auch die eingangs erwähnten Plasmodien der Myxomyceten besitzen eine festere Außenschicht, wie sich überhaupt die äußeren Plasmaschichten häufig schon anatomisch als ruhendes, strukturarmes Hyaloplasma (W. PFEFFER 1877 [6]) vom inneren „Körnchenplasma“ („Polioplasma“, K. W. NÄGELI 1874 [4]) auf optischem Wege unterscheiden lassen.

Nach Wo. OSTWALD (1) wird man auf Grund der neueren Anschauungen, wie sie insbesondere die Kolloidchemie entwickelt hat, eine Substanz dann als flüssig bezeichnen, wenn ihre Grenzflächenspannung gegen Wasser in der Lage ist, die innere Reibung zu überwinden, so daß es zur Tropfenbildung, zum Abkugeln kommt. Umgekehrt wird sich dann auch Wasser in solchen Substanzen zu Tropfen zusammenziehen. Wie wir sahen, genügt das Verhalten des Protoplasmas in Wasser zumeist diesen Bedingungen, so daß wir es also im allgemeinen auch in obigem Sinne als flüssig bezeichnen müssen.

Als charakteristisches Merkmal einer Flüssigkeit wird der Physiker zunächst die Viscosität oder Zähigkeit ( $\eta$ ) oder deren reziproken Wert, die Fluidität ( $\frac{1}{\eta}$ ), feststellen. Das kann am Plasma auf verschiedene Weise geschehen, etwa durch Beobachten der Bewegung von Stärkekörnchen oder Krystallen im Plasma oder plasmatischer Bestandteile selbst (Kern, Plastiden) unter dem Einfluß des Schwerefeldes der Erde oder von Fliehkräften (vgl. F. WEBER, A. HEILBRONN [1]), oder durch Bestimmung der Drehgeschwindigkeit bzw. Bewegungsgeschwindigkeit von eingebrachten magnetischen Teilchen im magnetischen Felde (HEILBRONN [2], W. SEIFRIZ [1]). (Ergänzungen durch andere Untersuchungsweisen: G. MISSBACH.)

Die Ergebnisse verschiedener Forscher und die an verschiedenen Objekten differieren sehr stark. Bei 18° C wurde etwa die 2—18fache Zähigkeit von der des Wassers gefunden. Für dieses steht die Zähigkeit in stetiger Beziehung zur Temperatur. Nach den neuesten Untersuchungen A. HEILBRONNS (2) an Amöben, BECKING, BACKHUSEN und HOTELLINGS an *Spirogyra* ergeben sich am Protoplasma unstetige Kurven bei variiertem Temperatur (vgl. Abb. 13). Insbesondere

ist bei etwa 40° eine mit der Zeit zunehmende Viscositätserhöhung festzustellen, die mit dem Hitzetode des Plasmas parallel geht. Es zeigt sich also ein ähnliches Verhalten wie bei Eiweißlösungen, was bei dem hohen Gehalt des Plasmas an eiweißähnlichen Substanzen nicht verwunderlich ist. Mit zunehmendem Zellularalter nimmt nach J. BĚLEHRÁDEK auch die Viscosität zu (bei relativer Bewegungsmessung des Plasmas gegen die Plastiden).

Ferner konnte W. SEIFRIZ (2) an membranlosen Seeigeleiern in deren Randzonen feststellen, daß manches Protoplasma auch elastische Eigenschaften besitzt, d. h. daß die bei der Verschiebung kleinster Teilchen in ihm geleistete Arbeit zum Teil in mechanische Energie umgesetzt wird.

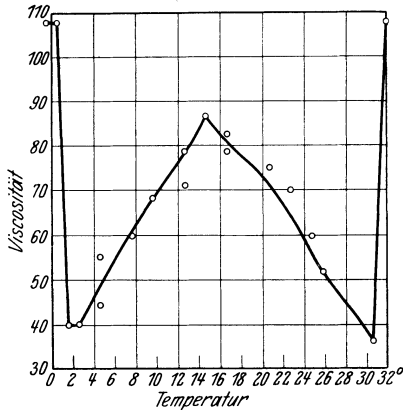


Abb. 13. Relative Viscosität von *Amoeba dubia* in Abhängigkeit von der Temperatur. (Aus HEILBRUNN: The Colloid Chemistry of Protoplasm.)

Innerhalb der „Elastizitätsgrenze“ verschobene Teilchen kehren nach Aufhören der äußeren Kraftwirkung mehr oder weniger wieder in ihre Anfangslage zurück. Es besteht also in solchen Fällen ein gewisser Widerstand gegen Formänderungen.

Das gesamte Verhalten des Plasmas deutet darauf hin, daß es ein Kolloid ist, daß es seine chemischen Bestandteile nicht ausschließlich in molekular gelöstem Zustande, sondern auch in Form von Molekülaggrenaten enthält. Man muß annehmen, daß das Plasma ein sehr wasserreiches, halbfestes Gel (Gallerte) bzw. ein Sol ist, in dem allerdings noch Teilchen als emulgierte Tröpfchen enthalten sein können. Keinesfalls ist es aber ausschließlich ein Emulsionskolloid,

da diesem jede Elastizität fehlt. Ein Teil der Substanzen dürfte vielmehr in Gestalt von Molekülaggrenaten mit fixer sterischer Anordnung der Moleküle auftreten (vgl. auch T. LUNDBLAD). Als sehr fein disperse Phase werden zweifellos die Eiweißsubstanzen im Plasma vorkommen, die ja an und für sich schon so große Moleküle besitzen, daß ihre Lösungen zwar der Natur nach molekular dispers, dem Verhalten nach aber kolloid sind. Sie allein können vielleicht schon die geringen elastischen Eigenschaften manches Protoplasmas bedingen (vgl. H. FREUNDLICH und W. SEIFRIZ). Ferner wird man geneigt sein, sich vorzustellen, daß die Lipide als disperse Phase auftreten, da sie zum Teil in Wasser quellbar, aber nicht molekular löslich sind. Daneben werden höher molekulare Kohlenhydrate wie die Schleime, ferner Seifen (MAC DOUGAL) usw., die in Wasser ebenfalls quellbar sind, einen wesentlichen Anteil an dispersen Stoffen stellen.

Das Dispersionsmittel des Protoplasmas könnte Wasser sein, das ja in aller lebenden Substanz einen wesentlichen Prozentsatz des Gesamtgewichtes darstellt. Dann muß man wohl entweder mit W. SEIFRIZ schließen, daß das Protoplasma ein sehr wasserreiches Gel ist, weil es sich in Wasser selbst nicht löst, oder daß jedes Protoplasma an seiner Berührungsfläche mit Wasser sofort eine Grenzschicht (Plasmahaut, Haptogenmembran: W. PFEFFER [6], G. KLEBS) ausbildet, die es vor weiterem Zerfall bewahrt. Bereits eine Schicht von nur molekularer Dicke wäre imstande, diese Leistung zu vollbringen. Sie könnte z. B. im wesentlichen aus Eiweiß und Lipiden bestehen, die nach der Meinung vieler Forscher sich als oberflächenaktive Substanzen an der Zelloberfläche nach dem GIBBS-THOMSONSchen Prinzip anhäufen sollen (neueste Literaturübersicht bei F. C. STEWARD). Verschiedentlich wird zwar darauf hingewiesen, daß die Übertragung dieses Schlusses von der Grenzfläche Wasser/Luft — von der diese Ober-

flächenwirkung bekannt ist — auf die Grenzfläche Wasser/Protoplasma nicht ohne weiteres zulässig ist. Doch sind nach W. RAMSDEN besonders die Eiweißkörper immer grenzflächenaktiv, ja zur Bildung von Oberflächenhäutchen gegen anders geartete Phasen geneigt. Der Versuch LEPESCHKINS (7), durch weitgehende Aufteilung von Protoplasma einer Alge in Wasser die grenzschichtbildenden Substanzen zu erschöpfen, reicht jedoch nicht aus, das Fehlen derselben überhaupt zu beweisen, besonders wenn man bedenkt, daß eine derartige Grenzschicht nach theoretischen Überlegungen nur geringe Dicke besitzen kann. W. LEPESCHKIN (l. c.) hat jedoch wegen der Nichtmischbarkeit des Protoplasmas mit Wasser wie immer, so auch in diesem Versuche angenommen, daß das Plasma nur von einer Flüssigkeitsschicht bedeckt sein kann, „die mit ihm selbst identisch ist“. Dann allerdings kann das Dispersionsmittel nicht wäßriger Natur sein, sondern es muß vielmehr aus einer Substanz bestehen, die Wasser nur in begrenztem Umfange zu lösen vermag. Durch eine solche Annahme wird besonders auch die Vakuolenbildung leicht verständlich. Als Dispersionsmittel kämen nach W. LEPESCHKIN vielleicht jene eingangs erwähnten hypothetischen Lipoproteide in Frage. Neuerdings weiß man aber, daß die Entstehung der Plasmagrenzschicht in Seifenlösungen unterbleibt (V. GRAFE), weil nach L. V. HEILBRUNN (1) Deutung in ihnen  $\text{Ca}^{++}$  vollkommen gefällt ist. Immer aber müssen zu ihrer Bildung freie  $\text{Ca}$ -Ionen zugegen sein (vgl. „surface precipitation reaction“ L. V. HEILBRUNN [1]). Ferner zeigten R. CHAMBERS und W. SEIFRIZ durch mikr[ochir]urgische Untersuchungen, daß das Plasma der Grenzschichten sich mehr wie ein Gel, das Innere dagegen wie ein Sol verhält (vgl. auch S. STRUGGER [1]). Im Inneren besteht dabei eine Leitfähigkeit des elektrischen Stromes fast wie in wäßriger Lösung, was wiederum wahrscheinlich macht, daß das Dispersionsmittel wäßriger Natur ist. R. CHAMBERS und P. REZNIKOFF konnten zeigen, daß sich die plasmatischen Grenzschichten von Amöben gegen die gleichen Salze wesentlich anders verhalten als das Plasmainnere, wenn sie einmal von außen, dann durch Injektion geboten wurden. Nach H. POLLAK (1, 2) ist ferner Pikrinsäure, wenn sie von außen an die Zelle herantritt, äußerst giftig, injiziert jedoch bewirkt sie keine Schädigungen. Die Annahme einer „Plasmahaut“, die ein Plasma mit wäßrigem Dispersionsmittel umgibt, hat also immer neue, wesentliche Stützen erhalten.

Der relativ resistente, gelartige Zustand der Grenzschichten des Plasmas kann in Berührung mit inneren Plasmamassen sofort wieder rückgängig gemacht werden, wie überhaupt der Übergang vom Solzustand in den Gelzustand und umgekehrt sich auch *in vitro* häufig mit größter Leichtigkeit vollzieht (W. LEPESCHKIN [7]). Dabei ist optisch häufig keine Veränderung bemerkbar, was wohl darauf beruht, daß die kolloiden Teilchen des Plasmas alle mehr oder weniger gequollen sind. Der mittlere Brechungskoeffizient des Plasmas ist nach Untersuchungen G. SENNS (2) wesentlich höher als der des Wassers, nämlich etwa  $m = 1,47-1,52$ . Die Lichtabsorption ist nach J. REINKE (2) sehr gering, nimmt aber mit kürzer werdenden Wellenlängen zu (sofern nicht etwa Lichtstreuung die Ursache solcher Befunde ist, die sich ebenso verhält und die durch Lichtverluste bei der Messung höhere Absorption vortäuschen könnte). Im Ultraviolett ist aber eine Zone maximaler Absorption sichergestellt (vgl. u. a. V. HENRI, W. LEPESCHKIN [7], P. METZNER [2]), weshalb auch Aufnahmen von Zellen im Ultraviolett zusammen mit der hohen Auflösung durch die kurze Wellenlänge gern zur Klärung feinsten Plasmastrukturen herangezogen werden (vgl. S. PRÁT [1] usw.).

Die Reaktion des Plasmas scheint in der Nähe des Neutralpunktes zu liegen. Ihrer exakten Ermittlung stehen aber so viele Schwierigkeiten im Wege, daß es zur Zeit noch nicht möglich ist, darüber sichere Aussagen zu machen (vgl. L. V. HEILBRUNN [1]).

Etwa die gleichen Vorstellungen wie über den physikalisch-chemischen Zustand des Plasmas hat man über Kern und Chromatophoren. Die Besonderheiten werden gelegentlich ihrer stoffwechselphysiologischen Bedeutung erörtert werden.

Auf das „Mischkolloid“, welches das Protoplasma darstellt, wirken äußere Faktoren in mannigfacher Weise, was sich in physikalisch-chemischen und optischen Eigenschaftsänderungen zu erkennen gibt.

Der Einfluß der *Temperatur* im Bereiche der Temperaturgrenzen des Lebens ist bereits erörtert (S. 333f.). Höhere Temperaturen führen mehr oder weniger schnell zum Hitzetode, der sich schließlich mikroskopisch durch Aufleuchten des Plasmas im Dunkelfelde zu erkennen gibt. In den plasmatischen Grenzschichten treten dann außerordentlich viele Körnchen (Mikronen) auf und die Fähigkeit der Abkuglung gegen Wasser geht verloren. Diese Erscheinungen der „Koagulation“ greifen weiterhin auf die Plastiden über, die vollkommen gerinnen, bis zuletzt die gesamte Plasmamasse zu einer ziemlich brüchigen Gallerte erstarrt. Nur Hitzeschädigungen, die das erste Stadium der Grenzschichtkoagulation nicht überschritten haben, sind nach W. LEPESCHKIN (7) reversibel. Das Temperaturmaximum, von dem an solche Schädigungen auftreten, ist für jedes Objekt und auch für jeden Zustand je nach der Vorbehandlung verschieden. Im allgemeinen liegt es zwischen 40 und 45° C. Doch können manche Bakterien und Cyanophyceen wesentlich höhere Temperaturen ohne solche Schädigungen ertragen.

Ähnlich wie zu hohe sind auch zu niedrige Temperaturen dem lebenden Protoplasma unzutraglich. Das Minimum des Lebens ist häufig schon über 0° C zu finden, so bei manchen tropischen Gewächsen bei 4°. (Näheres bei J. SACHS [1], H. MOLISCH [5]). Das Plasma koaguliert, sobald es einige Zeit in dieser Temperatur verweilt. Es läge nahe, als Ursache an die Erstarrung von Fetten relativ hohen Erstarrungspunktes zu denken, wie sie gerade in Tropenpflanzen vorkommen (F. CZAPEK [3]). Die Pflanzen gemäßigter Klimazonen bleiben aber zumeist noch weit unterhalb des Gefrierpunktes am Leben (vgl. W. PFEFFER [7], W. H. CHANDLER, Å. ÅKERMANN, MAXIMOW, Sammelreferat). Je geringer der Wassergehalt im Vergleich zu den übrigen Bestandteilen einer Zelle ist, desto größer ist im allgemeinen ihre Kälteresistenz. Letztere läßt sich auch durch künstliches Beladen einer Zelle, insbesondere mit organischen Substanzen erhöhen. Letale Wirkungen der Kälte sollen erst bei Eisbildung in den Zellen oder an der Zellwand außerhalb der Zellen zustande kommen (H. MÜLLER-THURGAU [1, 2]), wobei der Wasserentzug verbunden mit Entquellung der Plasmakolloide oder auch die mechanische Irritierung des Plasmas zur Koagulation führen mag. Mechanische Koagulation ist in anderen Fällen von W. LEPESCHKIN (7) (als Folge von Druckwirkungen, Biegen, Pressen usw.) ebenfalls beobachtet worden. Auch Plasmadeformationen, wie sie später noch näher als Plasmolyseerscheinung geschildert werden, können insbesondere bei Wiederholung mechanische Koagulation herbeiführen.

Ebenso wirkt das stärker absorbierte *Licht* (vgl. Fr. WEBER [7], P. METZNER [2]), insbesondere ultraviolettes Licht des Hg-Bogens, in größerer Quantität koagulierend. Geringe Bestrahlungen können aber zunächst nur reversible Viscositätserniedrigung zur Folge haben, ehe die irreversible Viscositätssteigerung auftritt, die zur Gerinnung führt (R. D. GIBBS). Das ultraviolettreiche Magnesiumlicht ist nach E. HERTEL ebenso wirksam. Bakterien werden bekanntlich bereits nach kurzer Zeit von direktem Sonnenlicht abgetötet. Protoplasmaströmung, die häufig als Kennzeichen geringer Zähigkeit des Plasmas angesehen wird, wird durch geringe Dosen von Licht fast aller Wellenlängen angeregt (H. BEIKIRCH, T. LUNDBLAD. Die besonders kurzwelligen Röntgenstrahlen und die gleichartigen  $\gamma$ -Strahlen des Radiums wirken wohl ähnlich wie ultraviolettes Licht (u. a. J. J. WILLIAMS, G. JAUSSON, andererseits mit gegenteiligem Befunde

F. WEBER [2]). Insonderheit ist unter ihrem Einfluß gelegentlich Vakuolenbildung im Plasma beobachtet worden, über deren Entstehung noch die verschiedensten Ansichten einander gegenüberstehen (A. GUILLIERMOND). Bei allen Strahlenwirkungen scheint der Kern am stärksten in Mitleidenschaft gezogen zu werden, wenn man das daraus schließen darf, daß er früher als das Plasma koaguliert (vgl. W. LEPESCHKIN [7]).

Unsere Kenntnisse hinsichtlich der Wirkung physikalischer Faktoren auf den physikalisch-chemischen Zustand des Plasmas sind also noch sehr lückenhaft und unzureichend. Und doch sind gerade diese für die Stoffwechselphysiologie von größtem Interesse, denn strukturelle Eigenarten des Plasmas, — insbesondere Dispersität, Quellung und die damit in Zusammenhang stehenden Erscheinungen der Viscosität — geben die Grundlagen für die meisten Stoffwechselprozesse ab, die sich an Oberflächen disperser Substanzen in Abhängigkeit von dem durch Diffusion in dem zähen Medium erfolgenden Stoffzutritt abspielen.

Für die Veränderungen durch stoffliche Einflüsse gilt das in noch weit höherem Maße. Sie sind deshalb besonders schwer zu studieren, weil sich in vielen Fällen die Grenzschichten des Protoplasten chemischen Mitteln gegenüber wesentlich anders verhalten als das Plasmainnere (vgl. S. 335). Der Zutritt zu letzterem steht also unter dem Einfluß dieser Grenzschichten. Soll einwandfrei die Wirkung von Reagenzien auf das Plasmainnere geprüft werden, so muß man dazu im wesentlichen die moderne mikrurgische Technik heranziehen. Das ist jedoch bisher noch viel zu selten geschehen, als daß man allein aus solchen Ergebnissen die notwendigen Grundlagen für das Verständnis stoffwechselphysiologischer Vorgänge ableiten könnte.

Schon die Ergebnisse der Wirkung veränderter *Wasserstoffionenkonzentration* auf das Plasma sind auf Grund der Resultate verschiedener Forscher nicht einheitlich. Während z. B. W. J. ROBBINS keine Zähigkeitsänderungen des Plasmas in Elodeablättern im Bereiche des  $p_{\text{H}}$  4,8—7,2 der Außenlösung feststellen konnte<sup>1</sup>, haben andere (M. H. JACOBS [2], SAKAMURA und LOO, S. PRÁT [3]) solche aufgefunden. Aber auch diese Ergebnisse differieren untereinander. Man darf dabei nicht vergessen, daß die  $p_{\text{H}}$ -Änderungen stets mit Hilfe von Zusätzen verschiedener Säuren bewerkstelligt werden, die je nach dem Grade ihrer Dissoziation ihr Anion bei gleichem  $p_{\text{H}}$  in ganz verschiedener Konzentration enthalten und somit auch spezifische Reaktionen auslösen. Beachtenswert bleibt, daß niedriger  $p_{\text{H}}$ , hervorgerufen durch hohe  $\text{CO}_2$ -Konzentration, nach Untersuchungen von M. H. JACOBS (2) an Spirogyra eine Viscositätserniedrigung zur Folge hat, die exakt mit der Zentrifugalmethode ermittelt wurde. Die gegenteiligen Angaben W. KÜHNES (1864) und G. LOPRIORES (1897) fußen nur auf der Beobachtung verlangsamter Protoplasmaströmung. Ein solcher Befund kann heute nicht mehr als ein einwandfreies Kriterium der Viscositätserhöhung angesehen werden, da ja auch nur die Bewegungsursache in Mitleidenschaft gezogen sein kann (T. LUNDBLAD). Jede gleich stark oder stärker als  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dissoziierte Säure wird übrigens bei ihrem Eindringen in das Plasma aus vorhandenen Salzen und Adsorbaten erhebliche  $\text{CO}_2$ -Mengen in Freiheit setzen, also die  $\text{CO}_2$ -Tension im Plasma erhöhen. Immer scheint bei stärkeren Säuregraden der Gehalt des Plasmas an Mikrosomen zuzunehmen (S. STRUGGER [2], KLEMM). Ihre Entstehung ist in weitem Bereiche reversibel.

Ähnlich wie bei Säurezusätzen ( $p_{\text{H}} < 7$ ) das Anion, ist bei alkalischer Reaktion ( $p_{\text{H}} > 7$ ) der zusätzliche Kationengehalt der Lösungen in spezifischer Weise wirksam. Aber zunächst wird wohl durch zunehmenden  $\text{OH}'$ -Gehalt die Viscosität reversibel herabgesetzt, um weiterhin zu ähnlichen körnigen Ausscheidungen im

<sup>1</sup> Wasserstoffionenexponent  $p_{\text{H}} = -\log [\text{H}^+] = -\log c_{\text{H}}$ .  $c_{\text{H}}$  (= Konzentration der Wasserstoffionen) wird in Mol je Liter angegeben.

Plasma zu führen, wie bei der Säurewirkung (vgl. C. DARWIN, W. PFEFFER [8], KLEMM). Daneben ist öfters Vakuolenbildung beobachtet worden (z. B. DEGEN).

In Lösungen von *Salzen* lassen sich die spezifischen Wirkungen der verschiedenen Anionen und Kationen am besten verfolgen, wenn man die eine Ionenart konstant hält und die andere variiert, also beispielsweise  $\underline{\text{KNO}}_3$ ,  $\underline{\text{KCl}}$ ,  $\underline{\text{K}}_2\text{SO}_4$  usw. anwendet. Es ergeben sich dann z. B. für die „Giftigkeit“ der Ionen an Pflanzenzellen (nach H. KAHO [2]) die lyotropen (HOFMEISTERSCHEN) Ionenreihen<sup>1</sup>

Kationen:  $\text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Mg} > \text{Ba} > \text{Ca}$

Anionen:  $\text{CNS} > \text{J} > \text{Br} > \text{NO}_3 > \text{Acetat} > \text{Tartrat} > \text{Citrat} > \text{SO}_4$ ,

in denen das am weitesten links stehende Ion am giftigsten wirkt. Die Ionen, die am weitesten rechts stehen, erzielen an den plasmatischen Grenzschichten die stärksten Koagulationen (vgl. z. B. A. WEIS [1]). Auf das Plasmainnere dagegen wurde die entgegengesetzte Wirkung festgestellt (F. WEBER [6] an *Spirogyra*, N. CHOLODNY an Wurzelhaaren von *Trianea bogotensis*). Hier bewirken also die einwertigen Kationen die stärksten Fällungen, die zweiwertigen dagegen sollen die Viscosität herabsetzen (vgl. R. CHAMBERS und P. REZNIKOFF, ferner H. TIMMEL). Die Reihenfolge der Ionen ist nicht stets die gleiche. Sie hängt weitgehend vom  $p_{\text{H}}$  ab und kommt zum Teil an Lipoiden, zum Teil an Eiweißkörpern und noch anderen hydrophilen Phasen des Plasmas zur Wirkung. Eine Anzahl solcher Abwandlungen der Ionenfolge ist z. B. für die Eiweißkörperfällung auch in vitro festgestellt worden (vgl. R. HÖBER [2], S. 231ff.).

*Fettlösliche Stoffe*, die oft zugleich *Narcotica* sind, also alle möglichen Lebensprozesse, insonderheit Chemosynthesen zu lähmen vermögen, bewirkten in geringeren Konzentrationen bisher ausnahmslos Viscositätsabfall, in stärkeren dagegen Viscositätserhöhungen, die schließlich zur Koagulation führten (F. WEBER [3] und HEILBRONN [1], an Zellen der Stärkescheide der Bohne, ferner F. WEBER [5] an *Spirogyra*, ders. [6] an *Callisia repens* und *Elodea*).

Die Wirkungen indifferenten Anelektrolyte finden im folgenden Abschnitt Berücksichtigung.

## 2. Quellung und osmotische Erscheinungen<sup>2</sup>.

Wenn man das Protoplasma als ein Mischkolloid betrachtet, welches sich zum größten Teil aus quellbaren, das wäßrige Dispersionsmittel unter Bildung einer „festen Lösung“ (KATZ) anlagernden Teilchen zusammensetzt, wird man verstehen, daß die Aufnahme von Wasser in das Plasma der Zelle sich ähnlich wie in andere begrenzt quellbare Substanzen vollzieht. Es besteht dann das Bestreben, Wasser unter Volumzunahme einzulagern. Von einer wasserarmen, vakuolenlosen Zelle wird also dabei auch noch Volumenergie in ansehnlicher Menge entbunden. Im Falle eines Druckwiderstandes kommt es daher zu erheblichen Druckwirkungen. Man kann ganz allgemein die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen und festzuhalten, als „Saugkraft“ bezeichnen (A. URSPRUNG u. BLUM). Diese bewirkt auch, daß über einem Quellkörper die relative Dampfspannung des Wassers gegenüber einer freien Wasserfläche herabgesetzt wird. Damit ergibt sich nach H. WALTER (4) in der relativen Dampfspannung ( $h$ ) über dem Quellkörper ein Maß für die Saugkraft. H. WALTER hat festgestellt, daß die Quellungskurven, die man erhält, wenn man auf der Abszisse eines Koordinatensystems die Volumina, auf der Ordinate die relativen Dampfspannungen abträgt, für die vakuolenlosen Plasmakörper

<sup>1</sup> Neuerdings schlägt K. PIRSCHLE vor, derartige Beziehungen zwischen der Wirksamkeit verschiedener Ionen lieber in Beziehung zur Stellung des Ions im periodischen System und damit zum Ionenvolumen graphisch darzustellen.

<sup>2</sup> Vgl. F. VLÈS.

gewisser Algenzellen ähnlich verlaufen wie die für andere Quellkörper (vgl. Abb. 14). Sie liegen etwa zwischen der des Nucleins, des Caseins, der Stärke und der Gelatine. Danach ist die relative Dampfspannung  $h = 0,96$ , wie in allen Quellkörpern, eine Art kritischer Dampfspannung. Zwischen  $h = 1,00$  bis  $0,960$  sind die Volumänderungen für das gleiche absolute Intervall (also  $\frac{d \text{Volumen}}{d h}$ ) etwa zehnmal so groß als unterhalb  $h = 0,96$ . Deshalb gelingt es bei einem wassergesättigten Quellkörper sehr leicht, durch äußeren Druck einen erheblichen Teil des Quellwasser abzupressen. Der Rest ist wegen der erheblichen Saugkraft nur unter Aufwand zunehmend größerer Druckkräfte bis auf kleinere Anteile zu

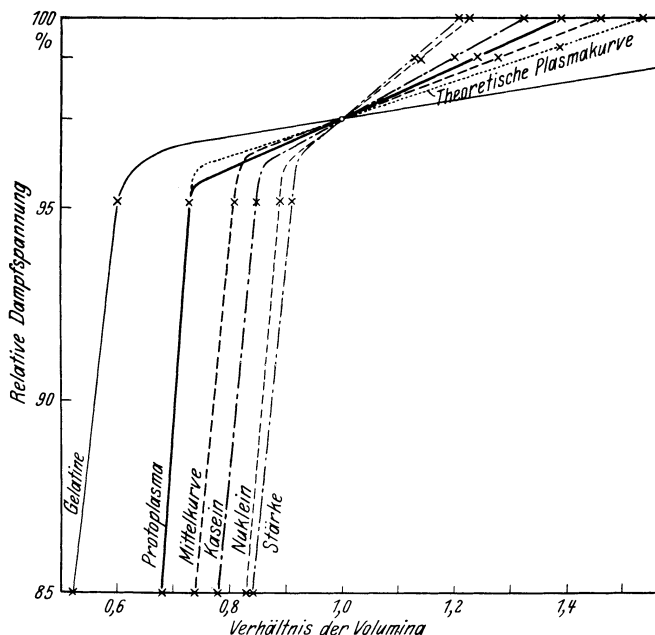


Abb. 14. Quellungskurve des Plasmas (Karposporen von Lemanea) verglichen mit den Quellkurven anderer Quellkörper. Das Volumen bei einer relativen Dampfspannung von 97,4 % (molare Zuckerlösung) wurde in allen Fällen gleich 1 gesetzt. Die theoretische Plasmaquellungskurve würde sich ergeben, wenn man den Innendruck noch mit in Betracht zieht. (Aus WALTER: Der Wasserhaushalt der Pflanze.)

entfernen, die schließlich einen Druckaufwand von Tausenden von Atmosphären notwendig machen würden.

Wirkt der Volumvergrößerung des Protoplasten solcher Zellen durch Quellung ein Widerstand in Gestalt der Zellwand entgegen (die das Plasma in den allermeisten Fällen als etwas dehnbare Hülle aus ebenfalls quellungsfähigen Substanzen umgibt), so wird der Quellungsdruck zu einer elastischen Spannung dieser Hülle führen. Der Straffungszustand der Wand, der aus derartigen hydrostatischen Druckwirkungen resultiert, wird als *Binnendruck* oder *Turgordruck* bezeichnet, der entgegenwirkende Druck der Wand auf den Zellinhalt als *Wanddruck*. Im Falle einer bestimmten Erniedrigung der relativen Dampfspannung wird das Volumen einer solchen Zelle eine konstante Größe erreichen, d. h. es werden vom gequollenen Plasma durch die Saugkraft in der Zeiteinheit ebenso viele eindiffundierte Wassermoleküle festgehalten, als durch den Turgordruck abgepreßt worden sind. Das Gleichgewicht ist also kein statisches, sondern ein dynamisches.



Die meisten ausgewachsenen Pflanzenzellen unterscheiden sich von den bisher betrachteten dadurch, daß sie Vakuolen enthalten, die oft mit sehr verdünnten Lösungen gefüllt sind. Dennoch herrscht in diesen Zellen ein erheblicher Binnendruck. Das erkennt man bereits an der Verkürzung, die beispielsweise eine Internodialzelle von Chara oder Nitella erfährt, wenn sie angestochen wird. Es fließt dann etwas von dem Zellsaft der Vakuole aus und der „turgescente“ Zustand der Zelle ist damit aufgehoben. Wenn turgescente Zellen an der Luft Wasser durch Verdunstung abgeben, wird der gleiche Effekt erzielt, der in diesem Falle allgemein als Erscheinung des Welkens bekannt ist. W. PFEFFER (6) konnte die Binnendrucke in den Zellen der Staubfäden (Filamente) von Cynareen (Kornblumengewächsen) messen, indem er an erschlaffte Fäden Gewichte anhängte, bis durch deren Zug die gleiche Wanddehnung zustande kam wie bei intakten Fäden.

Die auf Grund der Messungen PFEFFERS in den lebenden Zellen gefundenen Druckwirkungen ließen sich aus den damals nur bekannten Erscheinungen nicht erklären. Nach GRAHAM (1, 2) waren nur kolloidal gelöste Stoffe in der Lage, durch eine Membran Wasser „diosmotisch“ aufzunehmen und festzuhalten in dem Bestreben, sich auf eine größere Menge des Lösungsmittels zu verteilen. W. PFEFFER mußte folgerichtig annehmen, daß auch molekular gelöste Stoffe die gleichen Wirkungen entfalten, wenn man sie nur von dem umgebenden Wasser durch Membranen abschließt, die zwar dieses, nicht aber die gelösten Stoffe durchtreten lassen (halbdurchlässige oder semipermeable Membranen). Er benutzte deshalb die TRAUBESCHEN Niederschlagsmembranen aus Ferrocyanokupfer oder gerbsäurem Leim in seinen „Osmometern“. Das sind poröse Tonzylinder, denen eine solche semipermeable Membran eingelagert und ein Manometer zur Messung der auftretenden Drucke angesetzt ist. Er erhielt damit in der Tat die erwarteten Leistungen.

Bei solchen Versuchen ergibt sich, daß die von gelösten Nichtleitern entwickelten Drucke annähernd der gewichtsmolaren<sup>1</sup> Konzentration proportional sind. Die zu beobachtenden Abweichungen sind, wie man heute weiß, im wesentlichen auf die Verdünnung der Osmometerlösung durch zudiffundiertes Wasser, auf das verschiedene spezifische Gewicht wechselnder Osmometerlösungen (A. URSPRUNG u. BLUM [4]) und auf verschiedene Hydratation der Substanzen zurückzuführen. Die erzielbaren Drucke hängen also im wesentlichen von der Zahl der Teilchen in der Lösung ab. VAN T'HOFF gelang es, thermodynamisch diese Erscheinungen auf die gleichen Gesetze zurückzuführen, wie sie für Gase gelten. Insbesondere ist der osmotische Druck in gleicher Weise wie der Gasdruck der absoluten Temperatur proportional.

Bei Elektrolyten bewirkt der Zerfall in Ionen eine Steigerung der Teilchenzahl in der Lösung. VAN T'HOFF und Sv. ARRHENIUS leiteten von den Beobachtungen PFEFFERS, daß Salze höhere osmotische Drucke entwickeln, als ihrer molaren Konzentration entspricht, die gesamte Theorie der elektrolytischen Dissoziation ab. Der Faktor, mit dem man deshalb deren molare Konzentrationen zu multiplizieren hat, um sie osmotisch mit Lösungen von Nichtleitern vergleichen zu können, kann streng genommen nur für bestimmte Konzentrationen genau angegeben werden, da der Dissoziationsgrad der Salze (oder nach der DEBYE-HÜCKELSCHE Formelierung deren Aktivität) mit der Konzentration der Lösung veränderlich ist (HÜCKEL)<sup>2</sup>.

Jede Lösung besitzt nun das Vermögen, eindiffundiertes Wasser mit einer gewissen Kraft festzuhalten, die die Physiologen als Saugkraft (*S*) bezeichnen, während die Physiker auch heute noch vom osmotischen Druck dieser Lösung zu sprechen pflegen. Besser wird man dafür den Ausdruck „osmotischer Wert“ der

<sup>1</sup> Gewichtsteile Substanz gelöst in 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

<sup>2</sup> Die Faktoren, mit denen man molare Konzentrationen der Elektrolyte zu multiplizieren hat, um den osmotischen Wert der Lösung zu berechnen, nennt DE VRIES (1888 [1]) isotonische Koeffizienten. Um mit ganzen Zahlen arbeiten zu können, setzte DE VRIES den osmotischen Wert einer beliebigen Zuckerlösung gleich 2. Dann erhielt er annähernd die Zahlen 3, 4, 5 für binäre, ternäre und quarternäre Elektrolyte gleicher molarer Konzentration.

Lösung gebrauchen, der zahlenmäßig stets der Saugkraft der Lösung gleichzusetzen ist (vgl. dazu A. URSPRUNG und BLUM [3]). Wie über Quellkörpern (s. oben S. 339) ist also auch über Lösungen die relative Dampfspannung im Vergleich mit reinem Wasser herabgesetzt<sup>1</sup>.

Für den Fall, daß die osmotischen Drucke bei konstantem Osmometer-volumen gemessen werden könnten — was nur mit einer gewissen Annäherung gelingt — müßten sich auch die auf Grund der Gasgesetze berechneten osmotischen Werte in Atmosphären ( $\text{kg/cm}^2$ ) ergeben, die zugleich ein Maß für die Saugkraft  $S$  der Binnenlösung darstellen. Für konzentriertere Lösungen darf man dabei keineswegs vernachlässigen — wie dieses für sehr verdünnte Lösungen zulässig ist, — daß die Saugkräfte der Lösungen ihren spezifischen Gewichten umgekehrt proportional sind (A. URSPRUNG und BLUM [4]). Taucht man ein Osmometer in eine der Innenlösung isosmotische Lösung, so kann es in ihm zu keiner Druckleistung kommen, da die Dampfspannungen, also auch die Saugkräfte innen und außen gleich sind:  $S_i - S_a = 0$ . Hat die Außenlösung dagegen eine größere Saugkraft (oder einen höheren osmotischen Wert), so werden im Osmometer Unterdrucke auftreten, denn dann wird der Osmometerlösung Wasser entzogen.

Daß der Wand einer Pflanzenzelle selbst die Eigenschaft zukommen könnte, viele kolloidale Stoffe des Plasmas nicht durchzulassen, war nach den Untersuchungen GRAHAMS schon zur Zeit der PFEFFERSchen Arbeiten über Osmose (1877) bekannt. Diese Eigenschaft kommt vielen Membranen zu. Daß von ihr aber molekular gelöste Substanzen nicht zurückgehalten werden können, beweist der Farbstoffaustritt beim Abtöten anthocyanhaltiger Zellen, etwa der der roten Rüben durch Abkochen. Zugleich zeigt diese Beobachtung, daß die Eigenschaft der Undurchlässigkeit für bestimmte Stoffe nur den lebenden Protoplasten eigen ist. Mikroskopisch läßt sich feststellen, daß der Farbstoff solcher Zellen nur in der Vakuole lokalisiert ist, so daß bereits die Grenzschicht des Plasmas gegen die Vakuole für ihn undurchdringbar sein muß. Die gleichen Eigenschaften der Semipermeabilität besitzt die äußere Grenzschicht des Plasmas (W. PFEFFER l. c.), ja mehr oder weniger vielleicht die gesamte Plasmamasse. Infolgedessen kann der Zellsaft durch seine Saugkräfte von außen her Wasser aufnehmen, ohne daß die in ihm gelösten Substanzen aus der Zelle austreten können.

Wegen des möglichen Wasseraustausches mit der Umgebung ist das Volumen der Zelle nicht völlig konstant, sondern etwa so veränderlich, wie es das nebenstehende Diagramm (nach K. HÖFLER [2]) schematisch wiedergibt (Abb. 15). Wenn man die Betrachtung bei einem Wassergehalte der Zelle beginnt, bei dem die Zellwand gerade entspannt ist, so ist eine Volumzunahme durch die Elastizität der Zellwand möglich, die ihrerseits dann den Wanddruck auf den Zellinhalt ausübt. Die Saugkraft der Zelle ist gleich der Saugkraft des Zellinhalts minus dem Wanddruck. Man kann nun die Beziehungen zwischen osmotischem Wert des Zellsaftes (= Quellungsdruck des Plasmas nach H. WALTER, s. später), Turgordehnung der Zellwand, Turgordruck und Saugkraft des Zellinhaltes, die HÖFLER insgesamt als osmotische Zustandsgrößen der Zelle bezeichnet, im vereinfachten Diagramm

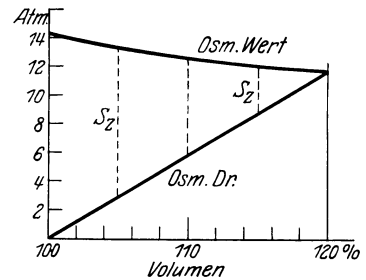


Abb 15. Graphische Darstellung der osmotischen Zustandsgrößen.  $S_z$  = Saugkraftwert der Zelle. (Näheres siehe Text.)

(Aus: Lehrbuch der Botanik für Hochschulen, Abschnitt SIERP.)

<sup>1</sup> Daher kommt es, daß wäßrige Lösungen unter Atmosphärendruck erst bei höherer Temperatur als 100° C sieden, weil erst dann die Dampfspannung den erforderlichen Wert erreicht.

eintragen, wenn man den Betrachtungen eine Zelle mit sehr großer Vakuole zugrunde legt, wobei die sehr kleine Plasmamasse zu vernachlässigen ist. Als Abszissen werden die Grade der Turgordehnung, als Ordinaten die zugehörigen osmotischen Werte des Zellsaftes in Atmosphären aufgetragen. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß die Zellwanddehnung proportional<sup>1</sup> dem Wanddruck sei, welcher dann bei voller Wassersättigung der Zelle gleich dem osmotischen Wert des Zellinhalts wird, der sich seinerseits mit der Wasseraufnahme verringert. Die Verbindungslinie des Koordinatennullpunktes mit diesem Endpunkt teilt also die als Ordinaten aufgetragenen osmotischen Werte so, daß ihr basaler Abschnitt den Wert des Wanddrucks = dem des Turgordrucks in Atmosphären, ihr oberer Abschnitt den der Saugkraft in Atmosphären darstellt. Bezeichnet man die Saugkraft des Zellinhalts mit  $S_I$ , den Wanddruck mit  $W$ , so ergibt sich für die Saugkraft der gesamten Zelle  $S_z$  in diesem Falle  $S_I = S_z - W = 0$ . Bei voller Wassersättigung, d. h. wenn außerhalb die relative Dampfspannung 1 herrscht, wird also eine Zelle stets die größte Ausdehnung besitzen. Beim Wanddruck Null, etwa beim Einlegen der Zelle in eine dem Zellsaft isosmotische Lösung ist dann die Saugkraft des Zellinhalts zahlenmäßig gleich der vollen Ordinate.

Entzieht man der Zelle noch mehr Wasser, etwa indem man den osmotischen Wert der Außenlösung weiterhin steigert — also hypertonisch macht, — so löst sich schließlich das Plasma zunächst an einer Stelle von der starren Zellwand ab. Diese Erscheinung heißt nach H. DE VRIES (2) *Plasmolyse*. Die schwächste, gerade noch plasmolisierende Lösung ermöglicht die Ermittlung des osmotischen Wertes bei „Grenzplasmolyse“. In Lösungen noch höherer Saugkraft tritt das Plasma immer weiter zurück, wobei zumeist zwischen Zellwand und Plasmanschlauch feine, oft nur im Dunkelfeld gut erkennbare Plasmafäden ausgesponnen werden. Sie legen davon Zeugnis ab, daß zwischen Plasma und Zellwand vor dem Eingriffe eine engere Beziehung bestanden haben muß. Im Extrem kann das Plasma als Hohlkugel um eine stark verkleinerte Vakuole mit osmotisch hochwertigem Zellsaft im Zellinnern liegen. In Wasser oder in hypotonischen Lösungen geht die Plasmolyse wieder zurück, und der Plasmanschlauch legt sich der Zellwand an: Vorgang der Deplasmolyse. Man kann solche Versuche an der gleichen Zelle mehrfach wiederholen, bevor sichtbare Schädigungen auftreten. Abtöten der Zelle macht diese Erscheinungen unmöglich, da sie an die Semipermeabilität des Plasmas bzw. dessen Grenzschichten gebunden sind.

In Zellen, die zu einem erheblichen Teile von Plasma ausgefüllt sind, ist auch ein entsprechender Anteil des Binnendruckes dem Quellungsdruck des Plasmas zuzuschreiben. Entzieht man solchen Zellen auf osmotischem Wege Wasser, so sind, wie H. WALTER (4) zeigen konnte, die Werte für das Zellvolumen denen der Außenkonzentration nicht mehr proportional. Das Volumen nimmt vielmehr mit zunehmender Außenkonzentration immer weniger ab, um schließlich bei sehr hohen Konzentrationen nur noch ganz minimale Änderungen zu erfahren. Bestimmungen des osmotischen Wertes bei Grenzplasmolyse an solchen Zellen sind daher um so fehlerhafter, je größer der Anteil des Plasmas am Zellvolumen ist, ja in extremen Fällen sind sie unmöglich (vgl. dazu R. HÖBER [2], S. 413ff.).

Solange der gesamte Zellinhalt unter dem hydrostatischen Drucke der gespannten Zellwand steht, muß nach H. WALTER die Saugkraft des Plasmas gleich der des Zellsaftes sein, der Quellungsdruck des Plasmas also gleich dem osmo-

<sup>1</sup> Daß dies für die meisten Zellen nicht zutrifft, ist neuerdings von H. R. OPPENHEIMER gezeigt worden.

tischen Druck der Vakuolenflüssigkeit<sup>1</sup>. Wird aber eine solche Zelle plasmolysiert, dann wird das Druckgleichgewicht gestört. In diesem Falle macht sich auf das Plasma und die Vakuole in verstärktem Maße der sog. Zentraldruck geltend, der hauptsächlich durch die Oberflächenspannung des kontrahierten Protoplasten gegen die umgebende Lösung verursacht wird. Er bedingt, daß an sehr kleinen Zellen ganz erhebliche Unterschätzungen des osmotischen Wertes des Zellsaftes bei Grenzplasmolyse entstehen (W. PFEFFER [1], R. HÖBER [2]).

V. ULÉHLA betont, daß den auf Grund statischer Betrachtungen bisher entwickelten Anschauungen, wie sie auch im vorstehenden zugrunde gelegt sind, mancherlei Mängel anhaften. Diese werden erst durch dynamische Betrachtungen behoben werden. Doch stehen zur Zeit einer solchen noch unübersehbare Schwierigkeiten entgegen (z. B. unsere Unkenntnis über die Permeabilität für Wasser usw.)<sup>2</sup>.

**Permeabilität und Stoffaufnahme** (vgl. W. STILES, R. HÖBER [2], E. GELLHORN).  
 α) Permeabilität und Stoffaustausch. Die osmotischen Erscheinungen der Zellen zeigen, daß das Protoplasma gewissen Stoffen gegenüber impermeabel oder wenigstens sehr schwer permeabel ist. Der Zellstoffwechsel bedingt aber, daß eine Reihe von Substanzen zwischen dem Plasmaintern und der Umgebung ausgetauscht werden müssen. Nur so kann man beispielsweise die Erscheinungen des Zellwachstums verstehen, die vornehmlich durch Aufnahme auch anderer Stoffe als Wasser zustande kommen. Es zeigt sich aber, daß nicht alle Stoffe, die vom Plasma durchgelassen werden, auch in den Stoffwechsel der Zelle einbezogen werden, und daß wiederum solche, die zunächst nur an den protoplasmatischen Grenzschichten angehäuft sind, auch gelegentlich in den Stoffwechsel einbezogen werden können. Man muß also theoretisch zwischen Stoffdurchtritt durch das Plasma in die Vakuole oder Permeabilität und Stoffaufnahme in das Plasma streng unterscheiden. Praktisch ist ein Unterschied nicht leicht zu erkennen. Insbesondere die Permeabilität ist nur dann einwandfrei nachzuweisen, wenn von außen gebotene Stoffe in der Vakuole direkt festgestellt und die Geschwindigkeiten ihres Durchtritts ermittelt werden können, oder wenigstens indirekt mittels verschiedener Untersuchungsmethoden diese Bedingungen erfüllt werden; denn auch die Aufnahmegeschwindigkeit ist nicht gleich der Permeiergeschwindigkeit. Die Lehre von der Permeabilität der Pflanzenzellen hat sich aus Beobachtungen auf Grund der PFEFFERSchen (6) und DE VRIESschen (1, 2) Versuche entwickelt, die von Abweichungen vom streng semipermeablen Verhalten des Plasmas zeugten. Insbesondere hat E. OVERTON (1—3) den Plasmolyserückgang bei einer ganzen Reihe von Stoffen beobachtet. Nicht immer wird jedoch der osmotische Wert der Zelle dadurch erhöht werden, daß der im Außenmedium gelöste Stoff eindringt. Das Saugkraftdefizit gegen die Außenlösung kann auch durch Neubildung osmotisch wirksamer Substanzen in der Zelle ausgeglichen werden, was man als Anatonose bezeichnet.

Nur in wenigen Fällen ist man in der Lage, mit chemischen oder physikalischen Methoden den Gehalt an von außen gebotenen Stoff im Zellsaft direkt zu bestimmen, da die Zellen im allgemeinen zu klein dazu sind. Nur gewisse Algenzellen machen davon eine Ausnahme und haben deshalb einer Reihe von Forschern als Versuchsobjekte gedient (R. P. WOODHOUSE, W. OSTERHOUT [3], M. M. BROOKS [3], R. u. J. HÖBER usw.).

Weniger zeitraubend, aber auch weniger zuverlässig sind die optischen Methoden, die das Auftreten von Farbreaktionen oder von Ausfällungen zur Voraus-

<sup>1</sup> Das Volumenverhältnis von Plasma und Vakuole ist aber auch in der unplasmolysierten Zelle bei annähernd konstantem Gesamtvolumen manchmal veränderlich, wie aus der von FR. WEBER [9] beobachteten Vakuolenkontraktion hervorgeht.

<sup>2</sup> Vgl. dazu die neuen Arbeiten von K. HÖFLER (3) und B. HUBER und K. HÖFLER.

setzung haben und daher nur begrenzte Anwendung finden können. Besondere Bedeutung besitzen sie aber für die Bestimmung des Durchtritts von Säuren und Basen bzw. von  $H'$  und  $OH'$  an Zellen, die Indikatorfarbstoffe, wie Anthocyan, enthalten, welche die Innenkonzentration von  $H'$  und  $OH'$  im Zellsaft durch Farbänderung verraten. Dabei muß streng genommen die Pufferung des Zellsaftes berücksichtigt werden, wie das erstmalig A. POIJÄRVI durchgeführt hat. In manchen Fällen kann man durch „Vitalfärbung“ des Zellsaftes mit Indikatorfarbstoffen (z. B. Neutralrot) farblose Zellen für derartige Versuchsanstellungen vorbereiten. Ferner kann das Permeiervermögen von Farbstoffen durch Beobachtung der Vakuolenfärbung studiert werden. Fehler, die dabei durch Farbstoffspeicherung auftreten können, sind nicht immer zu umgehen, besonders wenn man die Bestimmung der Permeiergeschwindigkeit bezweckt, die infolge einer durch Ausfällungen bedingten Veränderung des Konzentrationsgefälles zwischen Außenlösung und Zellsaft bei verschiedenen Farbstoffen andersartig erfolgt. R. COLLANDER (1) hat auch für die Fälle, in denen keine Speicherung eintritt, eine mikrocolorimetrische Methode ausgearbeitet, die zu befriedigenden Ergebnissen führen kann. Mit Hilfe von Fällungserscheinungen und ähnlichem in der Vakuole haben besonders W. PFEFFER (6), E. OVERTON (1–3), A. TRÖNDLE (2), F. CZAPEK (1), K. BORESCH (2) und W. OSTERHOUT (8) Permeabilitätsbestimmungen durchgeführt.

Wenn diese Methoden auch nur in beschränktem Umfange die Bestimmung des Durchtrittsvermögens körpereigener Substanzen zulassen, so vermögen sie doch gelegentlich die Bedeutung zu erklären, die Molekülgröße, Polarität, Löslichkeit, Konstitution, Dissoziation und andere Eigenschaften für die Permeierfähigkeit haben.

Mit noch größerer Vorsicht sind die indirekten Methoden der Permeabilitätsforschung anzuwenden. Die ausschließliche Untersuchung der Konzentrationsänderung in der Außenlösung, mag sie nun in chemischer Analyse oder physikalisch-chemischen Untersuchungsweisen ( $p_H$ -, Gefrierpunkts-, Leitfähigkeitsänderung usw.) bestehen, läßt nie eine Entscheidung zu, ob Stoffaufnahme oder Stoffdurchtritt in die Vakuole oder gar Adsorption an den Zellwänden vorliegt und ist daher unzureichend. Etwas vorteilhafter stellt sich die Untersuchung der Stoffabgabe dar, indem sie wenigstens qualitative Resultate zu liefern vermag. Quantitativ versagt auch dieses Verfahren häufig.

Den osmotischen Methoden der Permeabilitätsbestimmung kommt in dieser Hinsicht zumeist größere Sicherheit zu. Sie basieren zum Teil auf der bereits oben (S. 343) erwähnten Erscheinung, daß in manchen plasmolysierenden Lösungen ein Plasmolyserückgang zu beobachten ist, dessen Geschwindigkeit dann als Maß der Permeierfähigkeit des „Plasmolytikums“ benutzt werden kann (W. LEPESCHKIN [1, 2], A. TRÖNDLE [3]). Physikalisch-chemisch „isotomische“ Lösungen sind also für die Zelle nicht „isotonisch“, sondern die molare Konzentration eines plasmolysierenden Stoffes muß um so höher sein, je leichter derselbe in die Zelle eindringt. Im Extrem lassen sich also gar keine Plasmolysen mehr erzielen. Bezeichnet man mit  $C$  die Konzentration eines nicht permeierenden Stoffes, mit  $C'$  die eines permeierenden, so ist nach W. LEPESCHKIN (1, 2) der Permeabilitätsfaktor  $\mu = \frac{C' - C}{C'}$  dem Durchtrittsvermögen des Stoffes proportional. H. FITTING (1–3) hat dagegen eingewendet, daß dieser Faktor weder physikalisch-chemisch noch physiologisch streng zuverlässig sei. Seine Bedenken sind aber durch A. TRÖNDLE (1, 2) und später durch W. LEPESCHKIN (5) stark abgeschwächt, wenn nicht gar vollkommen zerstreut worden.

H. FITTING hat als exakter die sog. „grenzplasmolytische“ Methode eingeführt. Er bringt vielzellige Objekte in Reihen von Lösungen wenig verschiedener Kon-

zentration und erfaßt den Eintritt und Rückgang der Plasmolyse quantitativ, indem er in regelmäßigen Zeiträumen die plasmolysierten Zellen nach Prozent der Gesamtzellenzahl auszählt oder abschätzt. Wenn der geprüfte Stoff in die Vakuole eindringt, wird mit fortschreitender Zeit auch in den konzentrierteren Lösungen der Prozentsatz der plasmolysierten Zellen niedriger werden. Bei gleichen Prozentsätzen in zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen desselben Stoffes entspricht die Konzentrationsdifferenz derjenigen Substanzmenge in Mol, welche in dem zugehörigen Zeitintervall eingedrungen ist. (Für Salze ist diese Methode nach W. S. ILJIN [2] nicht zu benutzen, desgl. nach K. T. WIERINGA nicht für Wasser).

FITTINGS Untersuchungsweise ist an eine Vielzahl von Zellen gebunden. An regelmäßig gestalteten, gut meßbaren Einzelzellen kann man auch mit Hilfe der „plasmometrischen“ Methode nach K. HÖFLER (1) ganz entsprechende Permeabilitätsbestimmungen durchführen, indem man das Volumverhältnis zwischen plasmolysiertem Protoplasten und der entspannten Zellwand als sog. „Plasmolysegrad“ bestimmt. Die Lösungen müssen dabei stark hypertonisch sein. Bei Nichteindringen des Plasmolytikums ist dann der Plasmolysegrad konstant. Es besteht dabei das Gleichgewicht: Osmotischer Wert der Vakuolenflüssigkeit  $O$  = Konzentration der plasmolysierenden Lösung  $C$  mal Plasmolysegrad  $G$ . Beim Eindringen des Plasmolytikums dagegen steigt  $O$  und die Plasmolyse geht infolgedessen zurück, damit steigt der Plasmolysegrad. Ergeben sich zwischen zwei zeitlich nacheinander erfolgenden Messungen die Beziehungen  $O_1 = C \cdot G_1$  und  $O_2 = C \cdot G_2$ , so ist die eingedrungene Stoffmenge gleich der Differenz der osmotischen Werte, also  $O_2 - O_1 = (G_2 - G_1) \cdot C$  und die pro Zeiteinheit aufgenommene Menge  $M$  dementsprechend:

$$M = \frac{O_2 - O_1}{t_2 - t_1} = \frac{(G_2 - G_1) \cdot C}{t_2 - t_1}.$$

Die mit dieser Methode gewonnenen Ergebnisse stehen im allgemeinen mit den nach H. FITTING bestimmten gut im Einklang. Voraussetzung ist natürlich bei allen osmometrischen Messungen, daß *Anatonosen* oder die ihnen entgegengesetzten *Katatonosen* (Auftreten bzw. Verschwinden osmotisch wirksamer Substanzen aus dem Zellsaft) keine Störungen verursachen.

Inwieweit aber mit solchen Methoden die Permeierfähigkeit der Stoffe in *physiologisch normalem* Zustande erfaßt werden kann, muß dahingestellt bleiben (vgl. u. a. H. EL DERRY, SCARTH, BECK). Die Zerstörung der natürlichen Plasmagrenzfläche führt möglicherweise zu mancherlei Veränderungen der Plasmadurchlässigkeit, so daß die erhaltenen Werte für den betreffenden Stoff durchaus nicht charakteristisch zu sein brauchen und daher vielleicht nicht einmal, wie E. GELLHORN annimmt, vergleichende Bestimmungen zwischen verschiedenen Stoffen zulässig sind, deren Ergebnisse mit denen an unplasmolysierten Zellen übereinstimmen.

Von solchen Fehlermöglichkeiten halten sich diejenigen Methoden der Permeabilitätsbestimmung frei, die auf Turgorbeobachtungen beruhen, mögen sie nun an Einzelzellen (Beggiatoa: W. RUHLAND und C. HOFFMANN, S. SCHÖNFELDER) oder an Geweben (Krümmungen von Taraxacum-Stengelstücken: S. C. BROOKS [1], Änderungen von markierten Abständen an Organen: H. LUNDEGÅRDH [2], H. КАНО [1, 2]) vorgenommen werden. Da hierbei oft auch hypotonische Lösungen benutzt werden können, ist die Gefahr der Zellschädigung wesentlich geringer. Dafür können aber immer noch, wie bei den osmometrischen Methoden Quellungsänderungen von Protoplast und Zellwand zu Ana- bzw. Katatonose-ähnlichen Effekten führen (vgl. z. B. BOROWIKOW [1, 2]).

Gelegentlich ist als Maß des Permeiervermögens auch die Änderung irgend-eines physiologischen Prozesses (Schädigung der Atmung, Gärung, Erstarrungs- bzw. Koagulationstemperatur) benutzt worden. Die Brauchbarkeit solcher Methoden kann nur von Fall zu Fall bewertet werden.

Die *Ergebnisse*, die auf Grund von Untersuchungen mit den verschiedensten Methoden an allen möglichen Pflanzenzellen erhalten wurden, weichen sehr voneinander ab. Darin liegt es begründet, daß eine größere Zahl von Permeabilitätstheorien aufgestellt worden ist, die zur Erklärung der beobachteten Durchtrittsercheinungen von Stoffen in das Zellinnere dienen sollen. Wenn man von dem individuellen Verhalten mancher Zellen absieht, kann man für das Durchtrittsvermögen von Stoffen einige wesentliche Prinzipien auffindig machen, die sich aus der Auffassung des Plasmas und der Wand als quellbare Kolloide ergeben, und deren Bedeutung in vielen Fällen erwiesen ist:

1. Die Molekülgröße muß infolge von Reibung und Massenwirkung wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Durchtritts ausüben.
2. Das Prinzip der auswählenden Löslichkeit nach W. NERNST kann in den plasmatischen Grenzschichten von Bedeutung werden.
3. Die Adsorption an dieser Grenzschicht bedingt Veränderungen der Durchtrittsgeschwindigkeit.
4. Auch die elektrische Ladung der permeierenden Teilchen wie der Grenzschichten spielt dabei eine Rolle. Sie ist jedoch von den Adsorptionserscheinungen schwer zu trennen.

Die *Molekülgröße* läßt sich charakterisieren durch das Molekularvolumen (MV), die ihm fast proportionale Molekularrefraktion (MR) oder nur annähernd durch das Molekulargewicht (MG). Ihre Bedeutung für das Durchtrittsvermögen von Stoffen ist in Modellversuchen von F. TINKER, M. TRAUBE (1), R. COLLANDER (2—4) und J. ANSELMINO an Membranen aus Ferrocyankupfer und Kollodium, Gelatine und Agar nachgewiesen worden. Sie kann an lebenden Zellen nur dann zur Geltung kommen, wenn, wie in den Modellversuchen, das FICKSche Diffusionsgesetz für den Permeationsvorgang gilt, was für viele Fälle in Versuchen von A. TRÖNDLE (2), A. POIJÄRVI und H. BÄRLUND nachgewiesen worden ist. Dieses besagt, daß das Produkt aus Geschwindigkeit des Stoffdurchtritts mal Zeit bei konstantem Gefälle eine Konstante ist<sup>1</sup>. Die Abnahme der Permeiergeschwindigkeit mit zunehmender Molekülgröße ist von W. RUHLAND und C. HOFFMANN sowie von S. SCHÖNFELDER an *Beggiatoa mirabilis* nachgewiesen worden, nachdem W. RUHLAND (1, 2) die Ultrafilterfunktion des Plasmas gegenüber kolloiden Farbstoffen schon früher betont hatte. In den Arbeiten von R. COLLANDER und H. BÄRLUND sowie H. BÄRLUND allein kann man ebenfalls eine gewisse Abhängigkeit des Permeiervermögens von der Molekülgröße nicht leugnen. Auch in einer Anzahl weiterer, hier nicht im einzelnen zu zitierender Arbeiten finden sich bei genauer Durchsicht solche Ergebnisse.

Das regulatorische Prinzip der *auswählenden Löslichkeit* für diosmotische Vorgänge ist erstmalig von W. NERNST für Flüssigkeiten, von RAMSAY für Gase demonstriert worden: Nur die in der Membransubstanz löslichen Stoffe können eine starre Membran durchdringen. Die Geschwindigkeit ihres Durchtritts steigt mit zunehmender Löslichkeit, was FLUSIN an Kautschukmembranen experimentell bestätigt hat. Solche Erscheinungen hat W. PFEFFER (6) bereits bei seinen Deduktionen bezüglich des Permeiervorganges von Substanzen durch die Plasmagrenzschichten vermutet. Er nimmt an, daß diese Grenzschichten Niederschlagsmembranen sind, die sich aus einzelnen, ihrer chemischen Natur nach den Eiweiß-

<sup>1</sup>  $dm = k \cdot \frac{dc}{dx} dt.$

körpern und den Lipoiden nahestehenden Molekülaggregaten zusammensetzen, die er Tagmen nennt. Sie lassen sich mit NÄGELIS Micellen identifizieren. Die intertagmatische bzw. intermicellare Permeabilität ist dann nur abhängig von der Größe der durchtretenden Moleküle, die micellare bzw. tagmatische aber auch noch von den physikalisch-chemischen Affinitäten der Teilchen zu der Substanz der Micellen. Können sich die Stoffteilchen in diesen lösen, also in deren Molekularverband eindringen, so nennt PFEFFER den auf diesem Wege ermöglichten Durchtritt „*diatagmatisch*“. Steht ihnen aber nur der Raum der molekularen Attraktionssphäre — also die Oberflächenschicht dieser Tagmen außerhalb des intertagmatischen Raumes — zur Verfügung, so spricht er von „*amphitagmatischer*“ Permeabilität. Heute ist man wohl geneigt, diesen Raum als Adsorptionsraum zu bezeichnen. Wie man leicht erkennt und auch PFEFFER schon erwähnt hat, gehen aber bei molekularen Dimensionen der Grenzschichtbausteine Löslichkeits- und Adsorptionsercheinungen ineinander über. Die Beziehungen zwischen diesen sind erst in neuester Zeit von REHBINDER, REHBINDER und OKUNEFF, OKUNEFF, LAZAREW usw. aufgeklärt worden. Wie oben erwähnt (siehe S. 335), hat man sich in den Plasmagrenzschichten vor allem Eiweißkörper und Lipoiden angehäuft zu denken. Die Eiweißstoffe selbst kommen als Lösungsmittel ihrer großen Moleküle wegen weniger in Frage. Statt der uns unbekannteren „Lipoidlöslichkeit“ hat man seit E. OVERTON (1—3) gern die meßbare Ätherlöslichkeit herangezogen. Die neuen physikalisch-chemischen Untersuchungen haben ergeben, daß dieses Vorgehen in manchen Fällen eine gewisse Berechtigung haben kann, allerdings nur insofern, als die polaren Eigenschaften von Lipoiden und Äther vielfach parallel gehen (J. TRAUBE, WEBER und GUIRINI, ferner LAZAREW, LAWROW und MATWEJEW; vgl. auch H. WINTERSTEIN, S. SCHÖNFELDER).

Unter Zuhilfenahme des Prinzips der auswählenden Löslichkeit hat E. OVERTON (1—3) seine Ergebnisse gedeutet; sie haben ihn zur Aufstellung der sog. Lipoidtheorie geführt, nach der die Lipoiden der Plasmagrenzschichten den Stoffdurchtritt wesentlich beherrschen. Insbesondere das Verhalten vieler Farbstoffe ist für sie immer wieder ins Treffen geführt worden, was aber nicht ohne Widerspruch geblieben ist (besonders W. RUHLAND und KÜSTER). Die neuesten Beiträge im Sinne der Lipoidtheorie wurden von A. POIJÄRVI und H. BÄRLUND geliefert.

In diesen beiden Arbeiten sowie in der von S. SCHÖNFELDER tritt jedoch auch ein symbates Verhalten zwischen Löslichkeit und Oberflächenaktivität deutlich zutage. Schon J. TRAUBE hat die Bedeutung der Grenzflächenerscheinungen für den Durchtritt mancher Stoffe erkannt, was ihn zur Aufstellung seiner „Haftdrucktheorie“ der Permeabilität veranlaßte; in dieser nimmt er an, daß die Stoffe, die an einer Grenzschicht gegen Wasser sich anhäufen, hier einen geringeren Haftdruck aufweisen, so daß sie leicht in das andere Medium übertreten. F. CZAPEK (1) kommt auf Grund von Versuchen an *Echeveria* sogar zu dem Schluß, daß die relative Oberflächenspannung 0,68, gemessen gegen Luft, für den Stoffaustritt entscheidend sei. B. KISCH gibt für Hefe 0,5 als kritischen Wert an. Während nun an der Grenzfläche Wasser/Luft O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> keine besondere Aktivität aufweisen, konnten R. BRINKMAN und A. v. SZT. GYÖRGYI (1, 2) an der Grenzfläche Wasser/Petroläther dagegen eine solche feststellen<sup>1</sup>. Das ist insofern bemerkenswert, als gerade in biologischen Medien der Grenzfläche flüssig/flüssig eine besondere Bedeutung zukommen muß. An dieser sollten demnach die Verteilungsquotienten der Substanzen zwischen den beiden Phasen als relatives Maß für den Stoffdurchtritt geeignet sein. Praktisch genügen diese jedoch nicht, wie S. SCHÖNFELDER zeigen konnte, damit also auch nicht die Vorstellungen der Lipoid- und Haftdrucktheorie.

<sup>1</sup> Andere Gase an Kolloidoberflächen s. J. WEICHERZ, C. BODEA u. F. F. NORD (1930).



Der schnelle Durchtritt, den zweifellos eine Reihe von Substanzen aufweisen, die „fettlöslich“ sind, ist nach den neusten Untersuchungen von S. SCHÖNFELDER weder allein durch die Ultrafilterhypothese noch durch die Löslichkeits- und Adsorptionserscheinungen schlechthin, sondern ausschließlich durch Kombination des Ultrafilterprinzips mit dem der Adsorption, wie es in der WARBURG'schen Adsorptionsgleichung<sup>1</sup> formuliert wird, zu deuten. Der sekundäre Einfluß, den in dieser Gleichung die Molekülgröße im Sinne einer Durchtrittsbeschleunigung großer, adsorbierbarer Moleküle ausübt, beruht darauf, daß die Oberflächen des Adsorbens schneller abgesättigt werden; damit ist aber auch eine schnellere Weitergabe der Moleküle und ein rascherer Durchtritt verbunden.

Die gleichen Gesetzmäßigkeiten, deren Gültigkeit soeben für das Permeieren der Nichtelektrolyte gezeigt wurde, liegen auch den diosmotischen Vorgängen bei den Elektrolyten zugrunde, sobald man deren besonderen Lösungszustand berücksichtigt. Im allgemeinen dringen diese relativ schwer in die Zellen ein. Davon machen allerdings schwache, freie Basen wie die Alkaloide eine Ausnahme, indem sie zum Teil recht schnell eindringen. Nach den Feststellungen verschiedener Forscher, zuletzt von A. POLJÄRVI ist aber nur der *undissoziierte* Anteil für das rasche Eindringen bei großem MV verantwortlich, sobald er eine hohe Lipoidlöslichkeit besitzt. Gilt diese Beziehung allgemein, so muß bei der Lipoidunlöslichkeit des *dissoziierten* Anteils mit zunehmender Dissoziation die Permeiergeschwindigkeit abnehmen. In der Tat hat E. N. HARVEY (1, 2) bei gleicher molarer Konzentration verschiedener Laugen an Elodeazellen, die Neutralrot als Indicator gespeichert hatten, die Zeiten bis zum Indicatorumschlag in umgekehrter Reihenfolge wie die Dissoziationskonstanten gefunden. Immer dringt NH<sub>4</sub>OH z. B. schneller ein als KOH und NaOH (vgl. auch M. M. BROOKS [4]), so daß sich das Paradoxon ergibt, daß eine durch Eindringen von NH<sub>3</sub> alkalisch reagierende Zelle bei Einlegen in eine starke Lauge wieder sauer wird, der Farbton also nach Rot umschlägt, weil NH<sub>3</sub> bzw. NH<sub>4</sub>OH rascher austritt als die anderen Basen einzutreten vermögen. M. M. BROOKS hat auch durch  $p_H$ -Messungen des Valoniazellsaftes dieselben Resultate erhalten.

Für die Säuren sind entsprechende Ergebnisse durch GOMPEL (bei  $p_H < 4,4$ ) erhalten worden. Die ganz schwachen Säuren wie CO<sub>2</sub> (untersucht von M. H. JACOBS [1, 2]) und H<sub>2</sub>S (untersucht an Valonia von W. OSTERHOUT [4]) verhalten sich ebenso wie die schwachen Basen; CO<sub>2</sub> liefert ein entsprechendes Paradoxon wie Ammoniak.

Über das Verhalten der amphoteren Elektrolyte in Abhängigkeit von der Dissoziation liegen eingehendere Untersuchungen auf botanischem Gebiete nur in der Arbeit von S. SCHÖNFELDER vor. Ihr Durchtritt ist bei *Beggiatoa mirabilis* von ihrem Zustande in der gebotenen Lösung abhängig. Da die amphoteren Elektrolyte einen isoelektrischen Punkt besitzen, an dem bekanntlich der *abdissoziierte* Anteil an Kation und Anion gleich ist, dürfte man bei entsprechendem  $p_H$  jeweils besondere Ergebnisse erwarten.

Das geringe Permeiervermögen der Salze wäre dann auf ihre vollkommene Dissoziation zurückzuführen. Deren Vorhandensein wird neuerdings im Gegensatz zu der ARRHENIUS'schen Annahme einer nur unvollkommenen Dissoziation — auf Grund experimenteller Befunde und theoretischer Deduktionen insbesondere von B. H. DEBYE und HÜCKEL (siehe HÜCKEL 1924) — wahrscheinlich gemacht. Soweit der Durchtritt in die Vakuole erfolgt, dürfte man es demnach vornehmlich mit Ionenerscheinungen zu tun haben. Ein einfacher Ionendurchtritt sollte nach den Unter-

<sup>1</sup>  $k \cdot c^n (Vm)^{\frac{2}{3}} = K$ .  $K$ ,  $\frac{1}{n}$  und  $k$  sind Konstanten,  $(Vm)^{\frac{2}{3}}$  die belegte Fläche des Adsorbens,  $c$  die Konzentration des Adsorbendum,  $Vm$  dessen Molekularvolumen.

suchungen von L. MICHAELIS und Mitarbeitern (2) und A. FUJITA an künstlichen Membranen vom Ionenvolumen abhängen. Es müssen daher an allen Grenzschichten eines Mediums, das den Kat- und Anionen einen von dem der wäßrigen Lösung abweichenden Bewegungswiderstand bietet, elektrische Ladungen entstehen. Man kann diese nach W. NERNST als sog. Diffusionspotentiale berechnen (vgl. z. B. L. MICHAELIS: Wasserstoffionenkonzentration I u. II). Besonders deutlich werden sie dann in Erscheinung treten und den Permeiervorgang modifizieren, wenn das eine Ion kolloidaler Natur ist, wie beispielsweise bei manchen Farbstoffen oder allgemeiner bei allen sog. Kolloidelektrolyten. Solche sind insbesondere in Form der Eiweißkörper und ihrer Abkömmlinge auch Komponenten des Plasmas. Dadurch gewinnt dieses Einfluß auf den Ioneneintritt und -austritt in einem dem obigen inversen Sinne. Nach DONNAN und HARRIS ist das Produkt der diffusiblen Ionen auf beiden Seiten einer Membran gleich, nicht dagegen die Konzentration der Lösung mit diffusiblem Kat- und Anion. Es herrscht also Elektroneutralität zu beiden Seiten. Nur das Kation des Elektrolyten wird bei Dialysierunfähigkeit des Kolloidanions stark von diesem „angezogen“, das Anion dagegen abgestoßen (R. HÖBER [2]). Daß unter diesen Umständen die Bedingungen des FICKSchen Diffusionsgesetzes für den Durchtritt solcher Stoffe nicht mehr gelten und deshalb ganz allgemein ein scheinbar abnormes diosmotisches Verhalten vorliegt, ist danach verständlich<sup>1</sup>.

Nach L. B. LOEB sind osmotische Quellungs- und Viscositätswerte von Eiweißlösungen in Elektrolyten sämtlich durch Donnanpotentiale und -gleichgewichte in den Kolloidteilchen bestimmt. Da Eiweißkörper im Plasma und in seinen Grenzschichten reichlich vertreten sind, wird die Sonderstellung, die die Salze in der Permeabilitätslehre einnehmen, möglicherweise auch damit in Zusammenhang stehen.

Die Gegenwart der Salzionen wird den Quellungszustand und die Reibungsgröße von Teilchen in den Plasmaschichten ebenso modifizieren wie die der H- und OH-Ionen von Basen und Säuren. Theoretisch sind diese Verhältnisse noch nicht geklärt, doch finden sie in der Viscositätstheorie von W. STILES (zusammen mit entsprechenden Änderungen auch durch Nichtelektrolyte) ihre stärkste Betonung. Die Deduktionen dieses Forschers sind begründet auf die Mitwirkung der Teilchengröße, also auf das Ultrafilterprinzip zur Erklärung des diosmotischen Verhaltens.

Nach den praktischen Ergebnissen der verschiedenen Forscher (H. FITTING [1, 2], W. OSTERHOUT, E. PANTANELLI [1], A. TRÖNDLE [1], S. PRÁT [2], RUHLAND und HOFFMANN, S. C. BROOKS [1], H. LUNDEGÅRDH [2], H. KAHO [1, 2], W. S. ILJIN [2]) treten die Salze zu Beginn der Versuche gemäß der Stellung ihrer Ionen in den lyotropen Reihen durch, wobei deren quellungsfördernde bzw. quellungshemmende Wirkungen sich addieren (s. auch S. 338). Salze mit einwertigen Ionen permeieren daher allgemein leichter als die mit zweiwertigen, diese wiederum leichter als die mit dreiwertigen Ionen usw. Daß die Kationen- bzw. Anionenreihen in diesen Arbeiten nicht vollkommen übereinstimmen, ist nicht verwunderlich. Sie hängen ja vom  $p_H$  der Lösung und vom isoelektrischen Punkt der Grenzschichten ab (vgl. S. 338). Die Veränderungen des Plasmas unter dem Einflusse nur eines Salzes bewirken, daß die Permeiergeschwindigkeit sich mit der Dauer der Einwirkung des Salzes ändert (vgl. insbesondere S. C. BROOKS [3]), und daß insbesondere auch die Salze mit mehrwertigen Kationen dann schneller permeieren. W. S. ILJIN (2) machte darauf aufmerksam, daß bei der Untersuchung der Salzpermeabilität mit osmo-

<sup>1</sup> Über die physiologische Bedeutung solcher Stoffgleichgewichte siehe Stoffaufnahme (S. 351).

tischen Methoden leicht Fehler durch Anatonose infolge von Hydrolysen in den Zellen auftreten können. R. HÖBER (2) hält das Ausbleiben eines weiteren Rückgangs der Plasmolyse auch durch den Austritt osmotisch wirksamer Substanzen aus der Zelle infolge von Salzschädigungen für möglich.

Solche Schäden bleiben in manchen Salzgemischen aus: Physiologisch ausbalancierte Lösungen (W. OSTERHOUT [6]). In diesen können Schädigungen durch ein Ion zumeist durch ein anderes kompensiert werden: Physiologischer Ionenantagonismus (Sammelreferat D. L. RUBINSTEIN). Es wird nämlich das Permeiervermögen der Alkalisalze durch geringe Mengen von Salzen der Erdalkalien bereits wesentlich gehemmt (OSTERHOUT [3], H. NETTER, S. C. BROOKS [3], H. KAHO [1—3]). „Die Aufnahme eines jeden Salzes der Ionenreihe:  $K > Na > Li > Mg > Ba > Ca$  wird durch ein beliebiges anderes Salz gehemmt, dessen Kation in der Reihe rechts von ihm steht“ (H. KAHO [3]). Die Wirkung wächst mit zunehmendem Abstand der Ionen in der Reihe.

R. und J. HÖBER (Modellversuche: R. HÖBER und FR. HOFFMANN) zeigten an *Valonia*, daß das Permeierverhalten der Salze auch dann verständlich ist, wenn man sich die Oberfläche des Protoplasten aus An- bzw. Kationendurchlässigen Bezirken zusammengesetzt denkt. In diesen ist dann der Ionenradius für den Durchtritt entscheidend. Ob man sich dabei die Hydratationshüllen der Ionen mitwandernd denkt oder sich vorstellt, daß die Wasserdipole sich fortlaufend nach den wandernden Ionen richten und so kinematisch deren Wandergeschwindigkeit hemmen, ist gleichgültig. Die übrigen Gesetzmäßigkeiten solchen Ionenaustausches sind noch fast gänzlich ungeklärt. Eine Abhängigkeit vom  $p_H$  der Außenlösung ist aber wegen der erforderlichen Grenzschichtladungen von vornherein zu erwarten, die bei Verschiedenheit der Plasmagrenzschichten niedriger und höherer Pflanzen große Variationsbreite besitzen wird (vgl. auch Sammelreferat über Ionenaufnahme: E. PANTANELLI [3]).

#### *Einfluß äußerer Faktoren auf die Permeabilität.*

Eine Variation der Reaktion der umgebenden Lösung wirkt aber auch ganz allgemein permeabilitätsverändernd. W. S. ILJIN (2) fand z. B. mit  $p_H > 7$  Zunahme der Zuckerexosmose aus Zellen, desgleichen unterhalb  $p_H = 7$ . Für K<sup>+</sup> nimmt unterhalb  $p_H = 7$  die Exosmose zunächst noch ab und erreicht ein Minimum erst bei  $p_H = 5,6$ . W. OSTERHOUT (2) hatte ähnliche Permeabilitätsänderungen in Abhängigkeit vom  $p_H$  durch Leitfähigkeitsmessungen beobachtet. KACZMAREK hat an Rhoeozellen Wechselwirkungen zwischen H<sup>+</sup> und anderen Kationen festgestellt und gefunden, daß die Zusammensetzung „physiologisch ausbalancierter“ Lösungen mit Änderungen des  $p_H$  ebenfalls eine andere ist. So darf man also keinesfalls das Plasma und insonderheit seine Grenzschichten als starre Membranen, etwa mit konstanter Porenweite, betrachten.

Wenn man die Wirkung veränderter Temperatur studiert, zeigt sich, daß Temperaturerhöhung innerhalb mäßiger Grenzen den Farbstoffdurchtritt wie bei chemischen Prozessen steigert (W. PFEFFER [8], RYSELBERGHE, ENDLER). R. COLLANDER (1) fand an *Tropaeolum* für Sulfosäurefarbstoffe den VAN T'HOFF'schen Temperaturkoeffizienten der Permeabilität größer als 2, IRWIN (zitiert nach GELLHORN) an *Nitella* größer als 4,9 für einen Farbstoff, HOUGLAND für Br<sup>-</sup> bei etwa 2,6. Nach F. F. BLACKMAN und PAINE und OSTERHOUT (1) ist er noch kleiner als 2, nach W. STILES und JÖRGENSEN für HCl etwa 2. Bedenkt man die Verschiedenheit der geprüften Substanzen und Objekte, sowie die Abhängigkeit der regulatorischen Prinzipien des Stoffdurchtrittes voneinander, so wird es verständlich, daß die gefundenen Temperaturkurven nicht einfach und einheitlich sind.

Von der Wirkungsweise des Lichts auf den Permeiervorgang hat man noch keine klare Vorstellung. Den Salzdurchtritt fördert es (W. LEPESCHKIN [1], TRÖNDLE [1, 3], H. KAHN [3] [NaBr, NaJ]). Nach W. RUHLAND (2) geht diese Erscheinung aber nicht mit einer Permeabilitätserhöhung für Zucker Hand in Hand. M. M. BROOKS hat für 2,6-Dibromindophenol die größte Permeabilitätszunahme im Bereiche kurzer Wellenlängen ermittelt. Ob man diese Ergebnisse verallgemeinern darf, ist zu bezweifeln. Auch der Temperaturkoeffizient ist nach D. R. HOUGLAND u. A. R. DAVIS für Cl', Br', NO<sub>3</sub>' im Lichte höher als im Dunkeln. Lichtnachwirkungen auf das Eindringen von Stoffen scheinen auch vorzukommen (D. R. HOUGLAND, P. S. HILBARD und A. R. DAVIS). Sie dürften — ebenso wie die Beobachtung von BLACKMAN und PAINE, nach welcher eine Permeabilitätserhöhung für Elektrolyte auch bei Verdunkelung eintreten kann — die Mitwirkung von recht komplizierten, vielleicht an den Lebenszustand geknüpften Vorgängen wahrscheinlich machen, die manche Autoren als Reizerscheinungen bezeichnen. Nach HÖBER sind derartige Regulationen der seiner Ansicht nach stets mitwirkenden sog. „physiologischen Permeabilität“ zuzuschreiben, deren Vorhandensein jedoch vielfach in Zweifel gestellt wird.

Daß die im umgebenden Medium vorhandenen Stoffe sich gegenseitig in ihrem diosmotischen Verhalten beeinflussen, ist für Salze untereinander bereits an anderem Orte erwähnt worden (vgl. S. 349). Salzzusätze zu Lösungen anderer Stoffe führen aber ebenfalls zu Permeabilitätsänderungen. So üben z. B. die zwei- und mehrwertigen Ionen ihre abdichtende Wirkung auch gegenüber Farbstoffen (E. N. HARVEY [3], SZÜCS) sowie gegenüber Säuren und Laugen (E. N. HARVEY [3], V. BRENNER) aus. Die physiologisch bedeutsamen Narkotica hemmen zum Teil in nicht letalen Konzentrationen die Aufnahme von Farbstoffen (W. PFEFFER 1908, W. LEPESCHKIN [2 a], R. COLLANDER [1]; W. RUHLAND [3] konnte diese Wirkung nicht erhalten), ebenso die von Salzen bzw. Ionen (LEPESCHKIN [2 a], TRÖNDLE [2], OSTERHOUT 1913—23) und von anderen Stoffen (LULLIES 1925: Glycerin, Glykol, ferner CO<sub>2</sub> nach E. PH. SMITH 1923), aber nicht von Harnstoff, für den HÖFLER und WEBER 1926 sogar eine Permeabilitätserhöhung durch Äther fanden). Zum Teil sind aber auch Permeabilitätssteigerungen beobachtet (E. N. HARVEY [3], MEDES und MCCLENDON 1920). Bei höheren Narkoticakonzentrationen nimmt die Permeabilität immer zu. Ihre Steigerung wird aber irreversibel und ergibt in der graphischen Darstellung die charakteristische Todeskurve für die Permeabilität.

β) Stoffaufnahme. Die Aufnahme von Substanzen in die Zelle ist natürlich zunächst von ihrer Permeierfähigkeit insbesondere durch die äußere Plasmahaut und eventuell durch die Zellwand abhängig. Insofern bildet die Kenntnis der Permeabilitätsverhältnisse eine Grundlage zum Verständnis des Aufnahmeproganges von Substanzen einschließlich der Gase, die zum Lebensunterhalt der Zelle erforderlich sind. Weiterhin stehen dem Plasma aber Mittel zur Verfügung, die es instand setzen, die Aufnahme eines Stoffes über das physikalisch-chemische Gleichgewicht hinaus durch vitale Vorgänge fortzuführen, so daß die Lehre von der Permeabilität nicht die der Stoffaufnahme erschöpft.

Bei behüteten Zellen, die im Rahmen dieses Handbuchs besonderes Interesse beanspruchen, kommen nur gelöste bzw. flüssige Substanzen für die Aufnahme in Frage. Das Wasser als das der Menge nach wesentlichste Lösungsmittel verhält sich dabei selbst wie ein Körper, der nach den Gesetzen der bereits betrachteten Osmose fast unabhängig von den in ihm gelösten Substanzen aufgenommen wird, während letztere wiederum insbesondere durch Veränderungen des Diffusionsgefälles fast beliebig intensiv von dem Plasma festgehalten werden können. Ihre osmotisch wirksame Konzentration im Plasma kann nämlich

dadurch auf einem Minimum gehalten werden, daß die Substanz eine chemische Umwandlung in eine nicht diffusible Form erfährt. Solche Vorgänge nennt man Stoffspeicherungen. Sie sind erstmalig von PFEFFER (4) für Farbstoffe nachgewiesen worden. Damit wird ein Energiepotential für die Diosmose des betreffenden Stoffes geschaffen, das durch die Lebenstätigkeit der Zelle (mit Hilfe des Stoffwechsels) oft dauernd unterhalten wird. Es ermöglicht damit der Zelle die Aufnahme lebensnotwendiger Stoffe auch aus sehr stark verdünnten Lösungen in ausreichendem Maße. Das qualitative und quantitative Wahlvermögen für die Aufnahme aus gelösten Stoffgemischen wird ebenso wesentlich „durch vitale Tätigkeit bestimmt und reguliert“ werden (W. PFEFFER [5]). Freilich kann sich eine Zelle gegen Stoffe nicht dauernd wehren, die auf Grund ihres Permeiervermögens rein physikalisch eindringen. Daher kommt es, daß viele Zellen eine Reihe nicht lebensnotwendiger Substanzen auch in ihrem Innern führen. Insbesondere viele Gifte wie die Schwermetallionen gehen aber mit den Bausteinen des Protoplasmas sogar chemische Verbindungen ein und werden dadurch ebenfalls gespeichert, so daß eine Giftwirkung bereits in äußerst verdünnten Lösungen erfolgen kann: Oligodynamische Erscheinungen (K. W. NÄGELI) (vgl. A. SEYBOLD [1] und dort zitierte Literatur).

Schwierigkeiten für das Verständnis der Aufnahme bleiben also nach diesen wesentlich von PFEFFER entwickelten Vorstellungen nur für nicht permeierende Substanzen oder solche, die nachweislich im Zellinnern frei in unveränderter Form vorkommen, für die demnach eine Speicherung in obigem Sinne nicht in Frage kommt.

Nicht oder schwer permeierende Stoffe können nach W. PFEFFER (1, 4) aber auch durch aktive Tätigkeit des Plasmas in die Zelle aufgenommen werden, wenn sie zugleich mit Teilchen der Plasmahaut in adsorbierter oder in chemisch gebundener Form ins Plasmainnere gelangen. Ob man diese Annahme auch für die allgemein als schwer permeierend geltenden, aber physiologisch so bedeutsamen Zucker machen muß, die dann etwa als Glykoproteide oder in ähnlicher Form eintreten mögen, ist nach W. S. ILJIN (3) zu bezweifeln, denn dieser hat im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen an höheren pflanzlichen Organismen die Zucker als leicht permeierend bezeichnet. Fette oder Öle sollen nach den durch PFEFFER veranlaßten Untersuchungen R. H. SCHMIDTS auf Grund aktiver Oberflächenspannungsveränderungen durch die Plasmahaut in emulgierter Form hindurchwandern und auch Zellwände passieren können. Ebenso könnte (nach W. PFEFFER) an der Plasmahaut aber auch ein Abbau zu permeierfähigen Stoffen, nach dem Durchtritt eine Resynthese stattfinden, Vorgänge, mit deren Hilfe sich z. B. ein Teil der Tierphysiologen die Fettresorption im Darm durchgeführt denken. Solche Vorstellungen sind einer experimentellen Prüfung schwer zugänglich, da sie sich zweifellos auf mikroskopisch kleinstem Raum abspielen müßten.

Das Auftreten gewisser Ionenspeicherungen, speziell die Häufung von  $K^+$  und  $J^+$  in den Meeresalgen ist eine schon lange bekannte Tatsache und wird technisch sogar ausgewertet. Eine  $K^+$ -Speicherung ist schließlich mehr oder weniger allen Pflanzenzellen eigen. Mit der Mechanik dieses Speichervorganges haben sich besonders in allerletzter Zeit amerikanische Forscher eingehend beschäftigt. Die Frage nach der Ursache der Speicherung von bestimmten Salzen oder von Anionen und Kationen insbesondere in den Vakuolen hat man an den großen Zellen von *Valonia*, *Nitella*, *Chara* usw. auf experimenteller Grundlage zu klären versucht.

W. J. V. OSTERHOUT (mit HARRIS [2]) glaubt, daß das HÖBERSche Prinzip der Mosaikanordnung kat- und anionendurchlässiger Bezirke in der Plasmahaut zur Erklärung der Durchtrittsercheinungen ausreichen würde, wenn man hier nicht

nur Ionenaustausch annimmt, sondern vielmehr, daß aus den Ionen durch Zusammentreten mit  $H'$  und  $OH'$  oder anderen Kat- bzw. Anionen an der Plasmahaut permeierfähige Moleküle oder Ionenpaare entstehen. S. C. BROOKS (4) hält diese Vorstellung nicht für ausreichend. Er sieht weiterhin die stetige Bildung von  $CO_2$ , damit von  $H_2CO_3$  und  $H'$  sowie  $HCO_3'$  in der Zelle als Ursache eines Ungleichgewichts bezüglich  $H'$  im Zellsaft und in der Umgebung an und schreibt diesem die Speicherung von Ionen durch Massenwirkung zu, natürlich in Abhängigkeit von deren Radius und von der Porengröße der Plasmahaut. Nach D. R. HOUGLAND und A. R. DAVIS (2) können speziell bei *Valonia K'* und *Br'* sowohl als undissoziiertes Salz gleichzeitig als auch getrennt in Ionenform eindringen, während  $CaBr_2$  hauptsächlich  $Br'$  durch Ionenaustausch an das Zellinnere abgibt. Einfache Ionenabsorption (vgl. S. KOSTYTSCHEW u. V. BERG) reicht also keinesfalls aus. Den Versuchen W. J. V. OSTERHOUTS (5), die Aufnahme von Elektrolyten mathematisch zu erfassen, kommt bei der derzeitigen Lage der Dinge zunächst wohl nur theoretische Bedeutung zu.

γ) Stoffabgabe und Sekretion. Ähnlich wie die Stoffaufnahme wird auch die in gleicher Weise lebensbedingte Stoffabgabe von diosmotischen Vorgängen beherrscht. Die bei der Atmung gebildete  $CO_2$  kann, wie andere Produkte des Stoffwechsels, auf Grund eines Konzentrationsgefälles zwischen Zellraum und Umgebung die Zelle verlassen, vorausgesetzt, daß sie das Plasma und seine Grenzschichten zu passieren vermögen. Die Abgabe von Wasser aus der Zelle wird sich entsprechend durch Verminderung der Saugkraft, etwa durch Senken des osmotischen Wertes der Vakuolenflüssigkeit vollziehen.

Besonderheiten treten nur dann in Erscheinung, wenn die Zelle diese Tätigkeiten polar verrichtet, wenn sie also eine Drüsenfunktion übernimmt. Die Abscheidung von allen in Frage kommenden Stoffen wird mechanisch so bewirkt werden können, daß die Substanzen einseitig angehäuft werden, oder daß die Permeabilität der Plasmahaut einer „Drüsenzelle“ nicht „homogen“ ist, sondern lokale Verminderung aufweist. Auch die Zellwand kann bei derartigen Vorgängen mittels verschiedener Durchlässigkeit mitwirken.

Einseitige Abgabe osmotisch wirksamer Substanzen wird zur Folge haben, daß die Saugkraft dieser Stelle der Zelloberfläche gegenüber der der übrigen Bezirke sinkt. Letztere nehmen aus der Umgebung möglichenfalls stärker Wasser auf, das dann wieder an der Stelle verminderter Saugkraft unter dem hydrostatischen Drucke der Zellwand ausgepreßt wird. Dieser Modus des Sezernierens von Wasser durch Zellen ist bereits von W. PFEFFER (2) beschrieben, von A. WEIS (2) durch einseitige Permeabilitätserhöhung an Nitellazellen mit Hilfe von Alkoholkonarkose modellmäßig realisiert worden und scheint in der Natur beispielsweise vielleicht im Sporangienträger von *Pilobolus* verwirklicht, der an manchen Stellen wäßrige Lösung sezerniert. Auf diesem osmotischen Wege können erhebliche Flüssigkeitsmengen ausgeschieden werden, bevor der Inhalt sich erschöpft. Der Quantität nach ist das Prinzip also sehr rationell, die auftretenden Ausscheidungsdrucke sind jedoch stets relativ gering. Sie werden nur höher, wenn durch das Plasma *aktiv* große Differenzen im osmotischen Wert des Zellsaftes an entgegengesetzten Zellseiten unterhalten werden (W. PFEFFER [2]). Theoretisch betrachtet ist im Falle einer Untätigkeit des Plasmas die Sekretion mit der Abgabe des halben Zellsaftwassers beendet. Der deshalb notwendige lebhaftere Zellstoffwechsel ist aber denkbar ökonomisch, da er sich auf kleinstem Raum abspielt (A. WEIS [2]). Die Saugkraftdifferenzen der verschiedenen Zellseiten lassen sich nach A. URSPRUNG und BLUM (5) ohne allzu große Schwierigkeiten messen.

Von den weiteren Möglichkeiten, die als Ursache einseitiger Wasserabgabe auftreten können, seien einseitige Saugungen durch osmotisch wirksame Sub-

stanzen erwähnt, die nach PFEFFER (2) und WILSON 1882 außerhalb des Protoplasmas, etwa aus der Zellwand, gebildet werden könnten. Beide Autoren stellen sich auf diese Weise die Funktion der Nektarien vor. Nach vorsichtigem Abwaschen der osmotischen Substanzen müßte nun die Sekretion des Nektars aufhören, was aber nach den Untersuchungen RADTKES nicht der Fall ist. Ob bei Pflanzenzellen auch elektroosmotische Erscheinungen zur Wassersekretion führen können, ist noch nicht bekannt.

### III. Physiologische Chemie der Pflanzenzelle.

#### Einleitung.

Vielerlei Gründe sprechen dafür, daß das Protoplasma vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte aus als ein im wesentlichen hydrophiles Mischkolloid zu betrachten ist. Damit könnte aber dem Protoplasma leicht noch ein Wesenszug zugeschrieben werden, der ihm sicherlich nicht eigen ist, nämlich der der Statik. Die Stoffwechselfvorgänge wirken sich auf ihr Substrat durch Änderungen chemischer und physikalischer Natur aus, deren Vorhandensein im vorstehenden nur gelegentlich gestreift wurde und für die die Kolloidnatur des Protoplasmas eben ein hinreichend labiles Substrat abgibt. Der Begriff „Protoplasma“ ist also kein statischer, sondern, wie N. GAIDUKOW ausführt, ein *dynamischer*. Mit dieser Feststellung erwächst strenggenommen die Aufgabe, diese dynamische Seite zu beleuchten, indem man die Energieumsetzungen im Protoplasma betrachtet. (Das ist für die Lehre von der Pflanzenernährung von geringerer Bedeutung, und zudem sind die Kenntnisse darüber zur Zeit sehr gering.) Aber weder sind die physiologisch-chemischen Vorgänge, an welche die Energietransformationen zum großen Teile gekettet sind, genügend erforscht, noch ihre Natur, so daß man gezwungen ist, die Betrachtung der bekannten Tatsachen mit der der zahlreich entwickelten Theorien zu verquicken, um eine Übersicht über die Betriebsstoffwechselfvorgänge zu ermöglichen. „Die Struktur des Pflanzenkörpers wird in der chemischen Pflanzenphysiologie wenig berücksichtigt“ (S. KOSTYTSCHEW [3], S. 3). Die hier bedeutungsvollen physiologisch-chemischen Vorgänge haben in vielen Fällen nur zelluläre Grundlage. Daher ist es eine Frage sekundärer Bedeutung, welche Modifikationen dieser Vorgänge im höheren Organismus durch seine Vielzelligkeit in Erscheinung treten.

#### *Die chemischen Mittel der Pflanzenzelle.*

Die chemischen Umsetzungen in der Zelle, an welche die Energietransformationen zum größten Teile gekettet sind, weichen von denen im Laboratorium wesentlich ab. Der Chemiker muß Reaktionen zwischen Verbindungen des Kohlenstoffs, um die es sich im wesentlichen im Organismus handelt, durch recht energische Mittel, etwa hohe Temperatur, einleiten, denn sie verlaufen unter normalen Verhältnissen mit recht geringer Geschwindigkeit. Es handelt sich ja nicht um Ionenreaktionen, die sich momentan vollziehen, sondern vielmehr um solche von Kohlenstoffverbindungen.

Die Geschwindigkeit des Umsatzes solcher Substanzen ist nun nicht konstant, sie hängt vielmehr nach dem Massenwirkungsgesetz von den Mengenverhältnissen der Ausgangssubstanzen ab (s. KOSTYTSCHEW [3]). Verfolgen wir eine Reaktion zwischen den Substanzen  $AB$  und  $CD$ :



In dem Zeitraum  $t$  wird sowohl von  $AB$  als auch von  $CD$  die gleiche molare Menge  $x$  durch die Reaktion verbraucht. Ist  $AB$  vorher in der Konzentration  $c_1$ ,

$CD$  in der Konzentration  $c_2$  vorhanden, so wird die Geschwindigkeit des Umsatzes  $\frac{dx}{dt}$  (umgesetzte Menge pro Zeit) jeweils von den nunmehr noch vorhandenen Konzentrationen an  $AB$ , nämlich  $(c_1 - x)$  bzw. an  $CD$ , nämlich  $(c_2 - x)$ , abhängen, ferner einer Konstanten proportional sein:

$$\frac{dx}{dt} = k (c_1 - x) (c_2 - x). \quad (1)$$

Zur Vereinfachung der Gleichung kann man  $c_1 = c_2 = c$  setzen:

$$\frac{dx}{dt} = k (c - x)^2. \quad (2)$$

Um die Konstante, die die Reaktion charakterisiert, kennenzulernen, wird integriert:

$$k = \frac{x}{ct(c-x)}.$$

Die Reaktionskonstante  $k$  einer derartigen bimolekularen Reaktion (oder Reaktion 2. Ordnung), bei der zwei Moleküle  $AB$  und  $CD$  miteinander reagieren, hängt also sowohl von der Zeit als auch von der Anfangskonzentration der Substanzen ab. Nach diesem Typus verlaufen viele biologische Reaktionen, z. B. Fettverseifungen.

Für den Fall, daß die eine Substanz in der Konzentration die andere stets weit überwiegt, geht der Ausdruck  $(c_2 - x)$  in obiger Gleichung (1) praktisch in eine Konstante  $k'$  über, dadurch vereinfacht sich (2) in:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot k' \cdot (c - x) = K (c - x).$$

Integriert:

$$Kt = \ln \frac{c}{c-x},$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c-x}.$$

Die Reaktionskonstante  $K$ , die nur von der Zeit abhängt, charakterisiert also einen Vorgang vom Typus der Rohrzuckerinversion:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2 C_6H_{12}O_6$ , wenn das Wasser in überwiegender Menge vorhanden ist (wie das bei Hydrolysen allgemein der Fall zu sein pflegt). Der Reaktionsverlauf entspricht also scheinbar dem Typus:  $AB \rightarrow A + B$ , der in der Chemie als monomolekular bezeichnet wird (Reaktion 1. Ordnung) (Reaktionen höherer als 1. und 2. Ordnung haben biologisch keine Bedeutung.)

Die Bestimmung der Reaktionskonstanten gibt daher einen Anhaltspunkt auch bei biologischen Reaktionen, um welchen Typus es sich handelt, sofern die Reaktion nicht umkehrbar verläuft.

In solchen Fällen kann es nur zu einem Gleichgewichtszustande zwischen den Reaktionskomponenten kommen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit in der einen Richtung der Ausgangsgleichung gleich der in der anderen ist, wenn also  $v_1 = v_2$ . Es tritt demnach auch die Wirkung der Reaktionsprodukte entsprechend dem Massenwirkungsgesetz in entgegengesetztem Sinne in Erscheinung.  $v_1$  ist proportional der Konzentration  $c_1 \cdot c_2$  der Ausgangsstoffe:

$$v_1 = k_1 \cdot c_1 \cdot c_2.$$

$v_2$  ist entsprechend:

$$v_2 = k_2 \cdot c_3 \cdot c_4.$$

Im Gleichgewichtszustande ist demnach:

$$k_1 \cdot c_1 \cdot c_2 = k_2 \cdot c_3 \cdot c_4 \quad \text{oder}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_3 \cdot c_4}{c_1 \cdot c_2} = C.$$

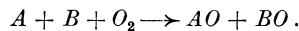


Also stehen die an der Reaktion beteiligten Substanzen in einem ganz bestimmten Verhältnis zu ihrer Ausgangskonzentration.

Abweichungen von diesem Gleichgewichtszustande werden dann auftreten können, wenn die Mengen der gelösten Reaktionsprodukte sekundär verändert werden, etwa indem sie als unlösliche Körper ausfallen oder durch andere Reaktionen im Organismus weitere Umsetzungen erfahren. In heterogenen Systemen, wie dem Protoplasma, ist dies auch durch Abdiffundieren der Reaktionsprodukte oder Zudiffundieren der Reagenzien zu der Phase möglich, in welcher sich der Umsatz abspielt. Es wird also hier von der Größe der Diffusionskonstanten abhängen, inwieweit die Reaktionsgeschwindigkeit verändert wird. Geht z. B. die Fortführung der Reaktionsprodukte sehr rasch vor sich, wesentlich schneller als die Reaktion, dann wird im Grenzfall die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_1$  in der betreffenden Phase erreicht, denn  $v_2$  wirkt nicht abbremsend auf die Reaktion, wodurch also der Gesamtumsatz sich wesentlich schneller vollzieht als in einem homogenen System.

Geht in einer Phase eine Reaktion sehr schnell vonstatten, während die Reagenzien nur sehr langsam zudiffundieren, dann wird die Diffusionskonstante derselben in der betreffenden Phase die gesamte Reaktion kennzeichnen. Das ist ein in biologisch-chemischen Umsetzungen ebenfalls zu beobachtender Grenzfall.

Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit können auch in homogener Phase dann zustande kommen, wenn gleichzeitig eine bestimmte andere Reaktion stattfindet. Insbesondere sind Oxydationsvorgänge bekannt und auch biologisch bedeutsam, die nach etwa folgendem Schema verlaufen:



$A$  wird als Induktor,  $B$  als Acceptor,  $O$  als Aktor bezeichnet.

Die Ursache der Geschwindigkeitssteigerung des Umsatzes bei diesen sog. „gekoppelten Reaktionen“ liegt im Auftreten von Zwischenstufen: „chemische Induktion“. Bei Oxydationen z. B. pflegen sich hauptsächlich Peroxyde zu bilden, die ihrerseits ein höheres Oxydationspotential als molekularer Sauerstoff besitzen. Die Zwischenstufen sind zumeist recht labile Körper, die zu erfassen der chemischen Forschung nicht immer gelingt. Seitdem man weiß, daß weder Atome noch Moleküle starre Gebilde sind, wie es bei formelmäßiger Beschreibung aussieht, daß vielmehr ihre Elektronen unter dem Einfluß benachbarter Moleküle oder durch Energieeinwirkungen Ablenkungen in ihren Bahnen erfahren, die im Extrem zur Dissoziation und zur Bildung von Ionen führen, darf man beispielsweise Moleküle, denen zwar gleiche Formulierung zukommt, durchaus noch nicht als völlig gleich ansehen: „elektronenisomere Moleküle“ (SWINNE). Dadurch wird die Aktivierung mancher Moleküle verständlich, die besonders unter dem Einfluß bestimmter Katalysatoren eintritt.

Wird nämlich gleichzeitig eine mit dem einen oder anderen Prozeß gekoppelte Reaktion so durchgeführt, daß die Hilfssubstanz aus der Bilanz herausfällt, indem sie stets wieder regeneriert wird, so spricht man von „Katalyse“ (BERZELIUS), z. B.  $A + B + O_2 = AO_2 + B$ .

Der Körper  $B$  hat also scheinbar nur durch seine Gegenwart eine Reaktion durchgeführt, die spontan zwar auch stattfinden würde, aber mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit. Eine Gleichgewichtsverschiebung ist damit keineswegs verbunden, nur die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den sog. „Katalysator“ gesteigert (W. OSTWALD [1]).

Derartiger Katalysatoren besitzt die lebende Zelle eine ganze Menge. Man bezeichnet sie als „Fermente“ (BERZELIUS) oder, gleichbedeutend damit, als „Enzyme“ (W. KÜHNE, C. H. R. OPPENHEIMER, E. WALDSCHMIDT-LEITZ). Sie sind noch

nicht so weit isoliert worden, daß man in der Lage wäre, sie chemisch zu kennzeichnen. Zumeist sind sie sehr schwer von ihren kolloiden Trägern — gewissen Eiweißsubstanzen — zu trennen. Doch kann man neuerdings durch die Untersuchungen R. WILLSTÄTTERS und seiner Schüler viele von ihnen hochkonzentriert gewinnen, indem man sie in geeigneter Weise von verschiedenen Adsorbentien aufnehmen läßt und dann wieder „eluiert“. Zuvor müssen sie allerdings aus der Zelle heraustreten, was bei den Ektoenzymen stets durch Sekretion geschieht. Die Endoenzyme dagegen müssen durch Narkose oder Zerreiben der Zellen gewonnen werden oder evtl. sogar erst durch Autolyse, bei der nach Abtöten der Zelle ein Teil der freigewordenen zelleigenen Fermente die übrigen bloßlegen kann. Die Menge sowohl wie die Eigenschaften der Fermente lassen sich nur aus ihrer Wirksamkeit bestimmen. Dabei zeigt sich, daß sie spezifisch wirken, so daß ein Ferment nur den Umsatz bestimmter, höchstens noch chemisch ganz nahe verwandter Stoffe beeinflussen kann. Darauf beruht auch ihre Einteilung und Benennung.

Die erste Hauptgruppe bewirkt Beschleunigung von Hydrolysen, d. h. Spaltungsprozesse unter Wasseranlagerung: Hydrolasen (H. R. OPPENHEIMER). Ihre hauptsächlichsten Vertreter sind Esterasen, die die Esterbindung  $C-O-C$  spalten, die Carbohydrasen, welche Kohlenhydrate und verwandte Substanzen hydrolytisch spalten, sowie die Amidasen, die Bindungen des Typus  $C-N:::$  zum Angriffspunkt wählen, schließlich die Peptidasen, Ereptasen und Proteasen, welche die Hydrolyse von Eiweißkörpern oder ihren hochmolekularen Spaltprodukten beschleunigen. Die zweite Gruppe, die der Desmolasen (OPPENHEIMER), umfaßt die Fermente des Hexosenabbaues, weiterhin die Dehydrasen, Oxydasen, Oxydoreducasen, Peroxydasen, Katalasen usw., welche alle zusammen Lösung von C-Ketten oder der letzten Spaltungen der Nähr- und Zellbaustoffe verursachen. Sie sind ausgesprochene Zellfermente, welche die Entbindung verfügbarer Energie katalysieren, also auch typische Betriebsstoffwechselfermente begünstigen. Im einzelnen werden sie alle an geeigneter Stelle bei der Erörterung des Zellstoffwechsels erwähnt werden müssen.

Da alle Fermente als Katalysatoren fungieren, somit das Gleichgewicht zwischen den Reaktionsprodukten nicht verändern, sollte man durch sie auch die fördernde Wirkung auf Synthesen in vitro erwarten, sobald man die Versuchsbedingungen danach einrichtet. Doch ist das bisher nur in wenigen Fällen gelungen (Disaccharidbildung durch Hefen, Amylase, Lipasen). Ob sie in der Zelle die Synthesen durchführen, kann noch nicht entschieden werden. Vielleicht sind auch speziell aufbauende Fermente, sog. Synthesasen (H. R. OPPENHEIMER), ferner die von C. NEUBERG und J. HIRSCH (1) entdeckte Carboligase als Katalysatoren am Werke.

Alle diese Fermentwirkungen sind nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches festzustellen, als dessen oberste Grenze durchschnittlich  $70^{\circ}C$  zu gelten hat, eine Temperatur, bei der die Fermente schon nach kurzer Zeit geschädigt werden. Ebenso wirken sie nur innerhalb eines bestimmten  $p_H$ -Bereiches, was zum Teil vielleicht damit zusammenhängt, daß sie selbst, oder Eiweißkörper als ihre kolloiden Träger, amphotere Elektrolyte sind. Diese Faktoren allein könnten aber die lebensnotwendige Regelung der Enzymwirkungen noch nicht beherrschen. Dazu treten manchmal noch gewisse Agenzien, die etwa vorhandenes „Pro“ferment erst in einen wirksamen Zustand versetzen. In anderen Fällen ist die Wirksamkeit an die Gegenwart bestimmter „Co“-Enzyme gebunden. Als solche kommen sogar gewisse Salzionen in Frage, die nicht nur ganz allgemein den erforderlichen Kolloidzustand erhalten helfen und gelegentlich einen Ionenantagonismus erkennen lassen (G. EMDEN, R. HÖBER und A. SCHÜR-

MEYER), sondern auch spezifische Wirkungen entfalten können, wie z. B. das Phosphation bei der Zymasewirkung (s. später). Schließlich wird die Fermentwirkung auch durch gewisse „Paralysatoren“ gebremst. In unbekannter Weise, aber mit dem gleichen Erfolge, wirken Gifte, die zum Teil auch sehr spezifisch schädigen können. (Diese Giftempfindlichkeit erschwert das Studium der Enzymreaktionen in vitro, da dadurch die Auswahl geeigneter Antiseptica bzw. ihre Zusatzmenge sehr beschränkt wird.)

Das Zusammenspiel aller dieser Mittel und Reagenzien im heterogenen System des Plasmas reguliert sich von selbst, solange die Zelle am Leben ist. Doch scheint im Laufe der Lebenszeit der Stoffwechsel der Zelle nicht immer so vollendet geleitet zu sein, daß nicht schließlich doch durch Häufung von schädigenden, nicht mehr entfernbaren Stoffwechselresten chemische und physikalische Störungen auftreten, die dann den Tod der Zelle im Gefolge haben.

### 1. Der Betriebsstoffwechsel der Zelle.

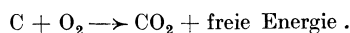
#### a) Chemisch-energetische Betrachtungen über die Atmungs- und Gärungsvorgänge.

Die Notwendigkeit steten Energieaufwandes zur Erhaltung der Struktur des Plasmas erhellt aus seiner Natur eines labilen Systems. Darüber hinaus hat die lebende Zelle aber auch die Fähigkeit, ihre Substanz zu vermehren. Die hierzu erforderlichen Baustoffe sind zumeist Produkte endothermer Prozesse, deren Durchführung gleichfalls nur unter Energieaufwand vonstatten geht. Näheres über die Energietransformationen zu ermitteln, die sich dabei abspielen, stößt auf erhebliche Schwierigkeiten; denn nicht alle ursprünglich etwa in Form chemischer Energie für die Zelle verfügbare Energie wird als Wärme nach außen zerstreut. Der Gesamt Ablauf der Energieumsetzungen spielt sich vielmehr wohl als eine Folge vieler chemischer Prozesse ab, die unter stufenweiser Abnahme der freien Energie freiwillig verlaufen.

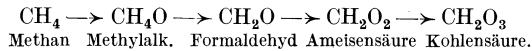
Mißt man also calorimetrisch die von der lebenden Zelle abgegebene Wärmemenge, so besteht keinesfalls die Hoffnung, damit eine ganz einwandfreie Bilanz über den Energiewechsel zu bekommen, weil dabei mechanische, osmotische und elektrische Energie nicht erfaßt werden.

Benutzt man aber zur Berechnung des Energieumsatzes die Unterlagen, die sich aus der Aufnahme von Sauerstoff und der Abgabe von Kohlendioxyd durch die Zellen gewinnen lassen, so treten neue Fehlerquellen auf. Nicht aller aufgenommener Sauerstoff entspricht einem für den Betriebsstoffwechsel der Zelle nutzbaren Oxydationsvorgange, und nicht alles abgegebene Kohlendioxyd einer entsprechend nutzbringenden Verbrennung, denn  $\text{CO}_2$  kann beispielsweise auch aus Speichersubstanzen, z. B. aus Carbonaten, ohne jeglichen Energiegewinn frei gemacht werden. Anders dagegen können die Dinge liegen, wenn die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs der des abgegebenen Kohlendioxyds entspricht.

Der Quotient  $\frac{\text{CO}_2 \text{ abgegeben}}{\text{O}_2 \text{ aufgenommen}}$  wird im allgemeinen als respiratorischer Quotient oder *Atmungsquotient* bezeichnet. Er muß durchaus nicht im Momente der Bestimmung dem physiologisch-chemischen Zellgeschehen entsprechen. Er kann sich auch beispielsweise als Mittelwert aus allen möglichen chemischen Umsetzungen ergeben, bei denen  $\text{O}_2$  gebunden und  $\text{CO}_2$  frei gemacht wird (BENECKE). Sonst würde man mit der Feststellung, daß  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  gleich 1 ist, den Nachweis führen können, daß der Betriebsstoffwechsel bei formeller Betrachtung dem chemischen Verbrennungsvorgang entspricht:

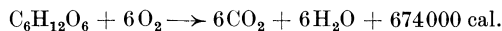


Gerade der Kohlenstoff läßt aber langsame, stufenweise Abgabe von Energie bei dem Übergange seiner höchsten Reduktionsstufe in die höchste Oxydationsstufe gegenüber allen anderen Elementen zu (A. STOCK 1925), wie bereits die bekannte stöchiometrische Reihe zeigt:



Durch die Fähigkeit, Ketten zu bilden, kommen bei Mehrfach-Kohlenstoffverbindungen weitere Zwischenstufen zustande. Je nach dem „Brennmaterial“ sollte theoretisch der Quotient  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  daher alle möglichen Werte annehmen können, z. B. 0,66 für Alkohol-, 1,66 für Weinsäure-, 4 für Oxalsäureverbrennung usw.

Im allgemeinen wird aber der respiratorische Quotient von Zellen nahezu gleich 1 gefunden. Dieser Wert kann durch Verbrennung von Kohlenhydraten in der Zelle zustande kommen, deren allgemeine physiologische Bedeutung schon durch die Menge ihres Vorkommens erhellt. Bei Zugrundelegung eines Hexosemoleküls ergibt sich dann folgende summarische Formulierung des Vorganges:



Man hat diesem Vorgange in Pflanzenzellen die Bezeichnung „Atmung“ zugelegt.

BETHE (1926) macht darauf aufmerksam, daß dieser von A. L. LAVOISIER auf die chemischen Vorgänge übertragene Ausdruck besser in seiner ursprünglichen Bedeutung für den Gasaustausch beim Tiere unter mechanischer Mitwirkung seines Organismus vorbehalten geblieben wäre. Manche Autoren schränken daher den Sinn des Wortes Atmung auf die chemischen Vorgänge durch die Bezeichnung Sauerstoffatmung (CZAPEK [2], Bd. 1, KOSTYTSCHEW [2], [3]) oder chemische Atmung ein. JOST (1904) setzt damit den Ausdruck „Dis-similation“ gleich, der, wenn man ihn in einem dem Ausdruck Assimilation entgegengesetzten Sinne gebraucht, wohl am wenigsten zu Mißverständnissen Anlaß geben kann. Die Bezeichnung Atmung nur für die Dissimilation der „typischen höheren“ Pflanzen (BENECKE 1924, S. 325) zu gebrauchen, liegt wohl kein besonderer Grund vor. Es kann das vielmehr meines Erachtens zu Verwirrungen Anlaß geben. BORESCH ([3], S. 339) spricht gelegentlich von Kohlenstoffveratmung.

W. PFEFFER (7) und A. NATHANSON (1910) verstehen unter Atmung den Ablauf von Stoffwechselfvorgängen, die auf Gewinnung der Betriebsenergie eingestellt sind. In diesem allgemeinen Sinne wird auch im folgenden von Atmung gesprochen werden.

Die Tatsache, daß mit Glykose Pflanzenzellen fast beliebig lange in Gewebekulturen am Leben gehalten werden können, ferner noch zu betrachtende Ergebnisse neuerer Untersuchungen machen es aber wahrscheinlich, daß auch in den Fällen, wo Eiweiß, Nucleoproteide, Fett usw. als Betriebsstoffe benutzt werden, nach entsprechender Aufspaltung Zucker aus ihnen gebildet wird, der dann erst dem Abbau nach der obigen Gleichung anheimfällt. Trotzdem wird in diesen Fällen  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  von 1 abweichen, je nachdem, ob die Substanz O-reicher oder O-ärmer als Kohlenhydrat ist, da entweder  $\text{O}_2$  in höherem Maße aufgenommen oder abgegeben werden muß, um die Reduktionsstufe der Kohlenhydrate herzustellen. (Näheres bei BENECKE-JOST Bd. 1, S. 332ff.; S. KOSTYTSCHEW [3], S. 457ff.)

Abweichungen des respiratorischen Quotienten von 1 müssen sich ebenfalls dann ergeben, wenn der Ablauf der chemischen Prozesse der Atmung nicht zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  führt, sondern zum Teil organische Säuren liefert. Entstehen ausschließlich solche Säuren, so wird  $\text{CO}_2/\text{O}_2 = 0$ . Derartige Abweichungen sind bei Fettpflanzen bekanntgeworden, ihre Ursachen aber sind noch nicht vollkommen geklärt (vgl. später S. 378f.).

Die Intensität des Betriebsstoffwechsels hängt natürlich mehr oder weniger von den Leistungen der Zelle ab. Sie ist strenggenommen weder auf das Frischgewicht der Zelle, noch auf deren Trockengewicht, sondern vielmehr auf das Plasma zu beziehen. Das ist praktisch undurchführbar. Die PALLADINSCHEN Versuche (1896, 1899, 1904), sie auf das mit Magensaft unverdauliche Plasma zu beziehen, dessen Stickstoffgehalt als relatives Maß benutzt wird, kommen dem Ideal wohl am nächsten. Für Untersuchungen an ein und demselben Material reicht das Frisch- oder Trockengewicht im allgemeinen aus.

Die Intensität der Atmungsvorgänge nur durch die  $\text{CO}_2$ -Abgabe zu bestimmen, ist dann immer unzureichend, wenn  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  von 1 abweicht. Man wird also die Abgabe von  $\text{CO}_2$  und die Aufnahme von  $\text{O}_2$  gleichzeitig zu bestimmen haben oder sich von der Volumkonstanz eines abgeschlossenen Gasraumes während des Atmungsprozesses überzeugen müssen. Die Bestimmung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  kann durch makro- oder mikrochemische Methoden in zahlreichen Varianten geschehen, betreffs derer auf die Literaturangaben bei E. ABDERHALDEN, S. KOSTYTSCHEW (2) und H. ULLRICH und W. RUHLAND verwiesen werden muß. Die Bestimmung des beim Atmungsvorgange gebildeten Wassers stößt auf erhebliche technische Schwierigkeiten, und es fehlen auch darüber zusammenfassende Darstellungen (vgl. S. KOSTYTSCHEW [3], K. BORESCH [3]).

Energieverlust von Weizenkeimlingen (nach L. C. DOYER).

Keimungsdauer	In Cal. pro kg/Stde bei 25° C, berechnet mittels	
	der Menge ausgeatmeter $\text{CO}_2$	der gemessenen Wärmeentwicklung
2. Tag	2135	363
3. „	3802	540
4. „	6277	2938
5. „	6886	3216
6. „	8837	4341

Über die Ausnutzung der Energie aus dem Atmungsvorgange zu Wachstum und Stoffaufbau ist wenig bekannt. Zweifellos wird nach L. C. DOYER (1, 2) zu Zeiten lebhafter Wachstums- und Formungsperioden ein großer Teil der Energie im vitalen Getriebe als potentielle Energie verankert und deshalb nicht als Wärme abgegeben.

Wenn G. BONNIER (1893) gelegentlich eine größere Wärmeabgabe in Calorien

maß, als sie sich aus Berechnungen auf Grund der Zuckerveratmung ergab, ist das nicht verwunderlich, einmal, weil die Rechnungsweise sehr fehlerhaft ist, dann auch, weil gelegentlich andere Energiequellen als die Atmung koinzidieren können (Quellung, osmotische Erscheinungen usw.).

Außer Wärme- kann von den Zellen auch Lichtenergie sowie elektrische Energie nach außen treten. Diese Erscheinungen besitzen für die Pflanzenernährung geringe Bedeutung. Es sei deshalb auf die diesbezüglichen Zusammenfassungen durch H. MOLISCH (3) und STERN (1924) verwiesen. Über eine Verknüpfung von Atmungsintensität und mechanischer Leistung ist ebenfalls wenig bekannt. Eine Untersuchung des Ruhe- und Bewegungsstoffwechsels, wie sie beim Tier vorgenommen werden kann, ist an pflanzlichen Zellen nicht durchführbar. Die rein mechanischen Leistungen pflanzlicher Zellen lassen sich mit denen der Tierzellen nur dann vergleichen, wenn in beiden Fällen Bewegungen ausgeführt werden, wie das durch niedrigere Pflanzen, die Gameten, und durch die Plasmaströmung in den Zellen höherer Pflanzen geschieht. Entsprechende Untersuchungen stehen noch aus. Wie groß die Energiemenge ist, die das Plasma ausschließlich zur Erhaltung seines dynamischen Gleichgewichts benötigt, läßt sich noch nicht angeben, daher auch nicht, ob sich diese mit zunehmendem Alter einer Zelle etwa ändert. Nach den oben entwickelten Anschauungen über das Plasma sind wohl Differenzen infolge der mit dem zunehmenden Alter auftretenden Änderungen der physikalisch-chemischen Konstanten und der Zusammensetzung zu erwarten.

Die *Temperatur* muß, rein physikalisch-chemisch betrachtet, einen Einfluß auf die Atmungsintensität im Sinne des VANT' HOFFSchen Gesetzes haben, solange das Substrat sich nicht ändert. In der Tat konnte KUYPER feststellen, daß im Bereiche von 0° bis etwa 20° C bei höheren Pflanzen diese Beziehung besteht. Der Temperaturfaktor für 10° beträgt etwa 2 bis 3, nach KURT NOACK (2) bei thermophilen Pilzen nur 1,8. Offenbar beginnen aber mit längerer Einwirkung anderer Temperaturen die Änderungen im Plasma sich so auszuwirken, daß keinesfalls der J. H. VANT' HOFFSche Faktor für ein Objekt konstant ist. Besonders auffällig tritt diese Erscheinung bei höheren Temperaturen zutage, wo nach längerer Einwirkung die Atmungsintensität mehr und mehr sinkt. Der Versuch BLACKMANS (1905) und KUYPERS (1914), nachzuweisen, daß die Temperatur einerseits einen fördernden, andererseits einen hemmenden Einfluß ausübt, umfaßt also nur einen Teil der tatsächlichen Erscheinungen. Optimum bzw. Maximum der Temperaturwirkung lassen sich vielmehr nur Abhängigkeit von der Zeit, d. h. von der Vorgeschichte des Materials, angeben und sind somit nicht konstant. Nach K. PURIEWITSCH (1) nähert sich  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  mit steigender Temperatur mehr und mehr dem Werte 1, und die Wärmeabgabe beim Atmungsprozesse nimmt nach L. C. DOYER ab.

Für die Intensität der Atmung ist ferner der Gehalt der Pflanzenzellen an Wasser von entscheidender Bedeutung. Bei völliger Trockenheit, so in trockenen Pflanzensamen (JAUERKA 1912), Flechten mit ihren Algen- und Pilzzellen (JUMELLE, BASTIT), Moosen (dieselben, JÖNSSON, PLANTEFOL 1927) ist die Atmung vollkommen unterbunden. Sie setzt mit der Aufnahme einer gewissen Wassermenge ein. Nach KREUSSLER (1, 2) und AUBERT ist sie auch in Blättern von dem Wassergehalt abhängig. Erst von einem sehr reichlichen Wassergehalte an bleibt sie weitgehend konstant. Osmotischer Wasserentzug hemmt entsprechend die Atmung zunächst nur schwach (H. WALTER [1]).

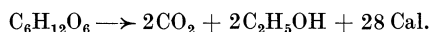
Der Einfluß von Elektrolyten auf die Atmungsvorgänge ähnelt in gewisser Hinsicht dem auf die Permeabilität. Es gibt einen ausgesprochenen Ionenantagonismus, während die Lösungen nur eines Salzes die Atmungsvorgänge schädigen. In ausbalancierten Lösungen bleiben solche Erscheinungen aus, so daß es naheliegt, Ursachen dafür in den Veränderungen des kolloidalen Zustandes des Protoplasmas zu suchen (vgl. W. ZALESKI und REINHARD, F. G. GUSTAFSON, M. M. BROOKS [2], CH. I. LYON, C. HOFFMANN).

Andere Stoffe können spezifisch wirken, indem sie die Atmung „stimulieren“, beispielsweise Phosphate und die Salze gewisser Metalle, dann in niedriger Konzentration Narkotica usw. (JAKOBI, ZALESKI). Für CO und HCN haben sich auch bei kurzer und schwacher Einwirkung nur Hemmungen der  $\text{CO}_2$ -Abgabe ergeben (O. WARBURG [4], SCHRÖDER [3]), die nach Entfernung der Gifte verschwinden. Die  $\text{O}_2$ -Aufnahme kann dabei stark vermindert fort dauern.

Besondere Beachtung verdient der Einfluß der Nährstoffe, die sich in bekannter Form bei niederen pflanzlichen Organismen darbieten lassen. Dabei ist von der wasserentziehenden Wirkung konzentrierter Lösungen abzusehen, die oben erwähnt wurden. Jede organische Substanz kann von der Zelle mit verschiedenem Nutzeffekt für Stoffaufbau und Wachstum veratmet werden, wenn die erforderlichen Aschenstoffe stets in gleicher Weise zugegen sind. Der Quotient  $\frac{\text{gebildete organische Substanz}}{\text{verbrauchte organische Substanz}}$  wird als *ökonomischer Koeffizient* bezeichnet (W. PFEFFER [5], H. KUNSTMANN). Mit zunehmendem Alter sinkt der ökonomische Koeffizient, bis er zuletzt 0 erreicht. Der *ökonomische Effekt*:  $\frac{\text{gebildete organische Substanz}}{\text{verwandelte organische Substanz}} \times \text{Zeit}$  dagegen berücksichtigt die Zeit, in der

der Organismus das gebotene Material ausnutzt. Er ist also durch die Geschwindigkeit der Trockensubstanzbildung gekennzeichnet. (FLIEG 1922.) Dem wechselnden Caloriengehalt der Nährstoffe wird dabei noch nicht Rechnung getragen, ebensowenig der Menge des produzierten  $\text{CO}_2$  und aufgenommenen  $\text{O}_2$  (vgl. dazu H. KUNSTMANN, WATERMANN, S. 427, SAMENLINNA). Die energetische Ausnutzung eines Stoffes im Atmungsprozesse soll nach ONO (zitiert nach BENECKE-JOST Bd. 1, S. 325) eine bessere sein, wenn Zinksulfat in ganz geringen Mengen zugegen ist. In solchen Erscheinungen liegen noch interessante Zusammenhänge der Energieausnutzung im Stoffaufbau verborgen.

Der gesamte Verlauf der Atmung wird wesentlich verändert durch die Variation der Sauerstoffkonzentration: In reinem Sauerstoff von 1 Atm. Druck steigt die Intensität krankhaft, so daß die Pflanzen zugrunde gehen. Mit sinkendem  $\text{O}_2$ -Gehalt im Vergleich zu dem der Luft bleibt zunächst der normale Ablauf weitgehend ungestört. Erst bei einer Verminderung auf 1—2% nimmt die Intensität der  $\text{CO}_2$ -Abgabe meßbar ab und  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  vergrößert sich. Dann kann keine restlose Verbrennung mehr stattfinden. Somit muß die weiterhin abgegebene Kohlensäure unter Zerspaltung organischen Materials entstehen. Möglicherweise können dann Zwischenprodukte des intermediären Atmungsstoffwechsels nicht normal weiterverarbeitet werden. Sie selbst, oder eher noch sekundäre Produkte aus ihnen, können sich daher anhäufen. Besonders hat man Äthylalkohol dabei aufgefunden. Wahrscheinlich ist es unter anderem eine Folge seiner Schädlichkeit für das Plasma, daß bei so niedriger  $\text{O}_2$ -Konzentration die  $\text{CO}_2$ -Produktion rasch abnimmt. E. PFLÜGER hat der Erscheinung der  $\text{CO}_2$ -Abgabe ohne entsprechende  $\text{O}_2$ -Aufnahme die Bezeichnung: intramolekulare Atmung beigelegt, weil man rein formell die Bildung von  $\text{CO}_2$  und Alkohol durch intramolekulare Verschiebung der O-Atome im Zuckermolekül unter Aufspaltung desselben beschreiben kann:



Die Bildung von Äthylalkohol bei der sog. intramolekularen Atmung kann aber bei Darbietung der verschiedensten Nährstoffe beobachtet werden. Allerdings ist der Quotient  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  dann nicht mehr 1, wie im Falle der Kohlenhydratverarbeitung (S. KOSTYTSCHEW [2]). Die Tatsache aber, daß außer bei Peptonveratung häufig Alkohol entsteht, spricht dafür, daß die intramolekulare Atmung in allen diesen Fällen insofern denselben Verlauf nimmt, als aus den verschiedenen Substanzen zunächst die gleichen Primärprodukte des Abbaus wie bei der normalen Atmung, nämlich Zucker, gebildet werden. (Zur Geschichte dieser Anschauungen vgl. S. KOSTYTSCHEW [2].)

Da also unter Mangel an Sauerstoff bei der Atmung Alkohol gebildet wird, da fernerhin festgestellt ist, daß angegorene Zuckerlösungen die normale Atmung kräftig stimulieren (S. KOSTYTSCHEW [1]), muß man zunächst allgemein zwischen der Atmung und den Gärungsvorgängen Zusammenhänge vermuten.

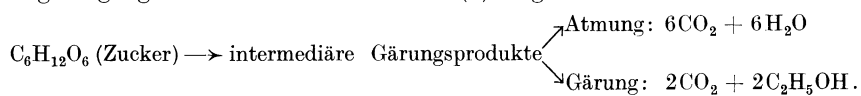
Unter *echten Gärungen* versteht man Stoffwechselforgänge, die in Abwesenheit freien Sauerstoffs Energie liefern können. Als solche sind durch die Untersuchungen PASTEURS die alkoholische Gärung, die Milchsäure- und die Buttersäuregärung erstmalig genannt worden. Immer wird bei ihrem Ablauf der Zucker zerlegt, und zwar so, daß nur ein sehr kleiner Teil der ihm eigenen potentiellen Energie in freie übergeht, die dann der Organismus für seine Lebensprozesse ausnutzt. Hierin liegt der Grund, weshalb die Gärungsorganismen so verhältnismäßig große Materialmengen umsetzen müssen, um ihren Energiebedarf zu decken.

Die durch Hefen und gewisse Pilze (Mucoraceen) vollzogene alkoholische Gärung ist ihrem Wesen nach am eingehendsten untersucht worden. Sie kann

in vitro durch das erstmalig von BUCHNER (vgl. E. u. H. BUCHNER u. M. HAHN) isolierte Ferment (oder besser Fermentsystem) Zymase vor sich gehen, das man durch Zerreiben und Extraktion von Hefe erhält. Es zeigt sich, daß die Organismen der alkoholischen Gärung alle auch atmen, sobald Sauerstoff zur Verfügung steht, und daß in allen Fällen dieselbe Sauerstoffmenge den Gärungsumsatz um denselben Betrag herabsetzt (O. MEYERHOF [1]). Die den wilden Hefen (Torulaarten) näherstehenden obergärigen Kulturhefen sind auch in Zuckerlösungen viel stärker auf Sauerstoffatmung eingestellt als die untergärigen Kulturhefen, welche auf hohen Gärungsumsatz und geringe Atmungsintensität auch bei reichlicher O<sub>2</sub>-Anwesenheit gezüchtet sind. Man kann durch eine Vergiftung mit HCN den Atmungsstoffwechsel von Torula und obergärigen (Preß-) Hefen hemmen und dadurch ihren Stoffwechsel dem der Kulturhefen bei O<sub>2</sub>-Gegenwart angleichen (O. MEYERHOF [1]).

Die Sauerstoffatmung greift nach diesen Vorstellungen in den Gärungsvorgang so ein, daß ein kleiner Teil der gebildeten Vor- oder Zwischenprodukte unter vollkommener Oxydation die Energie liefert, mit deren Hilfe ein größerer Teil von jenen zu Zucker zurückverwandelt (resynthetisiert) werden kann, so daß eine Materialvergeudung ausbleibt. Durch FÜRTH und Mitarbeiter ist bei Hefen, durch S. KOSTYTSCHEW bei Pilzen eine Zuckerbildung aus verschiedenen organischen Substanzen nachgewiesen worden. Die von C. NEUBERG aufgefundenen Intermediärprodukte der Gärungsvorgänge erhöhen die Atmungsgröße der wilden und der Preßhefen genau wie Zucker. Aber auch auf die Atmungsvorgänge in den Zellen höherer Pflanzen wirken sie fördernd, und sogar für den Stoffwechsel tierischer Zellen sind entsprechende Resynthesen bekannt. Damit wird es überaus wahrscheinlich, daß ein derartiger Kreisprozeß allgemein allen Oxybionten zukommt. Die erste Hälfte des Kreisprozesses führt vom Kohlenhydrat zu einem intermediären Stoffwechselprodukt, meist einem Dreikohlenstoffkörper, die zweite Hälfte unter vollständiger Oxydation eines Bruchteils des gebildeten Zwischenprodukts zurück zu Kohlenhydrat. Für Zellen höherer Pflanzen ist das Verhältnis  $\frac{\text{Kohlenhydrat gespalten}}{\text{Kohlenhydrat oxydiert}}$  (der sog. MEYERHOF-Quotient) neuerdings von GENEVOIS (3) erfaßt worden. Er wird mit zunehmendem Alter der Zellen kleiner. Schon seit langem war der Quotient:  $\frac{I \text{ (intramolekulare Atmung)}}{N \text{ (normale Sauerstoffatmung)}} = \frac{\text{anaerob abgeschiedene CO}_2}{\text{aerob abgeschiedene CO}_2}$  als Charakteristikum des Verhältnisses von Gärungs- zu Atmungsumsatz benutzt worden. Nach den Ausführungen C. OPPENHEIMERS (S. 594) setzt jeder Wert dafür, der größer als  $\frac{1}{3}$  gefunden wird, notwendigerweise eine Resynthese im Sinne MEYERHOF'S voraus. Werte von  $\frac{1}{3}$ —1 sind aber häufig (neben niedrigeren Werten bis 0,2) gefunden worden (z. B. WILSON 1882). Auf alle Fälle besteht in energetischer Beziehung eine Wechselwirkung zwischen Atmungs- und Gärungsvorgängen derart, daß erhöhte Atmung verminderte Gärungsintensität bedingt (PASTEURSche Reaktion), und daß umgekehrt ein gesteigerter Gärungsumsatz die oxydativen Atmungsvorgänge herabsetzt (umgekehrte PASTEURSche Reaktion).

Für die Zusammenhänge in chemischer Beziehung zwischen Atmungs- und Gärungsvorgängen stellt S. KOSTYTSCHEW (3) folgendes Schema auf:



Dabei nimmt er an (vgl. auch W. PFEFFER 1899), daß der erste Teil des Atmungsvorganges mit einem Teilprozeß der Gärungen übereinstimmt, und daß



nur das Ausbleiben einer oxydativen Zertrümmerung der intermediären Produkte die Gärungen vom Atmungs geschehen unterscheidet.

Daß aber daneben zumindest ein von den Gärungen in chemischer Beziehung unabhängiger Atmungsablauf besteht, der möglicherweise die Hexosen direkt oxydativ abbaut, erscheint jedoch nach den Untersuchungen WARBURGS und seiner Mitarbeiter (1930) nunmehr durchaus möglich.

#### b) Chemismus der Atmungs- und Gärungsvorgänge

(vgl. Zusammenfassungen bei H. R. OPPENHEIMER, H. LIPSCHITZ, ISAAK, K. WETZEL [1]).

##### *α) Die Bildung der intermediären Atmungs- und Gärungsprodukte aus Zuckern.*

Als spaltbare Zucker können sowohl die direkten Abbauprodukte von Polysacchariden (Stärke, Glykogen und in besonderen Fällen Cellulose) als auch andere Hexosen benutzt werden, nachdem sie aktiviert sind. Die Laevulose steht wohl der aktivierten Hexose am nächsten, die vielleicht durch Veränderung der O-Brücke zustande kommt<sup>1</sup>. d-Glykose ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Dextrose) bedarf erst einer stärkeren Umformung durch einen Aktivator, eine „Isomerase“, ebenso die gärfähige d-Mannose. Andere Hexosen als die genannten „Zymo hexosen“ sind gewöhnlich nicht angreifbar, wohl aber in speziellen Fällen die Disaccharide Maltose und Lactose durch echte Hefen und die d-Galactose, allerdings erst nach entsprechender Gewöhnung (HARDEN), infolge Bildung eines spezifischen Fermentes Galaktozymase (R. WILLSTÄTTER und SÖHNGEN).

Die aktivierbare am-Hexose reagiert infolge Katalyse des Systems „Phosphatase + Cozymase“ mit Phosphorsäure unter Bildung von Hexosemonophosphorsäure. Davon lagern sich zwei Moleküle unter Mitwirkung einer Mutase in sehr labile Hexosediphosphorsäure um und es wird ein Molekül gärfähiger Hexose frei, das seinerseits wieder in den Zyklus des Abbaus zum Dreikohlenstoffkörper einbezogen wird. Eine leicht spaltbare Form des Hexosephosphorsäureesters aber wird im Momente ihres Zerfalls durch das Mutase + Cozymasesystem in einen sehr labilen Dreikohlenstoffkörper gespalten. Als solcher gilt heute vielleicht ein labiles Hydrat des Methylglyoxals, gelegentlich auch ein solches des Glycerinaldehyds (nach KOSYTSCHEW und JEGEROVA aber unwahrscheinlich) oder auch Dioxyaceton (LEBEDEW), häufiger noch Brenztraubensäure. Genauer ist darüber jedoch nicht bekannt.

Hier trennen sich nach der Auffassung vieler Forscher gewisse Atmungsabläufe von den Prozessen verschiedener Gärungen.

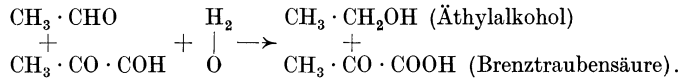
##### *β) Die echten Gärungsvorgänge.*

Je nach der Intensität der Wirkung verschiedener Fermentgarnituren ergeben sich aus dem intermediären Dreikohlenstoffkörper die verschiedenen Gärungsabläufe. Für diese ist charakteristisch, daß gleichzeitig ein Molekül organischer Substanz oxydiert und dementsprechend ein anderes reduziert wird (Oxydoreduktion oder Dismutation). Sie liefern meist eine sehr geringe Energieausbeute. Daher müssen alle Gärungsorganismen beträchtliche Stoffmengen umsetzen, um ihren Energiebedarf zu decken. Beginnt der Gärungsablauf mit der Brenztraubensäure, so wird diese durch Carboxylase unter Bildung von CO<sub>2</sub> zerspalten nach der Gleichung: CH<sub>3</sub> · CO · COOH → CH<sub>3</sub> · CHO + CO<sub>2</sub>, wobei Acetaldehyd entsteht. Dieser spielt bei den Gärungen wahrscheinlich oft eine Rolle als Zwischenprodukt.

<sup>1</sup> Die bekannten Hexosen haben Amylenoxydbindung, die aktivierte vielleicht Butylenoxydbindung (vgl. H. R. OPPENHEIMER S. 531).

1. Die *alkoholische Gärung* und ihre wichtigsten Modifikationen.

a) 1. Vergärungsform (C. NEUBERG). Derart gebildeter Acetaldehyd (oder auch solcher anderer Herkunft) kann nach NEUBERG mit Methylglyoxal in einer gemischten Cannizzarreaktion umgesetzt werden:



Die Brenztraubensäure wird wie oben wieder in den Prozeß einbezogen. Das Verhältnis  $\text{CO}_2/\text{Alkohol}$  ist also 1 : Typische alkoholische Gärung, wie sie durch Hefen vollzogen wird.

b) 2. Vergärungsform (NEUBERG). Dementsprechend kann aber an zwei Molekülen Methylglyoxal eine Cannizzarreaktion dann vor sich gehen, wenn aller Acetaldehyd durch ein geeignetes Bisulfit in esterartiger Bindung festgelegt wird: Dann entsteht theoretisch aus einem Molekül Zucker ein Molekül Glycerin, Acetaldehyd und  $\text{CO}_2$ . Dieser Prozeß wird zur Glyceringewinnung technisch ausgewertet.

c) 3. Vergärungsform (NEUBERG). Läßt man den Acetaldehyd in Freiheit, ändert aber die Reaktion im Gärgut nach der leicht alkalischen Seite, so entsteht aus einem Molekül Zucker neben einem Molekül Glycerin und  $\text{CO}_2$  noch je  $1/2$  Molekül Äthylalkohol und Essigsäure durch Dismutation von  $2 \times 1/2$  Molekül des intermediär gebildeten Acetaldehyds. Beachtet man die neueren Ergebnisse WIELANDS (1928), so muß man vielleicht zu einer anderen Formulierung kommen, die Dehydrierungsvorgänge an Stelle der Dismutation zuläßt.

2. Die *Milchsäurebildung* kann dadurch hervorgerufen werden, daß entweder *d*-Glycerinaldehyd direkt (?) oder ein Hydrat des Methylglyoxals (?) dehydriert wird (innerer Cannizzaro NEUBERGS), oder wahrscheinlicher dadurch, daß zunächst Brenztraubensäure (KOSTYTSCHEW 1928) gebildet, aber nicht sofort weiterzerlegt wird und dadurch infolge der Anwesenheit aktiven Wasserstoffs zu Milchsäure reduziert werden kann (vgl. auch NEUBERG und GORR [1 und 2]). Die summarische Gleichung der typischen Milchsäuregärung ist somit:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ . Der Vorgang wird durch verschiedene Bakterien vollzogen. Nach S. KOSTYTSCHEW und AFANASIEWA wird von den Arten, die ausschließlich Milchsäure bilden, kein  $\text{O}_2$  aufgenommen. Milchsäure in Zellen höherer Pflanzen ist in größerer Menge durch J. STOKLASA, FRANZEN, E. CRASEMANN, H. ULLRICH (1) und G. KLEIN u. K. PIRSCHLE nur bei Anoxybiose gefunden worden. Vielleicht kommt es hier auf dem gleichen Wege zu ihrer Bildung. KLAR und C. B. VAN KAMPEN haben die „erforderliche“ Ketonaldehymutase aber sehr allgemein verbreitet gefunden.

3. *Buttersäuregärung*. Für den Fall, daß der durch Dehydrierung eines Methylglyoxalhydrats aktivierte Wasserstoff frei wird und entweicht, kann die Brenztraubensäure nicht wie unter 2 zur Milchsäure reduziert werden. Die Carboxylase spaltet dann aus ihr  $\text{CO}_2$ , ab und der gebildete Acetaldehyd wird möglicherweise durch Aldolkondensation zur Buttersäurebildung benutzt werden können. Die theoretischen Mengen nach der Gleichung:



wurden aber mit Hilfe der bisher isolierten Bakterien niemals erhalten, weil eine Anzahl von Nebenprodukten entsteht. Die Erreger sind meist anaerob. Einige besorgen auch Cellulosespaltung.

Der bei gewissen Gärungen zweifellos auftretende aktive Wasserstoff setzt manche dieser Organismen instand, eine Reihe von Körpern zu reduzieren. Von ihnen verdient die im Schlamm häufige Reduktion von Sulfaten zu Schwefel-

wasserstoff und im Boden die von Nitraten über Nitrite zu Ammoniak erwähnt zu werden. Aus Nitrat kann aber auch freier Stickstoff gebildet werden: Denitrifikation (vgl. zu alledem außer den Darstellungen von KOSTYTSCHEW, BENECKE, LIESKE u. auch LÖHNIS). Oft tritt daneben Stickoxydul auf. Besondere Enzyme dürften in den meisten Fällen als Katalysatoren mitwirken.

### *γ) Oxydative Atmungsvorgänge.*

Jede Oxydation besteht entweder in einer Anlagerung von Sauerstoff an ein Molekül oder in einer entsprechenden Abgabe von Wasserstoff. Im ersteren Falle ist entweder der molekulare Sauerstoff oder auch irgendwie gebundener Sauerstoff der Donator für O, der oxydierte Stoff ist der Akzeptor für O. Im zweiten Falle gilt entsprechend: Der H abgebende Körper ist Donator für H, der den Wasserstoff aufnehmende ist der Akzeptor für H. Stets verläuft ein solcher biologischer Oxydationsvorgang im Sinne des Entropiegesetzes: Die Lösung von H oder von O vom Donator erfordert weniger Aufwand an Energie als die Aufnahme von H oder O am Akzeptor liefert. Der Energieüberschuß steht dann dem Organismus zur Verfügung. In den Zellen muß also überall, wo Dehydrierung = Oxydation erfolgt, auch zwangsläufig Hydrierung = Reduktion vonstatten gehen. Reduktionen können nur vollzogen werden, wenn ganz allgemein der Donator für H ein geringeres Oxydations-Potential besitzt als der Akzeptor. Die maßgeblichen Reduktions-Oxydationspotentiale (Redoxpotentiale) sind erstmalig von CLARK in Hinblick auf biologische Vorgänge gemessen worden (vgl. L. MICHAELIS [1]).

Mittels dieser Vorstellungen kann man verstehen, daß das Eingreifen des molekularen Sauerstoffs in das Atmungs-geschehen im Extrem auf zweierlei Weise vor sich gehen kann: Aktivierter Wasserstoff eines Moleküls kann mit dem molekularen O<sub>2</sub> reagieren und dieser somit zum H-Akzeptor werden. Andererseits kann durch Aktivierung des molekularen, schwer reaktionsfähigen O<sub>2</sub> dieser mit Wasserstoff einer Substanz sich verbinden und so letztere selbst oxydieren; denn die große freie Energiemenge, die bei Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff auftritt, beruht, je nach der Auffassung, entweder auf der großen Hydrierungsenergie des Sauerstoffs oder auf der hohen Oxydationsenergie des Wasserstoffs. Molekularer Wasserstoff und Sauerstoff reagieren aber eben schon bei biologischen Temperaturen nur mit ganz geringer Geschwindigkeit, die im Falle des Gebundenseins einer Komponente noch wesentlich herabgesetzt sein kann, so daß dann im biologischen Geschehen eine Reaktionsbeschleunigung nur durch Erhöhung des Oxydations- bzw. Herabsetzung des Hydrierungspotentials erfolgen kann.

Die Auffassung aller biologischen Oxydationsvorgänge als Dehydrierungen ist von H. WIELAND (2) entwickelt worden auf Grund zahlreicher Prozesse in vitro, die tatsächlich nur in einer Wegnahme von H bestehen. WIELAND sieht also in der katalytischen Lockerung (Aktivierung) des H durch sog. Dehydrogenasen an geeigneten H-Donatoren den primären Vorgang des Oxydationsgeschehens, während der molekulare Sauerstoff rein passiv hydriert wird. Als Akzeptoren der letzten Stufe kommen dabei die Atmungspigmente (W. PALLADIN) in Frage, die vom Sauerstoff der Luft unter Bildung von H<sub>2</sub>O wieder dehydriert werden.

Im Gegensatz dazu hat O. WARBURG (4) die Anschauung entwickelt, daß der primäre Vorgang in einer Erhöhung des Oxydationspotentials des O<sub>2</sub> besteht. Das soll durch Katalyse an schwermetallführenden Oberflächen, insbesondere von organisch gebundenem Fe (Haeminkörper)<sup>1</sup> vollzogen werden, welches dabei

<sup>1</sup> Ein Haeminkörper ist auch KEILINS Cytochrom.

von der zweiwertigen in die dreiwertige Stufe übergeht. Autoxydabel an der Luft ist nur das Eisen (vgl. Abb. 16). Zweifellos lassen sich damit im Modellversuch eine ganze Reihe biologischer Oxydationstypen durchführen. Insbesondere ist die Verbrennung von Aminosäuren an Fe-haltiger Tierkohle zu  $\text{NH}_3$ , Acetaldehyd und  $\text{CO}_2$  beobachtet worden. Auch ist die Cyanlähmung oxydativer Prozesse in Zellen durch Komplexbildung der HCN mit dem Fe verständlich. Ähnlich können Peroxyde (M. TRAUBE, ENGLER-BACH) unter dem katalytischen Einfluß besonderer Peroxydasen manche Substanzen biologischer Herkunft nach dem obenerwähnten Schema oxydieren. Die Peroxydasen sind gegen HCN ebenso empfindlich wie das WARBURGSche Eisensystem.

Eine Oxydation gerade der wesentlichsten Zellstoffe, wie z. B. der Zucker (die Aminosäuren ausgenommen), war aber ohne Aktivierung des Wasserstoffs bis vor kurzem nicht bekannt<sup>1</sup>. Auch kommen weder Fe-Katalyse noch Peroxyde bei den Oxydoreduktionen, die die echten Gärungen charakterisieren, in Frage.

H. R. OPPENHEIMER (1926) hat daher u. a. mit der Auffassung, daß zum Vollzug der oxydativen Stufe des Atmungsvorganges sowohl Wasserstoffaktivierung als auch Sauerstoffaktivierung nötig sei, eine vermittelnde Stellung eingenommen.

H. WIELAND (mit BERTHO 1928) lehnen diesen Gedanken ganz entschieden ab, denn sie konnten speziell bei der Essigsäuregärung nachweisen, daß sie auch bei Anwesenheit von HCN vollzogen wird, also ohne jede Fe-Katalyse abläuft, und daß die von NEUBERG behauptete Dismutation von Acetaldehyd zu Alkohol und Essigsäure viel zu langsam vor sich geht, als daß die Essigbildung damit vollkommen erklärt werden könnte. Damit ist die große Bedeutung der Dehydrierungsvorgänge für die biologischen Oxydationen sichergestellt, während die Eisenkatalyse- und die Peroxydtheorien weitere Forschungen zur Kennzeichnung ihres Geltungsbereichs erfordern (vgl. dazu Fußnote 2).

Die Aufnahme molekularen Sauerstoffs im oxydativen Teilprozeß nach KOSTYTSCHIEWS Schema (S. 363 unten) der Atmungs- und Gärungsvorgänge kann man dann so auffassen, daß  $\text{O}_2$  als Akzeptor für H fungiert. Welcher aktivierte Wasserstoff dann aber an den Sauerstoff geht, ist bisher nicht ersichtlich. Wahrscheinlich führt ein derartiger oxydativer Teilprozeß der Atmung über Brenztraubensäurespaltung durch Carboxylase zu Acetaldehyd, der vielfach abgefangen wurde (vgl. G. KLEIN und K. PIRSCHLE usw.). Dieser geht vielleicht in Essigsäure über. Nun soll — rein hypothetisch — eine Synthese zu Bernsteinsäure unter Dehydrierung der Essigsäure erfolgen, dann Bildung von Fumarsäure, Äpfelsäure, Oxal-essigsäure, Acetaldehyd, womit ein neuer kleiner Kreislauf geschlossen wäre (vgl. H. R. OPPENHEIMER 1927).

#### δ) Die oxydativen Gärungen.

Wie aus den vorstehenden Betrachtungen hervorgeht, wird von den Zellen durch  $\text{O}_2$ -Aufnahme nicht immer eine vollkommene Oxydation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Bei Teiloxydationen aber wird dementsprechend auch nur ein kleiner Teil der potentiellen Energie des Betriebsstoffes ausgenutzt. Darauf sind

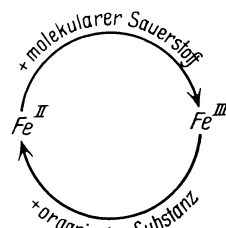
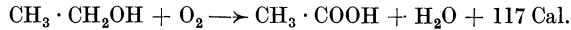


Abb. 16.

<sup>1</sup> Vgl. dazu die Bildung von Glykonsäure aus Zucker (D. MÜLLER 1929), die danach keinesfalls eine Schwermetallkatalyse sein kann, allerdings auch mit WIELANDS Theorie nicht in Einklang stehen soll, ferner die Arbeit WARBURGS und seiner Mitarbeiter (1930), wo eine direkte Glykoseoxydation durch Methämoglobin durchgeführt wurde, also komplex gebundenes Fe als Sauerstoffüberträger fungiert.

bakterielle Erreger gewisser „oxydativer Gärungen“ eingestellt, die im Gegensatz zu den echten Gärungserregern ihre Lebensprozesse nur in Gegenwart des freien Sauerstoffs durchführen. Sie haben — ähnlich wie die echten Gärungserreger — einen sehr großen Umsatz. Am bekanntesten ist der Vorgang der Essigsäurebildung, welcher von PASTEUR als bakterieller Lebensprozeß erkannt wurde. Die Erreger sind *Bacterium aceti*, *Pasteurianum*, *xylinum*, *Kützingianum* usw. Als Betriebsstoff dient Äthylalkohol, der zur Essigsäure oxydiert wird nach der Gleichung



Es gelingt nach C. NEUBERG (1925) und H. WIELAND, Acetaldehyd als Zwischenstufe abzufangen. Die Schlußfolgerungen aber, daß nämlich die Essigsäure durch Dismutation von 2 Moleküle Acetaldehyd entsteht, wobei 1 Molekül Essigsäure und 1 Molekül Alkohol gebildet würden, ist nach H. WIELAND (mit BERTHO) unzutreffend (vgl. S. 367). Vielmehr handelt es sich um einen Dehydrierungsvorgang. Für den Fall, daß der Alkohol vollkommen umgesetzt ist, wird von den Essigsäurebakterien die Essigsäure selbst oxydativ veratmet, d. h. zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  desorganisiert.

Die gleichen Bakterien vermögen sterisch geeignete höhere Alkohole zum entsprechenden Aldehyd (bzw. Keton) und zur Säure zu oxydieren. Durch OMELIANSKY sind ferner Mikroben bekannt, die Hexosen zu Glykonsäure oxydieren. Auch Schimmelpilze haben diese Fähigkeit (K. BERNHAUER, D. MÜLLER).

#### ε) *Biologische Oxydation anorganischer Substanzen.*

Während der Energiegehalt organischer Substanzen häufig in den Prozessen der Atmung und der Gärungen ausgenutzt wird, sind spezielle Bakterien auch zur Verwertung anorganischer Stoffe gelangt, die durch Oxydation Energie zu liefern vermögen. Sie werden als „Anorgoxydanten“ bezeichnet. Sie sind zum Teil in der Lage, unter Aufwand eines erheblichen Teiles der so gewonnenen Energie anorganischen C des  $\text{CO}_2$  zu reduzieren und als Bau- und Betriebsstoff herzustellen, zu „assimilieren“. Dadurch werden sie unabhängig von der Zufuhr organisch gebundenen Kohlenstoffs, also kohlenstoffautotroph im Gegensatz zu den bisher betrachteten Zellen, die man als kohlenstoffheterotroph bezeichnen muß.

*Oxydation zweiwertiger Eisen- und Mangansalze.* Durch Katalysieren der Sauerstoffanlagerung an zweiwertige Eisensalze, wie sie in der Natur gelöst vorkommen, sind nach WINOGRADSKYS Feststellungen gewisse Bakterien in der Lage, sich die zum Lebensvorgange nötige freie Energie zu verschaffen. Das zum meist gebildete Ferrihydroxyd lagern sie dann oft in einer Gallertscheide ab. *Leptothrix ochracea* z. B. kann sowohl organische Stoffe (MOLISCH 1910) als auch die Ferrosalzoxydation ausnutzen, ist also fakultativ autotroph. Andere Vertreter dieser physiologischen Gruppe sind nach LIESKE (1911, 1912, 1919) durch den Energiegewinn in der Lage, anorganisches Kohlendioxyd zu assimilieren. Sie sind also vollkommen C-autotroph.

*Nitrifikation.* Ammoniak wird als höchste Reduktionsstufe des Stickstoffs aus den N-haltigen organischen Substanzen durch biologischen Abbau frei. Es bildet für die nitrifizierenden Bakterien, die Nitrit- und Nitratbildner des Bodens und der Gewässer, den Energielieferanten. Durch elektive Kultur ist es WINOGRADSKY erstmalig gelungen, die betreffenden nitrifizierenden Bakterien zu isolieren. Sie sind gegen fast jede organische Substanzbeimengung äußerst empfindlich (S. WINOGRADSKY und W. OMELIANSKY, O. MEYERHOF [2]). O. MEYERHOF konnte für die Nitratbildner (aus Nitrit) zeigen, daß sie keine normale Atmung aufweisen, so daß ihr Energie-Stoffumsatz durch die Gleichung  $2\text{HNO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + 43,2 \text{ Cal.}$  bereits summarisch erfaßt ist. Infolge großen Umsatzes

wird von den nitrifizierenden Bakterien so viel Energie gewonnen, daß damit der anorganische Kohlenstoff des Kohlendioxyds der Atmosphäre in die reduzierte Form übergeführt werden kann, welche in den Bausteinen des Organismus auftritt. Allerdings muß der Nitratbildner Nitrobakter (nach O. MEYERHOF) etwa 135 Mol  $\text{NO}_2'$  oxydieren, um ein Mol C zu assimilieren, ein Verhältnis, das durchaus dem geringen Energiegewinn entspricht.

Der Nitritbildner dagegen, der  $\text{NH}_3$  nach der Gleichung



oxydiert, hat infolge des höheren Energiegewinnes bei diesem Vorgange nur 35 Mol zu verarbeiten, um ein Mol C von der  $\text{CO}_2$ -Stufe in körpereigene Substanz überzuführen. Nach KLEIN und SVOLBA sollen diese Organismen normal atmen, da sich Acetaldehyd in ihren Kulturen abfangen läßt. In der Natur sind beide Bakterien mit denen, die organischen N als  $\text{NH}_3$  frei machen, zu einer „Genossenschaft“ verbunden. Sie sind aber auch insofern aufeinander angewiesen, als die Nitratbildner die Produkte der Nitritbildner fortschaffen. (Näheres vgl. Abschnitt BORESCH, dieses Hb. I. Bd.)

*Oxydation von Methan und freiem Wasserstoff.* Die höchste Reduktionsstufe des Kohlenstoffs wird von Spezialisten ebenfalls als Energiequelle benutzt, insbesondere von *Bacterium methanicum* (SÖHNGEN 1906). Über den Mechanismus dieser Oxydation hat H. WIELAND (1) begründete Vorstellungen entwickelt.

Die beste Energieausbeute liefert natürlich freie Wasserstoff, wie er bei manchen Gärungen frei gemacht wird. Indem die sog. „Wasserstoffbakterien“ die Knallgasreaktion katalysieren (W. RUHLAND [3]), gewinnen sie so viel freie Energie, daß sie fakultativ in der Lage sind, bei Eisengegenwart  $\text{CO}_2$  zu reduzieren. Diese C-Assimilation ist gegen HCN sehr empfindlich. Die Wasserstoffbakterien besitzen aber stets auch eine normale Atmung (W. RUHLAND [3]).

*Schwefelwasserstoffoxydation.* Selbst der für die meisten Lebewesen recht giftige Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$ , der ebenfalls durch Fäulnis aus organischem Material gebildet wird, jedoch auch vulkanischen Ursprung haben kann, wird von Organismen verwertet. Wieder ist es S. WINOGRADSKY gelungen, nachzuweisen, daß gewisse Bakterien durch Oxydation dieses Gas als Energiequelle ausnutzen. (Neuere Literatur bei BAVENDAMM.) Die Reaktion mit  $\text{O}_2$  wird in zwei Stufen vollzogen, deren erste zu Schwefel führt, welcher sich im Innern der Organismen in Tröpfchenform anhäufen kann oder gelegentlich vielleicht im umgebenden Medium als Bisulfid gespeichert wird, und deren zweite erst in der Oxydation von S zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besteht. Der Energiegewinn ist beträchtlich und setzt auch diese Schwefelbakterien instand, anorganisches Kohlendioxyd zu reduzieren und zum Baustoffwechsel zu benutzen (KEIL, BAAS-BECKING).

Ein Teil der Schwefelbakterien ist rot gefärbt und enthält Bakteriopurpurin, -chlorin und -erythrin (vgl. H. MOLISCH [2]): schwefelhaltige Purpurbakterien. Man hat nun allgemein beobachtet, daß für ihr Wachstum Licht, insbesondere das von den Farbstoffen absorbierte (E. SCHNEIDER), besonders günstig ist. W. ENGELMANN (1) hat angenommen, daß die Energie solchen Lichts mit Hilfe des Farbstoffs von den Organismen zur Gewinnung organisch gebundenen C aus  $\text{CO}_2$  ausgenutzt wird. Dann müßte man diesen Vorgang im Gegensatz zu den bisher betrachteten  $\text{CO}_2$ -Reduktionen, die zum Aufbau organischer Substanz auf chemoenergetischem Wege führten, und die als Chemosynthesen bezeichnet werden können, bereits als Photosynthese bewerten. J. BUDER (1919) hält es für möglich, daß die Thiorhodaceen nur insoweit  $\text{O}_2$  durch  $\text{CO}_2$ -Spaltung mit Hilfe des Lichts gewinnen, als sie ihn zur Oxydation von  $\text{H}_2\text{S}$  benötigen. Doch ist darüber noch keine endgültige Entscheidung gefallen.

c) Die energetische Ausnutzung des Lichts bei der CO<sub>2</sub>-Assimilation.

Bisher wurden nur diejenigen Wege betrachtet, welche die Zellen einschlagen, um mit Hilfe *potentieller*, chemischer Energie ihre Lebensprozesse zu unterhalten. Es handelte sich dabei sowohl um autotrophe Zellen, welche sich ausschließlich von anorganischem Material ernähren, als auch um heterotrophe Zellen, die ihre Betriebsenergie aus organisch gebundenem Kohlenstoff oder entsprechenden N-Verbindungen von außen beziehen.

Im Gegensatz dazu haben die Blattgrün enthaltenden Zellen eine völlig andere Fähigkeit: Sie verwerten kinetische Energie, nämlich die Strahlungsenergie des Lichtes und verdienen somit den Namen „Photobionten“. Ob außer grünen Zellen auch noch die Purpurbakterien das Licht ausnutzen können, ist nicht sichergestellt (vgl. vorigen Abschnitt). Zum Unterschied seien die zuvor besprochenen Zellen, welche keine Lichtenergie ausnutzen, als Aphotobionten charakterisiert. (Die naheliegende Bezeichnung als „Chemobionten“ würde den Gegensatz zu den „Photobionten“ nicht genügend hervorheben, weil auch die Photobionten die Lichtenergie — wenigstens zum Teil — erst in potentielle chemische Energie überführen müssen, bevor sie von ihnen zur Unterhaltung der Lebensprozesse ausgenutzt werden kann.)

α) *Die inneren Bedingungen der Photosynthese.* Die energetische Lichtausnutzung ist an die Zerlegung des Kohlendioxyds gekoppelt, also an die Festlegung der kinetischen Energie des Lichtes in potentieller von C-Verbindungen. Summarisch kann man seit TH. DE SAUSSURES Feststellung (1804), daß nämlich gleichzeitig mit CO<sub>2</sub> auch Wasser assimiliert und O<sub>2</sub> in gleicher Menge abgegeben wird, den chemischen Vorgang etwa folgendermaßen formulieren:



Die CO<sub>2</sub>-Spaltung am Licht ist an die grünen Plastiden der autotrophen Zellen gebunden. W. ENGELMANN (2) konnte das mit Hilfe der sehr empfindlichen Bakterienmethode erstmalig nachweisen. Bringt man Bakterien, die auf Spuren freien Sauerstoffs durch lebhaftige Bewegungen reagieren und der Stelle höchsten Sauerstoffgehalts zueilen, zusammen mit geeigneten Zellen der Schraubenalge Spirogyra in ein luftdicht geschlossenes, mikroskopisches Präparat und beleuchtet, nachdem der freie Sauerstoff im Dunkeln durch die Atmung entfernt ist, lokal eine Stelle der Zelle, an der der bandförmige Chloroplast der Zellwand anliegt, so sammeln sich hier infolge O<sub>2</sub>-Abscheidung bei der Assimilation die Bakterien an. Wird dagegen eine ungefärbte Plasmapartie beleuchtet, so bleibt die Ansammlung aus. Nach Zerstören einer Zelle, etwa durch Zerquetschen, treten Bakterienansammlungen im beleuchteten Präparat auch nur an den grün gefärbten Plastiden auf (F. CZAPEK 1904 [2]). Die nicht grünen Chromatophoren mancher Gefäßpflanzen sind nach M. HENRICI und G. SENN zu jeglicher CO<sub>2</sub>-Zerlegung unfähig.

Durch Extraktion mit Alkohol kann man aus den grünen Zellen eine sog. Rohchlorophylllösung darstellen, die nach W. LUBIMENKO (zitiert nach SCHRÖDER) bereits veränderten Farbstoff enthält. An ihr lassen sich sowohl die chemische Natur als auch die physikalischen Eigenschaften des Blattgrüns ermitteln. Diese Lösung ist tiefgrün und fluoresciert blutrot.

Durch Ausschütteln mit Benzinbenzolgemisch geht ein grün gefärbter Anteil in dieses über, im Alkohol bleibt das gelbrote Gemisch der Carotinoide zurück (G. KRAUS 1872). Dieses besteht im wesentlichen aus einem gelben Farbkörper, dem Xanthophyll, und einem roten, dem Carotin. Beide kommen bereits in noch nicht ergrüntem Plastiden vor und haben nach R. WILLSTÄTTER und A. STOLL (3) direkt nichts mit der Assimilation am Licht zu tun (vgl. auch K. NOACK 1925).

Ihre Trennung, weitere Analyse und ihr Vorkommen ist neuerdings von KYLIN (1926/29) weiterverfolgt worden und L. ZECHMEISTER, L. CHOLNOKY und V. VRABÉLY konnten speziell vom Carotin auf dem Wege vorsichtiger Hydrierung eine aliphatische Struktur als die wahrscheinlichste hinstellen. Nach anfänglichen Schwankungen bleibt das Verhältnis der Mengen der grünen Farbkomponenten zu den gelben auffallend konstant. Nach der Ansicht mancher Forscher steht die Bildung der Carotinoide vielleicht in genetischem Zusammenhang mit der der Chlorophylle (vgl. Literatur bei T. GODNEW und S. K. KORGHENIEWSKY 1930).

In der benzin-benzolischen Lösung verbleiben die Chlorophylle a und b, die sich nur in der Oxydationsstufe ihres C-Gerüsts unterscheiden. Deren chemische Konstitution und physikalischen Eigenschaften haben R. WILLSTÄTTER und A. STOLL aufgeheilt<sup>1</sup>. Bezüglich der Bindung des Mg, das in ihnen enthalten ist, am Pyrrolkern, hat W. KÜSTER Formulierungsänderungen vorgeschlagen. Hier kann auf diese Fragen nicht näher eingegangen werden<sup>2</sup>.

Zur Chemie der Chlorophyllbildung hat neuerdings wieder K. NOACK mit W. KIESSLING Beiträge geliefert. Diese geht in den Plastiden höherer Pflanzen nur am Licht ( $\lambda < 680 \text{ m}\mu$  nach J. D. SAYRE) von genügender Intensität aus vorgebildetem Leukophyll (J. LIRO) bzw. Protochlorophyll vonstatten, während sie im Dunkeln, also in etiolierten Pflanzen, unterbleibt. Zellen niederer Pflanzen können zumeist Chlorophyll auch in völliger Dunkelheit, allerdings in geringerer Menge, bilden (Algen, Moose, Farne und sogar Coniferen [J. WIESNER 1886], ganz selten Angiospermen). Die Bildung der gelben Chloroplastenpigmente verläuft nach H. KYLIN im Dunkeln ungestört, während H. EULER und H. HELLSTRÖM (1929) in etiolierten Pflanzen keine meßbaren Mengen von Carotin feststellen konnten. Außerdem ist zur Chlorophyllbildung die Gegenwart von Fe erforderlich, da sonst Chlorose auftritt, die nach T. N. GODNEW auch durch das Mg-Salz der Pyrrolcarbonsäure und anderer Pyrrolverbindungen nicht verhindert werden kann, wie von anderer Seite vermutet wurde (ODDO, H. POLACCI und C. G. DEUBER). Fe ist nach B. MOORE im Chloroplastenstroma gespeichert und greift entweder irgendwie in Oxydationsvorgänge bei der Chlorophyllbildung ein oder sogar in den Assimilationsvorgang selbst (WURMSER [1], K. NOACK: Modellversuche [1]). K. BORESCH (1) konnte das Fe bei der Farbstoffbildung in Spaltalgen durch Cr und Mg weitgehend ersetzen. Reichliche K-Zufuhr scheint allgemein den Gehalt an Blattgrün und Carotinoiden zu steigern (K. MAIWALD, C. DEUBER). Hoher Gehalt an Zucker hemmt nach W. PALLADIN die Chlorophyllbildung, was SENN bestätigen konnte. Hohe Lichtintensität hebt die Hemmung wieder auf. Die Rolle, die A. JACOB dem K im Assimilationsvorgange zuschreiben will, nämlich eine Elektronenausstoßung im Sinne des HALLWACHS-Effekts, ist durch experimentelle Ergebnisse keineswegs belegt. In solcher Weise könnte nach theoretischen Erwägungen wohl nur der kurzwellige Teil des sichtbaren Spektrums sowie ultraviolette Licht wirken.

Jetzt, da man weiß, daß auch ohne Licht die Zerspaltung von CO<sub>2</sub> bei den Anorgoxydanten durchgeführt werden kann, wird man mit W. OSTWALD (1923) und F. WEIGERT (1923) anzunehmen geneigt sein, daß die Bedeutung des grünen Farbstoffes in einer Energieübertragung liegt, wenn man nicht beide Vorgänge als von Grund aus verschieden ansieht. Nach physikalisch-chemischen Erfahrungen können dabei nur solche Lichtstrahlen ausgenutzt werden, welche absorbiert werden. Wie wir früher sahen, ist jedoch die Absorption von Licht

<sup>1</sup> Auf deren kompliziertere, aber bessere Methodik als die angeführte kann hier nicht eingegangen werden.

<sup>2</sup> Der grüne Farbstoff gewisser Bakterien ist nach P. METZNER (1) auf Grund spektroskopischer Untersuchungen nicht mit den Chlorophyllen identisch.



durch Plasma sehr gering (S. 335), besonders im sichtbaren und ultraroten Teil des Spektrums. Das ultraviolette Licht, welches ja stärker absorbiert wird, gelangt nur in sehr beschränkter Menge von der Sonne auf die Erde. Jede zusätzliche Absorption im sichtbaren Spektrum und im Ultrarot erhöht daher die Möglichkeit, die Energie des Sonnenlichts auszuwerten. Derartige geeignete Lichtabsorbenzien müssen als Photosensibilisatoren oder -katalysatoren (WEIGERT 1923) bei Prozessen wirken, die sich sonst als photochemische Umsetzungen in nur eng begrenztem Spektralbezirk vollziehen.

Das Aussehen des Blattgrüns verrät bereits, daß im wesentlichen rotes Licht absorbiert wird. Sowohl Chlorophyll a als auch b absorbieren in alkoholischer Lösung maximal im Bereich der C-Linie des Spektrums, a mehr zwischen B und C, b etwas stärker nach D zu verschoben (s. Abb. 17). Daneben treten einige sehr schwache Absorptionsbanden im Gelb und Grün auf, während blaues Licht wieder sehr stark absorbiert wird. Im Ultraviolett konnten von E. LEWKOWITSCH noch zwei Absorptionsmaxima bei etwa 420 und 325  $\mu$  festgestellt werden.

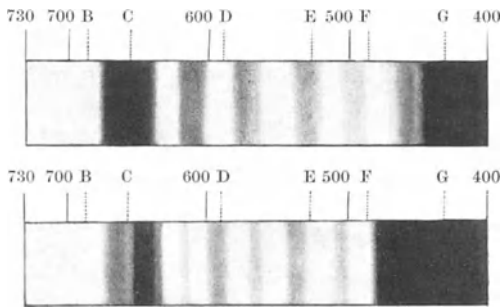


Abb. 17. Oben das Absorptionsspektrum von Chlorophyll a, unten das von Chlorophyll b. (Nach WILLSTÄTTER und STOLL aus KOSTYTSCHEW: Lehrbuch der Pflanzenphysiologie I.)

Im lebenden Plastiden stimmen die Absorptionsbanden damit etwa überein (J. WLODEK, P. LASAREFF), sind nur etwas nach Rot verschoben. Man hat daraus u. a. verschiedentlich Rückschlüsse auf die Art des Vorkommens des Chlorophylls gezogen. V. LUBIMENKO (1921) und K. NOACK (1) nehmen an, daß es mit dem Eiweiß der Plastiden eine Verbindung eingeht, die nach letzterem echt gelöst sein soll. WILLSTÄTTER und STOLL (2) (sowie WILLSTÄTTER 1922) halten es für wahrscheinlich, daß eine kolloide Lösung vorliegt, die aber nach K. STERN (1)

nicht fluoreszieren sollte. Da diese Erscheinung in den Plastiden aber doch zu beobachten ist, nimmt STERN eine molekulare Lösung in den Lipoiden der Plastiden an.

Ausschließlich das vom Chlorophyll absorbierte Licht kann photochemisch verwertet werden. Man hat den Quotienten „absorbierte Energie/geleistete chemische Arbeit“ als *Energieausbeute* bezeichnet. Sie muß nach den Deduktionen der Quantentheorie mit abnehmender Wellenlänge kleiner werden, wie O. WARBURG und E. NEGELEIN durch manometrische Messung des produzierten  $O_2$  auch gefunden haben. WURMSER (2) dagegen will im Grün, also im Bezirke schwächster Absorption, den höchsten Effekt gefunden haben, was wohl auf unvollkommener Erfassung der absorbierten Energie beruht. Die genannten Autoren stimmen aber bezüglich der Größe der Ausbeute von 50–70% der eingestrahlten Energiemenge überein. Die Photoreduktion des  $CO_2$  gehört somit zu den Vorgängen der besten Energieausnutzung überhaupt.

Bezüglich der Energieübertragung herrscht noch keinerlei Klarheit. Zweifellos ist die Assimilation keine einfache Photolyse der Kohlensäure (O. WARBURG). Es muß vielmehr nach quantenchemischen Überlegungen (O. WARBURG) ein Primärvorgang existieren, bei dem keineswegs schon  $O_2$  abgespalten wird, weder während noch nach der Belichtung. Eine Veränderung des Gehalts an Chlorophyll a und b und damit ihres Verhältnisses tritt nach R. WILLSTÄTTER nicht auf (R. WILLSTÄTTER und A. STOLL [2]). Nach WLODEK soll jedoch nachts der Gehalt an Chlorophyll a, tags der an b zunehmen. Eine direkte wechselseitige Beteiligung der beiden Chloro-

phyll ist aber auch für den Fall, daß sich dies bestätigt, unwahrscheinlich, denn sie sollte wenigstens unter extremen Versuchsbedingungen, wie sie WILLSTÄTTER und STOLL angewandt haben, zu Veränderungen des Farbstoffgehalts führen.

WEIGERT macht darauf aufmerksam, daß derartige Lichtabsorbenzien wie der Chlorophyllfarbstoff als Photosensibilisatoren oder -katalysatoren für Prozesse wirken müssen, die sich sonst als photochemische Umsetzungen in nur eng begrenztem Spektralgebiet vollziehen. Da chlorophyllfreie Plastiden keinesfalls CO<sub>2</sub> zu zerlegen vermögen, ist von BENECKE (1924) darauf hingewiesen worden, daß es sich bei der Chlorophyllmitwirkung nicht schlechthin um eine Sensibilisierung im obigen Sinne handeln kann; der Farbstoff muß vielmehr die Rolle eines Energieempfängers und -überträgers erfüllen.

Die photodynamische Wirkung, die das Chlorophyll wie alle fluoreszierenden Körper ausübt (K. NOACK [1, 4]) und die vermutlich auf die Bildung eines Peroxyds am Lichte zurückzuführen ist, bleibt nach WARBURG (1920) auch noch nach Lähmung der Assimilation durch HCN bestehen und greift nur nicht auf ein irgendwie mit der Kohlensäure sekundär gebildetes Produkt über. Dafür spricht auch, daß die photochemische Leistung eines Gramms Chlorophyll in einer Stunde (Assimilationszahl: R. WILLSTÄTTER und A. STOLL [3]) recht verschieden sein kann, hoch bei den chlorophyllarmen Zellen, gering bei den chlorophyllreichen. Im letzteren Falle überwiegt eben die Sensibilisatormenge, während die übrigen Bedingungen den Vorgang begrenzen. Nach V. LUBIMENKO und T. FORCHE ist z. B. in Zellen von Schattenblättern die Zahl der Chloroplasten geringer als in Lichtblättern, ihre Dimensionen sind aber dafür größer und der Chlorophyllgehalt höher.

Wahrscheinlich ist stets die Mitwirkung des Stromas der Plastiden erforderlich. Sie kann auf der kolloiddispersen Struktur beruhen, wie O. WARBURG (3) betont hat. Wasserentzug aus den Zellen auf osmotischem Wege, der wesentlich die Struktur beeinflußt, setzt die assimilatorische Leistung herab (H. WALTER [1]). Schon R. St. DASTUR hatte, allerdings rein hypothetisch, Beziehungen des Wassergehalts zur assimilatorischen Leistung erwogen. Nach Erwärmung der Zellen auf höhere Temperaturen wird die Assimilationsleistung ebenfalls vermindert (JAQUOT 1921), wobei (vgl. S. 336) besonders die Plastiden frühzeitig in ihrer Struktur verändert werden. Der weitgehende Zerfall der Plastiden von Coniferen im Winter verhindert aber die Assimilation nicht vollkommen. Immerhin zeigten in dieser Jahreszeit die Kiefern mit ihren stärker veränderten Chloroplastenstrukturen eine geringere Leistung als die Fichten (T. M. ZACHAROWA). Selbst das Licht ist in höheren Intensitäten schädlich, wahrscheinlich dadurch, daß es auch Strukturveränderungen des Plastidenstromas bewirken kann (vgl. C. MONTFORT und K. NEYDEL). Daß die Blockade der inneren Oberflächen der Plastiden durch Narkotica in ähnlichem Sinne wirkt, ist leicht verständlich. Alle diese anfangs reversiblen Störungen werden mit EWART als Inaktivierung der Chloroplasten zu bezeichnen sein.

Die notwendige Kohlensäure empfangen die Chloroplasten in gelöstem Zustande durch Diffusion. Ihre Aufnahme in die Zelle ist S. 351 gelegentlich der Besprechung der Prinzipien der Stoffaufnahme gestreift worden. Kohlendioxyd wird aber nach R. WILLSTÄTTER und A. STOLL (2) auch gespeichert, entweder durch Anlagerung an das Chlorophyll oder, wie SPOEHR und MACGEE annehmen, mit Hilfe der von SIEGFRIED (1905) entdeckten Carbaminosäurereaktion, wobei Kohlensäure an der Aminogruppe von Aminosäuren oder Eiweißkörpern als Carbonsäure festgehalten wird<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> SIEGFRIED (1905, S. 96) wirft sogar die Frage auf, ob nicht bei der Assimilation Carbonsäuren reduziert werden; sie ist jedoch in der Folge nicht wieder berührt worden.

β) *Einfluß äußerer Bedingungen auf die Assimilationsvorgänge in Zellen.* Die Konzentration des *Kohlendioxids* ist von erheblicher Bedeutung. Bei ausreichend hoher Beleuchtungsstärke und konstanter Temperatur ist anfangs die Assimilationsintensität, gemessen an der O<sub>2</sub>-Produktion, proportional der CO<sub>2</sub>-Konzentration (O. WARBURG [1]). Weitere Konzentrationszunahme bedingt immer kleiner werdenden Zuwachs der Geschwindigkeit, bis letztere schließlich von der Konzentration fast unabhängig wird (vgl. insbesondere O. WARBURG [1], aber auch U. KREUSLER [1, 2], PANTANELLI [1, 2], F. F. BLACKMAN, BLACKMAN und SMITH, R. HARDER [1] usw.<sup>1</sup>). Doch sind die von BLACKMAN erhaltenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationskurven für die Assimilationsgeschwindigkeit insofern von allen der übrigen Autoren verschieden, als der Kurvenast für geringere CO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit scharfem Knick in eine Parallele zur Abszisse übergeht. Erst P. BOYSEN-JENSEN und D. MÜLLER erhielten bei dem Lebermoos *Marchantia* wieder ähnliche Resultate, welche darauf zurückgeführt werden, daß in dicken Assimilationssystemen, wie Blättern höherer Pflanzen, die Zellen verschiedener Schichten bei ungleicher Lichtintensität ihr Assimilationsmaximum erreichen. Es muß sich dann nach den theoretischen Überlegungen der letztgenannten Autoren eine gekrümmte Kurve ergeben. Ob dies auch für WARBURGS Versuche gilt, in denen Suspensionen von sehr vielen Algenzellen benutzt worden sind, muß zur Zeit noch dahingestellt bleiben, so viel Wahrscheinlichkeit einer derartigen Annahme auch zukommen mag.

Bei niedrigen *Beleuchtungsstärken* (unter Konstanthaltung von CO<sub>2</sub>-Konzentration und Temperatur) ist ebenfalls zunächst annähernde Proportionalität mit der Assimilationsgeschwindigkeit festzustellen. Steigende Beleuchtung setzt den Zuwachs der Assimilationsgeschwindigkeit mehr und mehr herab. Kurven, die diese Beziehungen darstellen, verlaufen also ganz ähnlich wie für die CO<sub>2</sub>-Konzentration.

In beiden Fällen läßt sich der Kurvenverlauf nach O. WARBURG (1) so erklären, daß man die Assimilationsgeschwindigkeit proportional der Konzentration von CO<sub>2</sub> bzw. der Lichtintensität und der eines zweiten Stoffes setzt, mit dem die Kohlensäure reagiert.

Die neuesten Untersuchungen R. HARDERS (3) zeigen, daß an vorher verdunkelten Wasserpflanzen eine Lichtaktivierung einsetzt, die die Assimilationswerte erst langsam auf den maximalen Wert ansteigen läßt. Dadurch wird die Berechtigung solcher Betrachtungen wie der WARBURGS in Frage gestellt.

Die *Temperatur* hat je nach ihrer verschiedenen Höhe wechselnden Einfluß. Das mag in der Nähe der Temperaturgrenze für die Lebensfähigkeit zum Teil mit der Strukturveränderung in den Plastiden zusammenhängen. Im übrigen ist aber nach O. WARBURG (1) mit zunehmender Temperatur ein Absinken des sog. Temperaturkoeffizienten (für 10<sup>0</sup> nach J. H. VAN'T HOFF) festzustellen, wenn man diese strenggenommen gar nicht zulässige Rechnung doch ausführt. Den Teilvorgang der Assimilation, der allein temperaturempfindlich ist, nennt WARBURG und UYESUGI die BLACKMANSche Reaktion. Sie ist höchstwahrscheinlich auch zugleich der HCN-empfindliche Prozeß (vgl. auch JABUSOE 1924). Die Steigung der Kurven  $\frac{d \text{ Assimilationsintensität}}{dt}$  ist als wirklich zuverlässiges Maß jetzt von BOYSEN-JENSEN (1930) benutzt worden. OSKAR WALTER (1927) hat an *Vicia Faba* sogar zweigipfelige Temperatur-Lichtkurven erhalten, die ihre Entstehung wohl dem Wechselspiel weiterer noch nicht übersehbarer Faktoren verdanken.

<sup>1</sup> Die von den älteren Autoren gefundenen Optima der CO<sub>2</sub>-Konzentration an höheren Pflanzen sind nach W. STILES (S. 89) vielleicht auf Spaltöffnungseinflüsse zurückzuführen. Diese sind öfters schon, neuestens durch K. PAETZ gefunden worden (dort nähere Literatur).

Die Temperatur bringt aber auch einen Zeitfaktor in derartige Versuche herein. Es existiert nach R. HARDER (1924) für die Abhängigkeit der Assimilation von der Temperatur eine direkte Anpassung, die bei Individuen aus niederen Temperaturen andere, kleinere Temperaturkoeffizienten bedingt. Es können daher weder Einzelangaben über diese noch die Assimilationsgeschwindigkeiten allgemein angegeben werden.

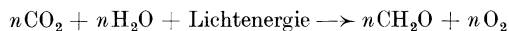
Aus diesen und ähnlichen Gründen muß auch der Versuch I. C. GHOSH (1928), die Kinetik der Assimilation mathematisch zu formulieren, als verfrüht betrachtet werden. A. RIPPEL (1929) konnte durch kritische Untersuchungen der Rechnungen GHOSH nachweisen, daß die aufgestellten Formeln zu Werten führen, die alle einseitig zu den von R. HARDER gefundenen Werten liegen.

γ) *Die Kohlenstoffbilanz.* Da die Prozesse der Assimilation und der Atmung gegenseitig wirken, indem ersterer organische Kohlenstoffverbindungen produziert, die in letzterem wieder desorganisiert werden, steht für die Pflanzenzellen nur der produzierte Überschuß an C-Verbindungen als Baustoff zur Verfügung. Da die beiden Prozesse insbesondere von der Temperatur verschieden beeinflußt werden, kommt es bezüglich der Baustoffausbeute zu ganz verschiedenem Effekt bei wechselnder Temperatur. Ebenso ist die Abhängigkeit der Assimilation von der Lichtintensität von ausschlaggebender Bedeutung. Der einfachen experimentellen Bedingungen halber sind diese Fragen besonders genau an Wasserpflanzen studiert worden (vgl. PLAETZER 1918, R. HARDER 1924, F. RUTNER 1926, H. EHRKE 1929). Doch auch für Landpflanzen liegen einige diesbezügliche Beobachtungen vor. Sonnenpflanzen wie *Sinapis* zeigen andere Ausbeute als Schattenpflanzen, wie z. B. *Oxalis* (BOYSEN-JENSEN 1918), vgl. ferner LUNDEGÅRDH 1921, STÅLFELT 1921). Schatten- und Sonnennadeln (*Pinus*), sowie wahrscheinlich Schatten- und Sonnenblätter zeigen bereits dasselbe unterschiedliche Verhalten an der gleichen Pflanze (L. A. IWANOFF und N. L. KOSSOWITSCH 1929). Ein näheres Studium dieser Beziehungen hat für die Kohlenstoffernährung der Pflanzen hohe Bedeutung, kann aber nur von Fall zu Fall zu praktisch verwertbaren Ergebnissen führen.

## 2. Der Baustoffwechsel der Zelle.

### a) Aufbau und Umsetzungen reiner C-Verbindungen.

α) *Die Primärprodukte der Photosynthese.* Für die Ernährung der Pflanzen ist die Betrachtung der chemischen Seite des Assimilationsvorganges wohl noch bedeutungsvoller als die unumgängliche Erörterung der energetischen Umsetzungen. Aus den Beobachtungen über den assimilatorischen Gaswechsel grüner Zellen kann man ebensowenig wie bei der Atmung Schlüsse auf die zugrunde liegenden chemischen Umsetzungen ziehen. Der assimilatorische Quotient  $\frac{O_2}{CO_2}$  \* wurde in längere Zeit währenden Versuchen immer nahe bei 1 gefunden (MAQUENNE und E. DEMOUSSY 1913, R. WILLSTÄTTER und A. STOLL 1918, dagegen nur wenig größer als 1 in methodisch angefochtenen Untersuchungen von G. BONNIER und MANGIN 1886). Die Abweichungen, die S. KOSTYTSCHEW (1921 a) bei kurzen Versuchszeiten fand, sind wohl auf veränderliche  $CO_2$ -Absorption durch das Versuchsmaterial zurückzuführen. Bei summarischer Betrachtung genügt also die Formulierung



den praktischen Befunden, womit nur sichergestellt ist, daß die Oxydationsstufe

\* Man findet auch das Verhältnis  $CO_2/O_2$  in der Literatur als Assimilationsquotienten angegeben (vgl. z. B. SPOEHR 1926). Sinngemäß sollte man aber immer die Umkehrung des Atmungsquotienten dafür wählen, also  $O_2/CO_2$ , wie es deshalb hier geschieht.

des Kohlenstoffs nach der Assimilation des  $\text{CO}_2$  im wesentlichen der der Kohlenhydrate entspricht.

Die assimilatorische Leistung, gemessen an den Trockengewichtsprodukten, wurde aber häufig größer gefunden als der verschwundenen  $\text{CO}_2$ -Menge entsprechen sollte (J. SACHS, SAPOSCHNIKOFF 1890, P. BOYSEN-JENSEN 1918). Neuerdings haben KOSTYTSCHEW, BAZARINA und WASSILIEFF (1927) Übereinstimmung der Menge der gebildeten Produkte, als Kohlenhydrate berechnet, mit der produzierten  $\text{O}_2$ -Menge erhalten. Damit ist ein weitgehender Gültigkeitsbereich für obige Formulierung sichergestellt. Freilich muß man bedenken, daß sehr kleine Abweichungen des Quotienten von 1 aus methodischen Gründen schwer bemerkt werden können (SCHRÖDER 1919), daß sie aber stets dann zu erwarten sind, wenn neben  $\text{CO}_2$  gleichzeitig noch N, möglicherweise auch P oder S, assimiliert werden.

Als das einfachste Produkt, das obiger allgemeinen Formulierung genügt, ist der Formaldehyd anzusehen. Der Chemiker A. BAYER hatte (1870), nachdem die Formaldehydkondensation zu Trioxymethylen entdeckt worden war, die Hypothese aufgestellt, daß Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt sei. Es sollte nach Abdissoziieren von O aus  $\text{CO}_2$  am Lichte durch Vereinigung von CO mit  $\text{H}_2$  entstehen, was aber nach unseren derzeitigen Kenntnissen keinesfalls zutreffen kann. Von anderer Seite ist auch stufenweise Reduktion von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  über Ameisensäure oder Oxalsäure angenommen worden, sowie andere Möglichkeiten, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll (vgl. darüber W. STILES S. 195).

Vielfach hat man versucht, gebildeten Formaldehyd zu fassen. Entsprechende Versuche mit mikrochemischen Methoden mußten daran scheitern, daß die erforderlichen hohen Konzentrationen der Reagenzien nicht erreicht werden können (vgl. BRUNSWICK 1923). Eine Abfangmethode, wie sie bei der Analyse der Atmungsvorgänge durch C. NEUBERG benutzt wurde, haben für den Formaldehyd G. KLEIN und O. WERNER (1926) durch das von VORLÄNDER entdeckte Dimedon angewendet. VORLÄNDER weist jedoch darauf hin, daß das Reagens selbst schon Formaldimedon durch Zerfall bildet. In einer Entgegnung auf K. NOACKS Einwände (Ref. 1927) gibt G. KLEIN an, daß sich Harnstoff zum Abfangen benutzen läßt, wobei eine befriedigende Ausbeute zu erhalten sei. Ausführliche Angaben fehlen noch.

Zur Entscheidung der Frage, ob Formaldehyd wirklich als Zwischenprodukt der  $\text{CO}_2$ -Assimilation auftritt, ist die Erwägung herangezogen worden, daß Formaldehyd dann bei geeigneter Darbietung zur Ernährung grüner Pflanzen ausreichen müßte. Es wurden nun bei gasförmiger Verabreichung an Tropaeolumblättern (M. JAKOBY 1919) Trockengewichtsvermehrungen erhalten. Ebenso haben J. BODNAR, ROTH und K. BERNAUER (1927), sowie TH. SABALITSCHKA und WEIDLING (1926a, b, 1928) neuerdings eine geförderte Stärkebildung im Dunkeln bei vorsichtiger Formaldehydzufuhr zu Elodeasprossen beobachtet. A. C. J. VAN DER GOOR (1926) gibt an, daß Formaldehyd nur für grüne Zellen ungiftig sei und will an der Sonne mit dem SCHIFFSchen Reagens Aldehydbildung in Chloroplasten nachgewiesen haben, nachdem dieser schon früher von POLLACCI in Destillaten solcher solcher Pflanzenteile aufgefunden worden war.

Es sprechen also mancherlei Hinweise für die Richtigkeit der Formaldehydhypothese, doch ist ihre Gültigkeit deshalb durchaus noch nicht erwiesen, denn beispielsweise ergibt Glykolaldehyd  $\text{CHOH}_2 \cdot \text{CHO}$  ebenfalls einen Assimilationsquotienten wie jede Verbindung mit der allgemeinen Formel:  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ . Glykolaldehyd wurde allerdings in Pflanzen nicht gefunden (H. EULER 1906), doch wird es in vitro leichter als Formaldehyd und sehr rasch zu Tetrosen und insbesondere zu Hexosen kondensiert.

Solche Hexosen kommen in grünen wie in allen anderen Zellen vor. Sie sind alle optisch aktiv. Man hat die Aldosen d-Glykose, d-Mannose, d-Galaktose, die

Ketosen d-Fructose und d-Sorbose gefunden. Welche davon aber als erste Produkte der  $\text{CO}_2$ -Assimilation am Licht in Frage kommen, ist nicht zu entscheiden. Ja, es wurde von H. T. BROWN und G. H. MORRIS (1892) und auch späterhin (Lit. vgl. PARKIN 1925) sogar angenommen, daß keine Hexose, sondern der Rohrzucker, also ein Disaccharid als erstes Kohlenhydrat aufgebaut werde. Eine größere Zahl von Arbeiten darüber haben zu verschiedenartigen Ergebnissen geführt (Lit. s. W. STILES S. 151ff., SPOEHR S. 215ff.), bis endlich TH. WEEVERS (1924) durch vergleichende Untersuchungen an grünen und panaschierten Blattstücken ganz verschiedener Pflanzen zeigen konnte, daß sich Hexosen im wesentlichen in grünen Teilen vorfinden, und zwar neben Rohrzucker, welcher in den gelben Teilen der Blätter allein vertreten ist, sowie, daß Pelargonium zonale-Blätter nach Hungern durch Verdunkelung zunächst Hexosen produzieren, der Rohrzucker aber erst später erscheint. Nach J. PRIESTLEY (1924) ist es durchaus verständlich, daß die ersten Kohlenhydrate im Blatte sich bei Belichtung *nicht* anhäufen, denn sie müssen ja zu größermolekularen Anhydriden zusammentreten, was nur dann so prompt möglich ist, wenn die Zwischenstufe schnell durchlaufen wird. Die Anhäufung von Rohrzucker am Licht wird also die Bildung eines sekundären Stoffes darstellen. Wie bereits erwähnt (S. 364), gehen die Hexosen leicht ineinander über. Es wäre zwar sehr wertvoll, wenn man den ersten Zucker genau kennen würde, der bei der Assimilation entsteht. Wenn man aber die Glykose als solchen ansieht, wie dies vielfach geschieht, so steht doch der exakte Beweis dafür noch aus (vgl. SPOEHR S. 220).

*β) Die Transformationen der primären C-Assimilationsprodukte. Disaccharide ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ).* Dadurch, daß sich zwei Moleküle Hexose unter Abspaltung eines Wassermoleküls vereinigen, entstehen höhermolekulare Zucker. Wahrscheinlich wird deren Bildung durch Fermente vollzogen, ebenso wie ihr Abbau. Bekannt ist das Vorkommen von Saccharose (Rohrzucker) und Maltose (Malzzucker) in Pflanzen sowie das seltenere Auftreten von Cellobiose oder Cellose. Ihre physiologische Bedeutung liegt wohl darin, daß sie das Plasma als relativ große Moleküle ohne besondere Affinitäten zu dessen Bestandteilen schwer passieren. Sie sind daher bereits zur Speicherung geeignet. Für die Assimilation bedeutet ihre Bildung schon eine gewisse Beseitigung hemmender Reaktionsprodukte, nämlich der primär gebildeten Hexosen. Doch nachdem eine gewisse Menge davon entstanden ist, muß rückwirkend auch dieser physiologische Prozeß nach dem Massenwirkungsgesetz gehemmt werden, da die Disaccharide noch leicht löslich sind.

*Polysaccharide ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub>.* Erst die Überführung der Disaccharide in Polysaccharide läßt durch Unlöslichwerden der Reaktionsprodukte eine Anhäufung in theoretisch unbeschränkter Weise zu. Die Polysaccharide sind nämlich bereits kolloide Körper, die gerade deshalb auch als Speicherstoffe dienen können.

Die *Stärke*, ihr bekanntester Vertreter, wird nur in den Plastiden gebildet und besitzt in Form der Stärkekörner sphärokrystalline Struktur, wie bereits von K. W. NÄGELI auf Grund polarisationsmikroskopischer Studien festgestellt wurde. Die moderne Röntgenuntersuchung hat diesen Bau bestätigt. Stärkebildung setzt in den einzelnen Zellen bei verschiedenen Zuckerkonzentrationen ein. Saccharophylle Pflanzen, d. h. solche, die normalerweise nur Zucker in ihren Blättern führen, sind auch befähigt, Stärke in den Blattzellen zu bilden, wenn nur die Zuckerkonzentration hoch genug ist. Das kann man im Experiment durch Darbietung von Zuckerlösungen erreichen. Die Bildung von Stärke bedarf der Gegenwart bestimmter Salze, ohne welche die aufbauenden Fermente nicht zu arbeiten scheinen (Aktivatoren). Veränderungen im Salzgehalt der Zellösungen haben zu meist solche des Stärkegehalts im Gefolge (vgl. Lit. bei E. STEINKOPF 1930), was

wohl zum Teil auf direkte Beeinflussung der Fermentwirkung, zum Teil aber auch auf physiologisch bedingte, noch nicht näher bekannte Osmoregulationen zurückzuführen ist. Auch der Stärkeabbau hängt von derartigen Bedingungen ab. Bekannt ist die Tatsache, daß in den Kartoffelzellen die Stärke dicht oberhalb 0° C mehr oder weniger in Zucker umgewandelt wird. Der Prozeß wird rückläufig, wenn man durch sehr langsame Temperaturerhöhung den Zellermenten zu neuem Starkeaufbau Zeit läßt. Am Abbau der Stärke sind die Fermente Amylase (oder Diastase) sowie Maltase beteiligt. Erstere spaltet die Stärke zu Maltose, letztere diese zu zwei Molekülen Glykose. Der Übergang von Stärke zu Maltose verläuft über Zwischenstufen, die sog. Dextrine. Ob diese auch beim Starkeaufbau durchlaufen werden, ist nicht bekannt (vgl. KARRER 1922).

In manchen Zellen, besonders in den Wurzeln von Compositen kann die Stärke durch *Inulin* vertreten werden, ein Polysaccharid, das bei der Hydrolyse nur Fructose liefert. In Blättern ist es bisher nur selten gefunden worden (V. GRAFE und K. VOUK 1912/13, MELCHIOR 1924).

Neben der Bildung von Zucker und Stärke sollen bei der Assimilation nach Untersuchungen von KÖRÖSY (1913) auch gewisse Mengen von *Cellulose* und *Hemicellulose* entstehen. Erstere bildet die Haupts substanz junger Zellwände. In dieses Gerüst werden erst späterhin andere Stoffe eingelagert. Hemicellulosen treten dagegen vornehmlich auch als Reservematerial auf, und zwar zumeist als Ablagerung sekundärer Wandschichten, deren Bausteine wesentlich aus Mannose, Galaktose, Arabinose und Xylose bestehen. Durch besondere Fermente können sie beispielsweise bei der Keimung von Samen wieder in Lösung gebracht werden.

Den Cellulosen stehen der physiologischen Bedeutung nach die *Pentosane* nahe, die nach W. CROSS und SMITH (1896) sekundäre Produkte aus Polysacchariden mit Hexosebausteinen darstellen. Ihre Bildung muß mit Oxydationsvorgängen verknüpft sein, bei denen wahrscheinlich ein endständiges C als CO<sub>2</sub> austritt. Damit ist unsere Besprechung bereits bei den plastischen Kohlenstoffverbindungen angelangt. Deren Bildung geht jedoch meist nicht unter so geringem Energieaufwand vor sich wie die Veränderungen innerhalb der hexosehaltigen Polysaccharide, die sich im wesentlichen auf Dehydratation und Hydrolyse beschränken. Immerhin ist ähnlich wie bei den Galakturonsäure-haltigen *Pektinstoffen* der Energiegehalt noch nicht wesentlich verändert. Pektine werden durch das Ferment Pektinase in ihre kleinstmolekularen Bestandteile gespalten. Da sie besonders das Material der Mittellamellen in den Zellwänden darstellen, wird mit ihrer Zerstörung der Zellverband aufgelöst. Die Flachsrorste ist z. B. eine solche Hydrolyse der Pektine durch Bakterien.

*Höhere Fettsäuren.* Zu den weiteren Abkömmlingen der Kohlenhydrate, die im Vergleich mit diesen bereits erhebliche Unterschiede im Oxydationszustande des C aufweisen, gehören die in manchen Zellen, insbesondere in Speichergeweben, auftretenden höheren Fettsäuren. Ihr Kohlenstoffgerüst weist häufig auch eine längere C-Kette auf, in der gesättigte und ungesättigte Bindungen vorkommen können. Ihre Entstehung führt nach neueren Vorstellungen über den Acetaldehyd, zu dessen Bildung jede Zelle befähigt zu sein scheint. Durch Aldolkondensationen und Wasserabspaltung unter Mitwirkung der Carboligase werden höhermolekulare ungesättigte Aldehyde gebildet, die bei weiterer Kondensation und Wasserabspaltung schließlich zu den bekannten Fettsäuren führen müssen. Beispielsweise ist der Pilz *Endomyces vernalis* in der Tat in der Lage, aus gebotenen Acetaldehyd, aus Aldol oder aus Brenztraubensäure (in letzterem Falle unter reichlicher CO<sub>2</sub>-Abspaltung und Acetaldehydbildung) ziemlich rasch Fettsäuren aufzubauen (H. HAEHN und W. KINTOF 1923). Immer findet dabei reichliche CO<sub>2</sub>-Abscheidung statt, so daß der Atmungsquotient größer als 1 ausfällt. —

Insbesondere für Fettsäuren mit 18 C nimmt E. FISCHER (1909) an, daß sie aus drei Glykosemolekülen durch Kettenbildung und Reduktion entstehen könnten. Allgemeine Gültigkeit kann diese Theorie jedoch schon allein deshalb nicht beanspruchen, weil Fettsäuren mit sehr verschieden langer C-Kette bekannt sind.

*Fette.* Fettsäuren können mit Alkoholen Ester bilden. Physiologisch interessieren insbesondere die dreifachen Veresterungen mit Glycerin, also Triglyceride mit drei Fettsäureresten, die man als Fette bezeichnet. Ihr Bau läßt große Mannigfaltigkeit durch Beteiligung verschiedener Fettsäuren zu. Das zur Bildung erforderliche Glycerin kann wohl durch Hexosespaltung zu einem 3-C-Körper (vg. S. 364ff.) gebildet werden. Entsteht dabei etwa Glycerinaldehyd, so könnte dieser durch Dismutation unter anderem Glycerin liefern. Unter der Mitwirkung der Lipase, eines spezifischen Fermentes des Fettstoffwechsels, wird dann die Veresterung vollzogen, wenn die physiologischen Bedingungen dafür hergestellt sind. Das gleiche Ferment besorgt gegebenenfalls auch die Spaltung der Fette.

Der Bildung der Fette geht immer die der Fettsäuren voraus, wie an einer Reihe von Ölfrüchten zu beobachten war (M. LECLERC DU SABLON 1896). Umgekehrt bleiben beim Fettabbau durch die Lipase die Fettsäuren länger liegen als das Glycerin, das rascher in den Stoffwechsel einbezogen wird. Wie die Fettsäuren wieder in Kohlenhydrate übergeführt werden können, ist noch nicht ersichtlich. Nur die Tatsache, daß dieser Prozeß abläuft, ist sichergestellt (LECLERC DU SABLON 1893, MAQUENNE 1908). Das geht auch aus dem Atmungsquotienten hervor, der bei der Fettverwandlung wesentlich größer als 1 wird, weil erhebliche O<sub>2</sub>-Mengen festgelegt werden müssen, um die Oxydationsstufe der Kohlenhydrate wiederherzustellen. Die Verarbeitung der Fette liefert also beträchtlich mehr Energie als die von Kohlenhydraten, was auch den wesentlich höheren Verbrennungswärmen der Fette entspricht. Auffallenderweise bilden die gleichen Pflanzenarten in nördlicheren Zonen der Erde Fette von höherer Verbrennungswärme als in südlicheren Gegenden. Ursache dafür ist eine stärkere Beteiligung ungesättigter Fettsäuren am Fettaufbau an den nördlichen Standorten (S. L. IWANOFF 1929, hier weitere Lit.)<sup>1</sup>. Über das Wesen derartiger Klimaeinflüsse sind zur Zeit nur Mutmaßungen ausgesprochen worden, denen noch kein kausalphysiologischer Wert beizumessen ist.

Umwandlungen von Kohlenhydraten in Fett und umgekehrt sind mitunter in Samen sowie im Holz und in der Rinde von Bäumen häufig.

*Niedere organische Säuren.* Während im allgemeinen die höheren Fettsäuren als Ester oder in freiem Zustande in der Pflanzenzelle vorliegen, sind die niederen organischen Säuren darin frei oder überwiegend an anorganische Basen gebunden. Der Einfluß der Basen auf ihre Entstehung ist aber kein derartiger, daß etwa im Sinne einer Reizwirkung (W. PFEFFER 1891) Basenüberschuß oder solche Prozesse, die Basenbildung im Gefolge haben, eine Säureproduktion hervorrufen (K. WETZEL 1927, S. 490). Die Säuren gehören auch nicht zu den Bausteinen der Pflanze im engeren Sinne, sondern sie stellen zumeist Zwischenstufen von chemischen Umsetzungen dar, deren Teilprozesse ungleich schnell verlaufen, so daß dadurch das Vorkommen einiger Vertreter qualitativ nachweisbar wird und sogar der Quantität nach bestimmt ist.

Einige Säuren, wie die Brenztraubensäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , Milchsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ , Mesoxalsäure  $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} (+ \text{H}_2\text{O})$ , Glykolsäure  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$  und Glyoxylsäure  $\text{CHO} \cdot \text{COOH}$  kommen als intermediäre Produkte des Atmungs geschehens vor. Wird beispielsweise der Ablauf dieser Prozesse

<sup>1</sup> Da die gute Trockenfähigkeit der technisch benutzten Öle vom hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren wesentlich abhängt, sind die Produkte gemäßigter Klimazonen wirtschaftlich wertvoller.



durch O<sub>2</sub>-Mangel gestört, so kommt es zur Anhäufung der stabileren unter ihnen (etwa der Milchsäure, vgl. S. 365). Ketonsäuren sind dabei die unbeständigsten Produkte, wahrscheinlich, weil sie rasch dem Abbau durch die Carboxylase anheimfallen. Oxysäuren sind beständiger, weit mehr noch die einfachen Carbon-säuren.

Wir sind heute nicht mehr berechtigt anzunehmen, daß die Säuren ausschließlich im Atmungsstoffwechsel ihren Ursprung haben, wie es früher zum Teil geschah. Wahrscheinlicher ist vielmehr, daß weit vor der Bildung des Acetaldehyds der Säurestoffwechsel sich vom oxydativen Atmungs-geschehen trennt (vgl. S. 364). Auch die Essigsäure CH<sub>3</sub> · COOH, die in Atmungs- und Gärungsprozessen aus Acetaldehyd gebildet werden kann (vgl. S. 367), wird vermutlich zu C-atomreicheren Säuren resynthetisiert. Die weitverbreitete Oxalsäure COOH · COOH kann als bereits hochoxydierter Körper sicherlich auf mehrfache Weise gebildet werden (vgl. K. WETZEL 1927), nämlich im Kohlenhydratstoffwechsel, beim Aufbau von Aminosäuren aus Zuckern, beim Abbau von Aminosäuren, insbesondere aber bei deren Desaminierung durch sekundäre Umwandlung der Desaminierungsprodukte (Äpfelsäure, W. RUHLAND und K. WETZEL 1926, 1927). Gerade bei ihr ist also die Herkunft schwer festzustellen. Sauerstoffärmere Säuren dagegen, die eine längere C-Kette besitzen, lassen oft in ihrer Struktur noch die „Verwandtschaft mit Aminosäuren“ erkennen (K. WETZEL). Bernsteinsäure<sup>1</sup>-Bildung aus Glutaminsäure (EHRlich 1909) und Äpfelsäure<sup>2</sup>-Bildung aus Asparaginsäure bei niederen Pilzen (KOSTYTSCHEW) ist sicher nachgewiesen.

Daß daneben auch organische Säuren durch direkte Oxydation von Zuckern gebildet werden können, ist von W. BUTKEWITSCH verschiedentlich, besonders für *Aspergillus niger* behauptet worden. Glykuronsäure CHO · (CHOH)<sub>4</sub> · COOH und Glykonsäure CH<sub>2</sub>OH · (CHOH)<sub>4</sub> · COOH, um die es sich dabei handelt, sind aber in höheren Pflanzen nur spärlich bzw. nicht nachgewiesen, daher glaubt K. WETZEL, daß die Ergebnisse mit *Aspergillus niger* keinesfalls, wie es C. WEHMER (1891) tut, verallgemeinernd auf höhere Pflanzen übertragen werden dürfen. Wahrscheinlicher ist nach WETZELS Deduktionen, daß bestimmte Pflanzenzellen extrem reduzierende Eigenschaften besitzen (z. B. Hefe), daß andere wiederum (wie *Aspergillus*) stark oxydierende Fähigkeiten entfalten können<sup>3</sup>, und daß die Zellen höherer Pflanzen zwischen diesen Extremen etwa eine Mittelstellung einnehmen. Speziell für die Citronensäure COOH · COH <  $\frac{\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}}{\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}}$  soll nach S. KOSTYTSCHEW und W. TSCHESNOKOW (1927) die Möglichkeit bestehen, daß sie bei Mangel von Stickstoff aus N-freien Vorstufen in Gestalt von aus Kohlenhydraten gebildeten Ketosäuren entsteht, die nunmehr zur Oxysäure reduziert werden können. Doch stehen solchen Vorstellungen mancherlei Bedenken entgegen (K. WETZEL, S. 502). Es ist auch zu erwägen, daß die Fermentgarnituren junger und alter Zellen nicht die gleichen sind, so daß also beispielsweise S. KOSTYTSCHEWs Ergebnisse bei den benutzten Pilzkulturen auch in derartigen Differenzen begründet sein könnten. Entsprechendes wie für die Citronensäure ist für andere Oxysäuren denkbar. Diese können alle sicherlich Endprodukte eines veränderten Zuckerabbaues darstellen, welche im normalen Kohlenhydratstoffwechsel überhaupt nicht auftreten. Dieser Umstand weist auf Zusammenhänge der Kohlenstoffumsetzungen mit denen des Stickstoffs und nach Untersuchungen von MOLLARD auf entsprechende mit anderen anorganischen Nährstoffen in der Zelle hin.

<sup>1</sup> COOH · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · COOH.

<sup>2</sup> COOH · CH<sub>2</sub> · CHOH · COOH.

<sup>3</sup> Nach K. BERNHAUER (1928) soll ein besonderes, Hexosen direkt oxydativ angreifendes Ferment bzw. Oxydationssystem bei Pilzen vorkommen (vgl. S. 368), dessen Verhalten von D. MÜLLER (1929) näher studiert wurde.

## b) Aufbau und Umsetzungen stickstoffhaltiger Verbindungen.

Bei einer großen Zahl von chemischen Verbindungen, die am Aufbau des Plasmas einer Zelle beteiligt sind, treten außer C, H und O noch N-Atome in die Konstitution ein. So ist eine Zufuhr von N zur Zelle unbedingtes Erfordernis, um alle normalen Funktionen zu sichern, insbesondere um Zellwachstum und die Neubildung von Zellen zu ermöglichen. Die große Bedeutung des schwer gewinnbaren Stickstoffs auch für die Pflanzen erhellt schon aus der Tatsache, daß sie mit ihrem Stickstoff sehr sparsam umgehen. Während beispielsweise beim höheren Tier eine stete Ausscheidung von Stickstoff im Harn zu beobachten ist, geben die höheren Pflanzen nur bei sehr reichlichem N-Gehalt gelegentlich davon als Ammoniak in aller kleinsten Spuren ab (G. KLEIN und M. STEINER 1926, K. MOTHES 1928, H. ENGEL 1929).

Zum Aufbau der N-haltigen Stoffe sind vor allem die Verbindungen des Stickstoffs geeignet, während der freie Stickstoff der Luft nur in Ausnahmefällen von besonders darauf eingestellten Organismen, Einzellern, wie Bakterien, und Mehrzellern, wie gewissen Pilzen und vielleicht auch niederen Algen (?), resorbiert und in die organisch gebundene Form übergeführt, also „assimiliert“ werden kann. Danach kann auch dieser N z. B. in Aminosäuren und Eiweißkörpern in der Aminogruppe —  $\text{NH}_2$  oder als Amidstickstoff in der Gruppe —  $\text{CONH}_2$ , seltener in der Iminogruppe =  $\text{NH}$  auftreten. Sind die Zellen nur dazu befähigt, ihn ausschließlich in derartig reduzierter, organisch gebundener Form aufzunehmen, so nennt man sie „N-heterotroph“. Gelegentlich steht nun der Stickstoff auf gleicher Reduktionsstufe, aber in anorganischer Bindung als Ammoniak  $\text{NH}_3$  bzw. als  $\text{NH}_4$ -Salz zur Verfügung. Häufig wird er jedoch nur als  $\text{NO}_3'$  oder als  $\text{NO}_2'$  in Nitraten bzw. Nitriten geboten und muß dann erst von den sog. „N-autotrophen“ Pflanzen in die  $\text{NH}_2$ -Stufe übergeführt werden. Diesen Vorgang müssen wir als den ersten Schritt zur N-Assimilation betrachten. Für die hier speziell interessierenden höheren Pflanzen ist in der Natur die Aufnahme von N als  $\text{NO}_3'$  die weitaus häufigste Art.

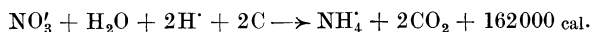
*α) Anorganische N-Verbindungen.*

*Nitrat- und Nitritreduktion* (neuere Lit. bei W. DITTRICH 1930). Die Überführung der  $\text{NO}_3$ -Stufe des Stickstoffs in die  $\text{NO}_2$ -Stufe ist ein Prozeß, bei dem nur geringe Energie aufgewendet werden muß. Um  $\text{NO}_2'$  dagegen zur  $\text{NH}_2$ -Stufe zu reduzieren, bedarf es eines wesentlich größeren Arbeitsaufwandes. Doch genügt es, potentielle chemische Energie von Kohlenstoffverbindungen in kinetische zu verwandeln, um in den meisten Zellen (in allen noch nicht untersucht) der höheren Pflanzen die Reduktion durchzuführen. Die alte SCHIMPERsche Annahme, daß diese Reduktion ausschließlich in grünen Zellen und am Lichte zustande käme, gehört damit der Geschichte an (Lit. bei MÜNSCHER 1923). Die Untersuchungen von O. WARBURG und NEGELEIN (1920) an Chlorella und W. RUHLAND und H. ULLRICHs (1928) Erweiterungen dieser Feststellung auf Blätter höherer Pflanzen zeigen, daß immer dann „Extrakohlensäure“ abgegeben wird, wenn Nitrate geboten werden, so daß also dann der Atmungsquotient zumeist größer als 1 wird. WARBURG und NEGELEIN (1920) haben am Lichte mit der gleichen Methode eine gesteigerte Nitratreduktion festgestellt, die sich in vermehrter Sauerstoffausscheidung äußert, welche größer ist als die Menge Kohlenensäure, die bei Nitratassimilation im Dunkeln zusätzlich zur normalen Atmungskohlensäure ausgeschieden wird. Auf Grund von Narkoseversuchen neigen aber die Verfasser zu der Ansicht, daß dabei das Licht nur indirekt Einfluß gewinnt, indem es die Permeabilität für Nitrat steigert (vgl. S. 351), wodurch der Umsatz natürlich erhöht würde.

Der Weg vom  $\text{NO}_3'$  führt sicher über die  $\text{NO}_2'$ -Stufe.  $\text{NO}_2'$  selbst tritt zwar in den Zellen nur in Spuren auf (G. KLEIN 1913), kann aber im Versuche beispielsweise mit Preßsäften (vgl. W. J. SMIRNOW Ref. 1924, S. ECKERSON 1924, W. DITTRICH 1930) gut nachgewiesen und quantitativ erfaßt werden. Hier ist die Reduktion wesentlich an Zellpartikel gebunden und verläuft maximal bei einem  $p_{\text{H}}$  von etwa 7,6. Doch spricht dieses  $p_{\text{H}}$ -Optimum durchaus nicht für die Anwesenheit eines spezifischen, reduzierenden Fermentes, sondern deutet nur sicher auf Zusammenhänge mit fermentativen Prozessen hin, die dieses  $p_{\text{H}}$ -Optimum haben. Abkochen bringt nach W. J. SMIRNOW (1924) die Reduktion von  $\text{NO}_3'$  zu  $\text{NO}_2'$  jedenfalls noch nicht zum Stillstand.  $\text{NO}_3'$  dient also nur als Acceptor für H und wird dabei reduziert. Der SCHARDINGER-Reaktion der Milch liegt ein Vorgang zugrunde, der an die Wirksamkeit eines Ferments, nämlich einer Aldehydase (H. WIELAND) gebunden ist, wobei als Acceptor für H statt Aldehyd z. B. Methylenblau, aber auch  $\text{NO}_3'$  benutzt werden kann.

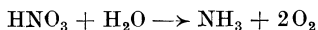
Das Nitrit als solches ist für alle Zellen natürlich ein Gift, welches nur dann zur Beobachtung gelangt, wenn sein weiterer Abbau verzögert wird. Das ist besonders dann der Fall, wenn die eigentlichen Kohlenhydrate fehlen, wobei das Vorkommen von Rohrzucker anscheinend keine Bedeutung besitzt, da er in seiner Wirkung auf den Reduktionsprozeß weit hinter seinen Spaltprodukten Glykose und Fructose zurücksteht. Hoher  $\text{NO}_2'$ -Gehalt ist auch charakteristisch für  $\text{NO}_3'$ -speichernde Zellen, wie sie vorzugsweise in gewissen Schutt- und Ruderalpflanzen vorkommen, aber auch vielen landwirtschaftlichen Kulturpflanzen (z. B. Weizen, Rübe) eigen sind. Für die N-Ernährung von Zellen wie ganzer Pflanzen darf  $\text{NO}_2'$  nur in ganz geringen Konzentrationen zugegen sein (0,05—0,08 % H. MOLISCH, P. MAZÉ 1911, G. KLEIN und J. KISSER 1925; vgl. auch D. FEHÉR und S. VÁGI 1926).

In welcher Weise die weitere Reduktion von  $\text{NO}_2'$  zu  $\text{NH}_3$  erfolgt, ist noch nicht vollkommen klargestellt. Wenig Wahrscheinlichkeit hat die Theorie TREUBS (1904, vgl. auch FRANZEN 1900, MENAUL 1921), daß die Reduktion über HCN, also die Cyangruppe, zur Aminogruppe führt. Vielleicht führt der Weg aber über Hydroxylamin und durch dessen Reaktion mit Aldehyden über Oxyimidokörper<sup>1</sup> (vgl. J. BLOM 1928) oder über Nitrosylverbindungen, z. B. Formhydroxansäure (BAUDISCH 1911, 1914, vgl. auch R. BALY, HEILBRONN und STERN). Schließlich wird sogar direkt Ammoniak gebildet werden können, wie zuerst O. LOEW annahm (vgl. S. KOSTYTSCHEW und E. TSWETKOWA 1920). Nach W. J. SMIRNOW (1924) wird die  $\text{NH}_3$ -Bildung aus  $\text{NO}_2'$  in Preßsäften durch Abkochen gehemmt, was auf Zerstörung dazu notwendiger Fermente hinweist. Ammoniak ist von WARBURG (1920) im Außenmedium von Chlorella bei  $\text{NO}_3'$ -Darbietung direkt nachgewiesen worden. W. J. SMIRNOW und P. S. ERYGIN (1926) fanden für die Zellen höherer Pflanzen das gleiche. Daher läßt sich summarisch der Reduktionsvorgang nach O. WARBURG etwa so formulieren:



Dabei wird nach WARBURG die Reduktion nicht von der normalen Sauerstoffatmung bestritten, sondern durch einen mit der Reduktion gekoppelten Vorgang, bei dem nur etwa 30 % der Energie als Nutzeffekt in der Reduktion verwertet werden.

Man müßte erwarten, daß am Lichte die jeweils gebildete Kohlensäure sofort wieder assimiliert wird, so daß dem Reduktionsvorgange die Gleichung:



<sup>1</sup> C. NEUBERG und WELDE haben durch gärende Hefe Nitrobenzol in Anilin überführen lassen. Auch die Zwischenstufen Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin wurden zu Anilin reduziert.

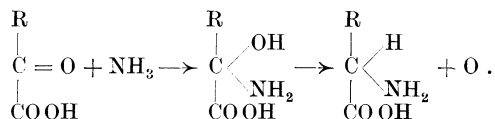
genügt. WARBURG fand jedoch nie die Menge Ammoniak, die stöchiometrisch der beobachteten Produktion von Extra-O<sub>2</sub> im Assimilationsprozeß entsprochen hätte, sondern nur 0,3—0,5 Teile davon. Das deutet auf die sofortige Assimilation seine Teiles des gebildeten Ammoniaks in damit verknüpften anderen Prozessen am Lichte hin. Aus der scheinbar unbegrenzten Dauer dieser Vorgänge aber ist zu schließen, daß hier die „Koppelung zwischen Assimilation und Reduktion nie gelöst“ wird, während im Dunkeln die Assimilation allmählich — wenigstens bei den von WARBURG gewählten Versuchsbedingungen — zurücktritt.

*Ammoniak.* Das nunmehr durch O. WARBURG (a. a. O.) sowie W. J. SMIRNOW und P. S. ERYGIN (a. a. O.) als Zwischenprodukt des N-Stoffwechsels bei der NO<sub>3</sub>'- und NO<sub>2</sub>'-Assimilation sichergestellte Ammoniak ist in den Zellen vieler Pflanzen reichlich vertreten. Ist es dort an organische Säuren gebunden, so ist es leicht nachweisbar. In anderen Fällen tritt es nur spurenweise auf. Wo dagegen die Ammoniums Salze vorhanden sind, wirkt es als Hydrolyseprodukt auf viele Zellen schädigend. Nur diejenigen können eine stärkere Konzentration vertragen, deren Zellsäfte stark sauer und dabei gut gepuffert sind. RUHLAND und WETZEL (1926) haben die Pflanzen, deren Zellen diese Eigenschaften und dazu die Fähigkeit besitzen, durch Bildung organischer Säuren den Ammoniak immer wieder zu binden, als Säure- oder Ammonpflanzen bezeichnet. Daß sich aber zweifellos auch innerhalb eines Organismus die Zellen dem Ammoniak gegenüber ganz verschieden verhalten, ergibt sich schon aus deren stark unterschiedlicher Reaktion (vgl. S. 379 f.).

NH<sub>3</sub> kann auch als Abbauprodukt organischer N-Verbindungen überall auftreten, und zwar in solchem Ausmaße, daß es zur Ammoniakvergiftung kommen kann. Besonders bei Kohlenhydrathunger im Dunkeln ist das der Fall.

### β) Organische N-Verbindungen.

*Aminosäuren.* Vielleicht geht nach ERLÉNMEYER und KUNLIN (1899, 1902) das Ammoniak mit Spaltprodukten der Zucker, z. B. α-Ketosäuren, unter der Wirkung von Enzymen in α-Aminosäuren über:



Die Umkehrung dieses Vorganges ist von NEUBAUER und FROMMHERZ (1911) an Hefekulturen aufgefunden worden, und es sind Gründe beizubringen, die auf eine Reversibilität schließen lassen. Der großen Zahl von Aminosäuren müßte nach diesen Formulierungen auch eine stattliche Reihe von Ketosäuren entsprechen. Wenn sie nicht alle aufgefunden wurden, so könnte das mit ihrer lebhaften Umsetzung zusammenhängen (vgl. S. 380).

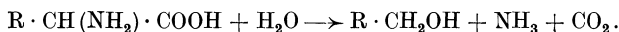
Ähnlich dürften Oxysäuren zur Aminosäuresynthese geeignet sein (vgl. z. B. W. J. SMIRNOW 1923). G. TRIER (1912) nimmt dabei an, daß die Umsetzungen in Cannizarro-Reaktionen, bei denen sich 2 Moleküle Aminoaldehyd zu 1 Molekül Alkohol und 1 Molekül Säure umlagern, für die Bildung von α-Aminosäuren (neben Aminoalkoholen) besonders in Frage kommen. Doch sind das keinesfalls die einzigen Wege ihrer Bildung.

Die Koppelung der Nitratreduktion mit der Assimilation u. a. Beobachtungen sprechen vielleicht dafür, daß die einfachsten organischen, N-haltigen Bausteine der Zellen direkt aus primären C-Assimilationsprodukten entstehen können. Dabei könnten die Chloroplasten als Assimilationsorganelle der Zelle besondere Bedeutung besitzen (Literatur s. H. ULLRICH 1924). Zweifellos findet auch sowohl

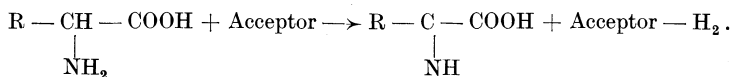
von  $\text{NO}_3'$  als auch von  $\text{NH}_3$  ausgehend eine Aminosäuresynthese statt. Sie wird nach G. KLEIN bei Schimmelpilzen ganz in das Kulturmedium verlegt. Erst die fertigen Aminosäuren werden vom Pilzmycel aufgenommen.

Auch der Weg über Blausäure, wie er im Laboratorium bei der sog. STRECKERschen Reaktion durchgeführt wird (FRANZEN 1900), ist als in der Pflanzenzelle möglich betrachtet worden. Schließlich wären auch Verbindungen wie die Formhydroxamsäure, die besonders nach BAUDISCH bei der Nitratreduktion entstehen soll, zur Aminosäurebildung prädestiniert. Doch kann auf diese Möglichkeiten hier nicht näher eingegangen werden, zumal sie E. KOMM (1925) zusammenfassend dargestellt hat (vgl. auch NEUGEBAUER 1929).

Daß endlich die in den Pflanzenzellen vorkommenden Aminosäuren auch durch Spaltung von Eiweiß entstanden sein können, sei der Vollständigkeit halber hier noch erwähnt. Der Abbau der Aminogruppe ist gelegentlich notwendig, um den Stickstoff in anderer Weise zu verwerten. Dazu erfolgt durch sog. Desaminasen eine Zerspaltung, die sich summarisch schreiben läßt:



Wie aus den Produkten der rechten Seite hervorgeht, handelt es sich dabei um Oxydoreduktionsvorgänge<sup>1</sup>. Sie wurden erkannt, als EHRlich (1906) bei der Hefe die Bildung der Fuselöle aus Aminosäuren zeigen konnte. Dabei kommt, chemisch betrachtet, eine Dehydrierung über die Iminosäure in Frage (WIELAND 1924) mit nachfolgender Hydrolyse zur entsprechenden Ketosäure. Diese fällt der Decarboxylierung anheim, so daß der nächstniedere Aldehyd entsteht.



Ob die Dehydrierung fermentativer Natur ist, scheint noch nicht sichergestellt (H. R. OPPENHEIMER).

Auch eine direkte Oxydasewirkung ohne fermentative Dehydrierung ist denkbar (H. R. OPPENHEIMER, S. 352, 519). So fand W. BUTKEWITSCH (1902), daß Schimmelpilze ohne Sauerstoff überhaupt nicht desaminieren können. Ob der Gewinn an kinetischer Energie, der zweifellos mit der Desaminierung verbunden ist, für die Zellen Bedeutung besitzt, ist noch nicht sichergestellt (vgl. Eiweißveratmung, nächster Abschnitt).

*Eiweißstoffe.* Über den Aufbau der komplizierteren „nativen“ oder „ge-nuinen“ Eiweißkörper aus ihren einzelnen Bausteinen sind wir physiologisch ebenso schlecht unterrichtet. Ausschließlich Vermutungen über die Koppelungen von Aminosäuren, etwa im Sinne der FISCHERSchen Polypeptidbildung (1923) können aufgestellt werden. Gelegentlich mögen wohl auch ringförmige Diketopiperazinbindungen geschlossen werden (E. ABDERHALDEN), wie sie neuerdings in den Eiweißkörpern auch nachgewiesen worden sind (s. auch BERGMANN 1925, dort Lit.).

Normalerweise ist die Bildung von Eiweißkörpern wohl nicht an besondere Orte der Zelle gebunden. Nur in den grünen Zellen, und zwar in den Chloroplasten, scheinen sie reichlich abgelagert und vielleicht primär gebildet zu werden (H. ULLRICH 1924, dagegen W. SCHUMACHER 1928). In solchen Fällen handelt es sich, wie K. NOACK (1929) exakt formulierte, zweifellos um die Ablagerung von Reserven, deren Bildung am Orte einer bevorzugten Aminosäureentstehung im Interesse einer raschen Beseitigung der Reaktionsprodukte in unlöslicher Form aufzufassen

<sup>1</sup> Der Ablauf soll sich in mehreren Teilstufen vollziehen (NEUBAUER und FROMMHERZ 1911).

wäre. Da die Plastiden sich mit den üblichen Eiweißreagenzien intensiv färben, liegen darin zweifellos genuine Eiweißkörper vor. Über den Umfang der Eiweißumsetzungen dieser Organelle im Vergleich zum Gesamteiweißumsatz der Zelle läßt sich jedoch mit den Mitteln noch so feiner chemischer Methodik, die wiederum ganze Zellen zerstört (wie sie W. SCHUMACHER benutzt hat), wohl keine einwandfreiere Vorstellung gewinnen als mit Hilfe der Eiweißreaktionen, so daß eine unanfechtbare experimentelle Feststellung der Eiweiß„bildung“ durch die Chloroplasten wohl doch noch aussteht. — In der Vakuolenflüssigkeit der Zellen werden gelegentlich Eiweißkörper reichlich gelöst. Beim Austrocknen fallen diese dann aus und bilden die Aleuronkörner.

Da in allen Eiweißkörpern eine ganze Reihe verschiedener Aminosäurereste verkettet sind, genügt die bloße Zufuhr nur einer dieser Säuren keinesfalls zum Eiweißaufbau. Erst nach Abbau der betreffenden Aminosäuren und Synthese der fehlenden Bausteine kann der Eiweißstoffwechsel normal ablaufen. Bei Darbietung von Pepton, das sehr verschiedene Aminosäuren enthält, stehen diese sofort nach der Aufspaltung zur Verfügung, und es kann dementsprechend Arbeit gespart werden. Deshalb wachsen z. B. Pilze auf peptonhaltigen Nährböden vorzüglich (Lit. vgl. L. J. KLOTZ 1923).

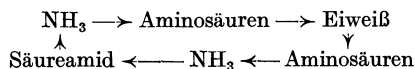
Am Aufbau des Plasmas sind rein aus N-haltigen Bausteinen zusammengesetzte Eiweißkörper, sog. Proteine, wohl weniger beteiligt, als vielmehr Verbindungen solcher mit Kohlenhydraten und anderen Bausteinen. Sie werden Proteide genannt. Sie liefern nicht die charakteristischen Eiweißreaktionen und werden auch keineswegs so leicht gespalten wie die Proteine. Da es sich bei den Eiweißkörpern des Plasmas meist um sehr komplizierte Nucleo- bzw. Glykoproteide handelt, ist anzunehmen, daß die Eiweißumsetzungen, die man beobachtet hat, sich im wesentlichen auf Reserveeiweißkörper beschränken (S. KOSTYTSCHEW 1926). Daß die Eiweißkörper aber einem Abbau zum Zwecke der Energielieferung anheimfallen („Eiweißatmung“), wie vielfach angenommen wurde (vgl. K. MOTHES 1926), dürfte wohl nur dort zutreffen, wo Kohlenhydratmangel herrscht. Nach den heutigen Anschauungen bestreiten nämlich die Kohlenhydrate normalerweise den Betriebsstoffwechsel (vgl. S. 363). Dagegen ist mit einer Änderung des Wassergehalts der Zelle und damit der Wirksamkeit der Zellfermente auch der Eiweißumsatz verändert. Daß diese Veränderungen in alten und jungen Zellen (z. B. alte und junge Blätter: K. MOTHES 1928) verschieden verlaufen, ist vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkt durchaus zu erwarten. Ebenso wird ein etwa durch Beleuchtungswechsel im Tagesrhythmus oder auf andere Art hervorgerufener Kohlenhydratumsatz auch den Eiweißstoffwechsel beeinflussen. Dies ist z. B. in Blättern schon lange vermutet und auch gefunden worden. Neuerdings wurde aber nur ein Zusammenhang mit Welkungserscheinungen im Tagesrhythmus gefunden, jeglicher andere dagegen bestritten (C. GOUVENTAK 1929, hier weitere Lit.).

Als Fermente der Eiweißspaltung sind Proteasen und Peptasen (oder Ereptasen) am Werke, die die Eiweißkörper zu Peptonen, weiter zu Aminosäuren spalten, und sogar diese weiter zerstören können (vgl. S. 357).

*Säureamide.* Das Ammoniak, welches durch Desaminierung aus Aminosäuren der Eiweißkörper entsteht, kann von den Zellen nur zum Teil als Salz entgiftet werden (vgl. S. 383). Gerade die N-reichsten Pflanzen aber, wie die Leguminosen, besitzen in ihren Zellen nicht diese Fähigkeit, ihn durch Säurebildung unschädlich zu machen. Dafür sind solche Organismen oft in der Lage, das Ammoniak in ein bereits in Form einer Säure oder Aminosäure vorliegendes C-Gerüst sekundär einzubauen und nach D. PRIANISCHNIKOW (1924) durch diese „Säureamidbildung“ zu entgiften (Säureamidpflanzen, W. RUHLAND und K. WETZEL 1926).

Die von W. PFEFFER (1872) ausgesprochene Vermutung, daß das Asparagin  $\text{COOH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$  als das in Pflanzen am weitesten verbreitete Amid direkt aus den Eiweißkörpern bei deren Abbau im Organismus entstehe, ist wohl dahin einzuschränken, daß es sich nur um die Freilegung gewisser, schon als Säureamid vorgebildeter Eiweißbestandteile handelt (S. KOSTYTSCHEW, S. 361). Die Gesamtmenge an Asparagin aber, die in Keimpflanzen gefunden wurde, kann keinesfalls diesen Ursprung haben, vielmehr muß ein Teil synthetisch aus Hydrolyseprodukten der Eiweißkörper entstanden sein. Das geht beispielsweise auch aus Untersuchungen hervor, in welchen durch Narkose und Sauerstoffmangel ihre Bildung unterdrückt werden konnte (K. MOTHES 1926, dort weitere Lit.). Da die Synthese von Asparagin ebenso wie die von Glutamin  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$  ein endothermer Prozeß ist, werden solche Befunde nur unter dieser Annahme verständlich. Möglich ist ferner Asparaginbildung aus aufgenommenem Ammoniak und Kohlenhydratbruchstücken, was man als primäre Synthese bezeichnen kann (KOSTYTSCHEW 1926). Letztere hängt allerdings von einem ziemlich hohen Kohlenhydratspiegel ab. Daher bleibt sie in gewissen Leguminosen, wie den kohlenhydratarmlen Lupinen aus, wenn das aufgenommene  $\text{NH}_3$ -Salz physiologisch sauer ist. Sonst kann man sie in kohlenhydratreichen Pflanzen wie den Gramineen durch Senkung des Kohlenhydratspiegels abbremsen (W. MEVIUS und H. ENGEL 1929)<sup>1</sup>. Bezüglich des Glutamins dürften die physiologischen Umsetzungen entsprechend ablaufen.

Den Amidn ist es eigen, leicht verfügbaren Stickstoff als  $\text{NH}_3$  überall in der Zelle abgeben zu können. Als Katalysator der notwendigen Spaltung sind dabei Desamidasen am Werke, die die Hydrolyse der Amidogruppe —  $\text{CONH}_2$  in —  $\text{COOH}$  und  $\text{NH}_3$  durchführen. Aus Asparagin wird z. B. Asparaginsäure, aus Glutamin Glutaminsäure gebildet, also die jeweils entsprechende Aminosäure, die ihrerseits der Desaminierung anheimfällt. Solche Prozesse verlaufen ohne erhebliche Energieumsetzungen. Sie werden auch bei  $\text{O}_2$ -Mangel und in der Narkose durchgeführt. So kann es zu einem Kreislauf des Stickstoffs in der Pflanzenzelle kommen, der (in geringer Abänderung des von KOSTYTSCHEW 1926, S. 373 angegebenen) sich zweimal über die  $\text{NH}_3$ -Stufe vollzieht und durch die Säureamide im Sinne einer Resynthese der organischen N-Bindung wieder geschlossen wird.



Das Diamid der Kohlensäure, *Harnstoff*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , welches im Tierkörper eine so große Rolle spielt, wird gelegentlich auch in Pflanzen gefunden. In Pilzen ist Harnstoff reichlicher vorhanden als in höheren Pflanzen. Auch er kann, wie z. B. das Asparagin, sowohl als Abbauprodukt als auch als Produkt primärer Synthese auftreten. Letzteres geht daraus hervor, daß McCANCE (1924) durch  $\text{O}_2$ -Mangel eine sonst beobachtbare Harnstoffbildung unterdrücken konnte. Dem Abbau des d-Arginins, der Guanidin- $\alpha$ -aminovaleriansäure, durch das spezifische Ferment Arginase zu Ornithin und Harnstoff wird ferner ein Auftreten des letzteren zuzuschreiben sein. Da jedoch der gelegentlich beobachtete hohe Harnstoffgehalt auf diese Weise auch nicht immer verständlich wird, spricht auch das wiederum für eine primäre Harnstoffsynthese. Wie Asparagin ist auch Harnstoff, wenigstens in chlorophyllfreien Pflanzen, als ein Reservestoff anzusehen, der seinen Stickstoff im Bedarfsfall schnell für neue Synthesen abgibt, daher auch fast allen Zellen als N-Quelle dienen kann. Wenn man Harn-

<sup>1</sup> Doch ist damit noch nicht gesagt, daß die Ammoniakentgiftung jetzt durch Produktion organischer Säuren, also nach dem Typus der Ammon- und Säurepflanzen erfolgt! (K. WETZEL; Ref. d. Arb. von MEVIUS und ENGEL im Bot. Zbl. 17, 175 [1930].)

stoff in Zellen höherer Pflanzen oft nur in sehr geringen Mengen findet, hängt das wohl zweifellos mit dem hohen Gehalt derselben an Urease zusammen, einem spezifischen Fermente, welches ihn rasch zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zerlegt. Die jeweilige Harnstoffmenge ist also von der Bilanz seiner Bildung und seiner Spaltung abhängig (Lit. bei A. KIESEL 1927, sowie G. KLEIN und K. TAUBÖCK 1927, K. TAUBÖCK 1927, J. WEISSFLOG 1927, J. IWANOFF 1928).

*Organische Basen (einschließlich basische Aminosäuren).* (Methodisches vgl. H. P. VICKERY 1927.) Substanzen, die ebenfalls mit Aminogruppen beladen sind, basisch reagieren, wie die beiden Diaminosäuren Arginin und Lysin, sollten sich als intermediäre Produkte des N-Stoffwechsels ähnlich wie die Säureamide verhalten. Für das Arginin in den Coniferen hatte man das bisher auch angenommen; doch konnte K. MOTHES (1929) zeigen, daß das keineswegs der Fall ist. Es ist vielmehr als ein Abbauprodukt von Eiweißkörpern zu betrachten, an deren Molekülbau es oft erheblichen Anteil nimmt. Es wird relativ langsam weiterverarbeitet, während die intermediäre N-Bindung im Hungerzustande auch hier nach dem Amidtypus erfolgt. Wegen gleichen Gehalts von jeweils 6 C im Molekül mit dem heterocyclischen Histidin, ebenfalls einer Aminosäure, werden die beiden obenerwähnten Aminosäuren mit diesem nach A. KOSSEL als Hexonbasen zusammengefaßt, zumal sie auch viele andere Reaktionen gemeinsam haben, besonders die, mit Phosphorwolframsäure fällbar zu sein. In den Pflanzen überwiegt stets das Arginin bei weitem.

An rein organischen Basen können in der Pflanze eine größere Zahl vorkommen. G. KLEIN und M. STEINER (1928) haben Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, i-Butylamin, i-Amylamin als flüchtige Basen (neben  $\text{NH}_3$ ) gefunden. Sie sollen dem dissimilatorischen Stoffwechsel, und zwar bei einer lebhaften „Eiweißveratmung“<sup>1</sup> entstammen. Ihre Bildung können sie einer direkten Decarboxylierung der Aminosäure verdanken:  $\text{R} \cdot \text{CNH}_2 \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CO}_2$ . So ergibt Glykokoll  $\rightarrow$  Methylamin, Alanin  $\rightarrow$  Ätylamin, Valin  $\rightarrow$  Butylamin, Leucin  $\rightarrow$  i-Amylamin. Auch Methylierungen können zu ihrer Bildung führen, wobei vielleicht der Formaldehyd eine Rolle spielt. Schließlich spaltet eine Hydrolyse aus sekundären, tertiären und quarternären Betainen noch substituierte Aminreste ab.

Die physiologische Bedeutung der organischen Basen liegt nach unseren derzeitigen Kenntnissen noch im unklaren.

*Purinstoffe.* Den Basen, die sich als Derivate von Purin chemisch ableiten lassen, kommt dagegen besonders nach den Untersuchungen PURUCKERS (1931) (dort weitere Lit.) eine größere physiologische Bedeutung zu. Purin selbst, das nicht in der Natur vorkommt, setzt sich aus 2 Harnstoffresten zusammen, die durch eine dreigliedrige C-Kette mit ungesättigten Bindungen verknüpft sind (Purinabkömmlinge wie das Coffein, Theobromin und Theophyllin werden von manchen Autoren bereits zu den Alkaloiden gerechnet, was hier jedoch nicht geschieht). Die in Pflanzen vertretenen Purinbasen Xanthin (2,6 Dioxypurin), Hypoxanthin (6-Oxypurin), Adenin (6-Aminopurin) und Guanin (2-Amino-6-Oxypurin) werden offenbar wieder in den Stoffwechsel einbezogen. Der in ihnen gebundene Stickstoff kann gelegentlich bis zu 20% des Gesamtstickstoffs betragen. Auch oxydative Spaltungen der Nucleine, die ja bekanntlich besonders in wachsenden Organen angehäuft sind, führen dort wahrscheinlich über Harnstoff zur Bildung

<sup>1</sup> Den Ausdruck „Eiweißatmung“ wird man im von KLEIN verwendeten Sinne erst benutzen dürfen, wenn die energetische Bedeutung solcher Eiweißumsetzungen auch bei guter Kohlenhydratversorgung geklärt ist (vgl. S. 385). Im vorliegenden Artikel deckt sich daher diese Bezeichnung G. KLEINS besser mit dem Begriff „Dissimilatorischer Eiweißstoffwechsel“.



von Purinkörpern, und zwar von Allantoin, vielleicht unter Eingreifen sekundärer Reaktionen an den gebildeten primären Spaltprodukten. Allantoin fällt gleichfalls einem Abbau anheim, sofern nur die nötigen Kohlenhydrate zur Synthese N-haltiger Verbindungen vorhanden sind. Der Nucleinstoffwechsel ist somit als eine dem normalen Eiweißstoffwechsel zwar analoge, aber von ihm unabhängige Reaktionsfolge aufzufassen. TH. WEEVERS (1929) hat in der Matepflanze (*Ilex paraguariensis*) eine Häufung des Coffeins, also eines methylierten Harnsäureabkömmlings, bei Verdunklung der Blätter gefunden, was auf irgendwelche Zusammenhänge mit dem gesteigerten Eiweißabbau hinweisen dürfte. Doch sind diese direkten Beziehungen noch nicht genügend geklärt.

*Pflanzenalkaloide*<sup>1</sup>. Völlig unklar ist die physiologische Bedeutung gewisser heterocyclischer Basen, die als Alkaloide bezeichnet werden. Bezüglich der hierher gehörenden Stoffe sei auf den zweiten Teil dieses Handbuchs verwiesen, wobei zu bemerken ist, daß sie alle als Abkömmlinge des Chinolins, Isochinolins oder Pyridins aufzufassen sind. Nur die rein physiologischen Ergebnisse sollen hier kurz angeführt werden, weil sie zugleich in die Literatur einführen. Während z. B. K. MOTHES (1928) weder einen Zusammenhang der Nicotinbildung in Tabakpflanzen mit dem Eiweißstoffwechsel noch überhaupt eine wesentliche experimentelle Veränderung an dem Gehalt dieses Stoffes erzielt, wird für das gleiche Alkaloid von J. J. THERON und J. V. CUTLER (1925) angegeben, daß es als N-Reserve funktionieren kann. TH. WEEVERS mit H. D. VAN OORT (1929) haben bei Überwiegen dissimilatorischer Prozesse in den Blättern von *Cinchona* Alkaloidhäufung festgestellt. In diesen Fällen dürften die Alkaloide also sekundäre Produkte sein, die aus primären, nämlich „Dissimilations“-Produkten hervorgegangen sind. Die gelegentlich dabei notwendigen Methylierungen scheinen nach Th. SABALITSCHKA und JUNGERMANN (1926) in den Lupinen aber nicht durch Zufuhr gasförmigen Formaldehyds gefördert zu werden. Dagegen haben sich an diesem Objekte Einflüsse der Belichtung auf den Alkaloidgehalt nachweisen lassen (dieselben 1925). Ganz allgemein, also zusammen mit den bei F. CZAPEK (Biochemie 3, S. 125) zu findenden weiteren Angaben betrachtet, ist heute noch sehr wenig bekannt.

### c) Aufbau und Umsetzungen P- und S-haltiger Verbindungen.

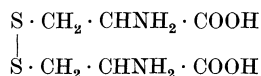
*α) Phosphorverbindungen.* Phosphor kann in der Natur nur in Gestalt der Orthophosphorsäure,  $H_3PO_4$ , von den Zellen aufgenommen und verwertet werden. Nach SCHULOW (zitiert nach KOSTYTSCHEW 1926, S. 270) wird in sterilen Kulturen auch Phytin assimiliert, und nach L. A. WHITING und A. F. HECK (1926 [1, 2]) sogar leichter als anorganischer Phosphor aufgenommen. Phytin gilt heute ohne Zweifel als sechsfacher Ester des Alkohols Inosit mit der Orthophosphorsäure. Es findet sich auch in den Zellen der Pflanzen. Besonders in den Globoiden der Aleuronkörner liegen seine Ca- und Mg-Salze vor (A. RIPPEL 1920, hier Literatur). POSTERNAK (1900) hatte angenommen, daß sich in Chloroplasten Formaldehyd direkt mit  $H_3PO_4$  vereinigt, und daß daraus das Phytin entsteht, das somit als ein direktes Produkt der C-Assimilation aufzufassen wäre. Doch reagiert  $H_3PO_4$  leicht mit allen Kohlenhydraten, so auch mit dem oft wenigstens spurenweise vorkommenden Inosit, so daß damit obige Annahme keineswegs erforderlich ist. Aus dem dissimilatorischen Kohlenhydratstoffwechsel sind ja die Hexosephosphorsäuren jetzt hinreichend bekannt und spielen dabei zweifellos eine wesentliche Rolle (vgl. S. 364).

Aus Phytin, das sich zur Phosphorspeicherung besonders zu eignen scheint, wird bei Bedarf stets die freie Phosphorsäure in der Pflanzenzelle hergestellt und auch als

<sup>1</sup> Zur Methodik s. die Arbeiten der KLEINSCHEN Schule (1926—1930) in der Österr. bot. Ztg., ferner MOTHES (1928).

solche in die übrigen Verbindungen, in denen Phosphor vorkommt, an- bzw. eingelagert. So findet sich der Phosphor „maskiert“, d. h. nicht direkt mit Reagenzien nachweisbar, in Nucleoproteiden, ferner in den Lecithinen, welche Ester des Glycerins mit einem Molekül  $H_3PO_4$  und zugleich mit zwei Molekülen höherer Fettsäuren darstellen. Schließlich kommt Phosphor vielleicht auch in labilen Phytin-Eiweiß-Körpern vor (S. MINKOWSKA 1926). Über die Veränderungen solcher P-Verbindungen hat G. KLEIN 1926 (hier Literatur) durch mikrochemische Studien neuerdings einigen Einblick gewonnen und ihre stetige Umwandlung aus organischer in anorganische Bindung wiederum feststellen können. Bildung und Abbau der organischen P-Verbindungen scheinen enzymatischer Natur zu sein (J. BODNAR 1925). Besonders lebhaft vollziehen sich diese Umsetzungen in wachsenden und sich teilenden Zellen. Man wird sie vielleicht nach den Vorschlägen von S. KÖHLER (1926) durch Ermittlung des mineralischen P, des Phytin-P und des Gesamt-P bestimmen und daraus rechnerisch den Eiweiß- und Phosphatid-P erfassen können. Durch diese 5 Stoffgruppen ließe sich dann der P-Stoffwechsel in ähnlicher Weise charakterisieren, wie dies für den N-Stoffwechsel bereits geschieht. Da die Oxydationsstufe des P sich nach unseren heutigen Kenntnissen im Organismus nicht ändert, bietet der P-Stoffwechsel selbst keine besonderen physiologischen Probleme. Dagegen versprechen seine Beziehungen, beispielsweise zum Nucleinstoffwechsel der Zelle, manche interessanten Aufschlüsse. So sollte man erwarten, daß das Auftreten von direkten bzw. indirekten Abbauprodukten des Nucleins mit einer Häufung anorganischer Phosphorsäure einhergeht (vgl. dazu KLEINS Ergebnis 1926). Der Gesamtumsatz des P in den Zellen überwiegt wohl meist den des Schwefels.

*β) Schwefelverbindungen.* Der Schwefel wird von den Zellen am besten in seiner höchsten Oxydationsstufe, als Ion  $SO_4''$ , aufgenommen. Nur für gewisse Pilze und Bakterien sind andere Möglichkeiten sicher bekannt (vgl. S. 369). Doch erfährt er in den Zellen eine weitgehende Reduktion, über deren Ablauf wir leider gar nicht unterrichtet sind. Wir wissen nur, daß er sich z. B. in der Aminosäure Cystein vorfindet, die ein  $\beta$ -Thioalanin  $SH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$  darstellt. 2 Moleküle dieser Verbindung gehen leicht durch Oxydation (d. h. Dehydrierung) in Cystin



über. Nach den neuesten Untersuchungen dürfte das Stoffpaar Cystein-Cystin als Redoxsystem (vgl. S. 366, ferner L. MICHAELIS 1929) eine besondere physiologische Bedeutung besitzen. Im Eiweiß muß neben Cystin, das bei der Eiweißhydrolyse erhalten wird, wohl auch die SH-Gruppe des Cysteins freiliegen. Nur so wird verständlich, daß besonders junge, plasmareiche Zellen mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung eine Rosafärbung ergeben, die für diese Gruppe charakteristisch ist. Da der S-Gehalt der meisten Eiweißkörper sehr niedrig ist, ist auch der S-Bedarf sehr gering. Wahrscheinlich finden alle S-Umsetzungen mit derartig weitgehend reduziertem Schwefel in der Zelle statt. Wir haben aber keine Vorstellung darüber, wo diese Stufen dort erstmalig hergestellt werden.

In den Senfölen und Lauchölen tritt Schwefel allenfalls in weit reduzierter Bindung auf, jedenfalls ohne direkte Bindung an Sauerstoff (vgl. S. KOSTYTSCHEW 1926, S. 269).

#### d) Schlußbemerkungen.

Die übrigen mineralischen Stoffe erfahren keine besonderen Umsetzungen im Zellstoffwechsel. Ihre Aufnahme und Verarbeitung sowie ihre Bindung ist

daher an anderer Stelle dieses Handbuchs besprochen (vgl. Kapitel Aschenstoffe von BORESCH, ferner S. 406). Die vielen organischen Substanzen aber, die weiterhin in Pflanzen noch gefunden wurden, insonderheit die aromatischen Verbindungen, sind stoffwechselphysiologisch so wenig bekannt, daß auf sie hier noch nicht eingegangen werden kann.

## C. Stoffwechselphysiologie der Gewebe und des Gesamtorganismus der höheren Pflanzen.

### I. Einleitung: Morphologisch-anatomische Grundlagen.

Wie schon eingangs erwähnt, ist der Stoffwechsel des Gesamtorganismus höherer Pflanzen im Vergleich zu der bisher betrachteten Einzelzelle häufig anderen, im wesentlichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten unterworfen, da diese Organismen sich aus einer Vielheit von Zellbausteinen zusammensetzen. Deren physiologische Funktion hat im Laufe der Stammesgeschichte der Pflanzenwelt vielerlei Wandlungen erfahren, die zur Arbeitsteilung und damit zur Formdifferenzierung führten. Eine besondere Teildisziplin der Botanik, die physiologische Pflanzenanatomie, stellt sich die Aufgabe (vgl. G. HABERLANDT 1929), den Zusammenhang zwischen dem verschiedenen Bau der einzelnen Formbestandteile und ihrer physiologischen Funktion zu ermitteln. „Indem nun eine bestimmte Funktion dem Beobachter als Ziel und Zweck der betreffenden Bauverhältnisse erscheint, kleidet sich der Nachweis des Zusammenhangs zwischen Bau und Funktion in das Gewand einer teleologischen Erklärung.“ Mag nun letztere nur ein Weg sein, uns den Zusammenhang zwischen Bau und Funktion begrifflich näherzubringen oder als Ergebnis zweckmäßig („zielstrebig“) waltender Naturkräfte aufgefaßt werden, niemals wird sie die eingangs gestellten Forderungen physiologischer Forschungsrichtung erfüllen, nämlich auf dem Wege der Homologie- bzw. Analogieschlüsse (vgl. REICHINSTEIN 1930) von den Ergebnissen der „exakten“ Naturwissenschaften her dem Verständnis der Erscheinungen der belebten Welt näherzukommen. Dennoch sind die Ergebnisse der anatomischen Pflanzenphysiologie grundlegend für eine rein kausal-physiologische Betrachtung der Stoffwechselercheinungen.

Im Pflanzenkörper sind durchaus nicht nur lebende Elemente an der Durchführung stoffwechselphysiologischer Prozesse beteiligt. Auch nach dem Zelltode sind die von den Zellwänden umgebenen Lumina vermöge ihrer besonderen Gestaltung imstande, als Leitungsbahnen für Wasser und Nahrungsstoffe zu dienen. Sogar die Zellzwischenräume oder Intercellularen, die fast stets mit zunehmender Differenzierung wachsender Pflanzenteile sich ausbilden, erfüllen besondere stoffwechselphysiologische Aufgaben, indem sie den Gasaustausch der lebenden Zellelemente vermitteln.

## II. Autotrophe Pflanzen.

### 1. Gaswechsel<sup>1</sup>.

#### a) Allgemeines.

Der Gesamtorganismus der höheren grünen Pflanzen steht, wie alle seine Zellen, mit der Umgebung in stetem Stoffaustausch, mit der umgebenden Atmosphäre insbesondere auch in einem Austausch von Gasen. Dabei sind nicht nur die für den Energie- und Baustoffwechsel erforderlichen Gase CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, sondern auch Wasserdampf — physikalisch betrachtet — grundsätzlich den

<sup>1</sup> Vgl. RENNER 1913, BENECKE 1924.

gleichen Gesetzmäßigkeiten unterworfen. Während aber innerhalb der Temperaturgrenzen des Lebens  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  immer nur als Gase auftreten, kann beim Wasser sowohl der flüssige als auch der gasförmige Aggregatzustand vorliegen. Es entspricht demnach nur ein kleiner Teil des Gesamtwassers der Pflanze, welcher jeweils von der mit der Temperatur veränderlichen Dampfspannung abhängt, den Gasen  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$ , und nur für diesen gelten also auch die zunächst zu behandelnden allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des Gasaustausches der ganzen Pflanze.

In den einzelnen Zellen der Gewebe vollzieht sich der Austausch der notwendigen Gase nach den Gesetzen der Osmose bzw. Permeabilität. Dabei treten die Gasmoleküle  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  aus den Intercellularlücken gelöst in die Membran ein. Die Ausbildung einer großen Oberfläche der Zellen gegen diese miteinander kommunizierenden Gewebelücken sorgt für die erforderliche Geschwindigkeit dieser Prozesse. Eine Gasdurchmischung in dem so gebildeten Intercellularsystem kann dann außer durch Diffusion auf dem Wege der Bildung von Konvektionsströmen durch einseitige Erwärmung erfolgen, wenn der Reibungswiderstand nicht zu groß, d. h. die Gewebelücken nicht zu eng sind. (Felderbildung durch die Leitbündel in manchen Blättern!) Da ferner durch den Zellstoffwechsel dauernd, und zwar lokal verschieden, die Zusammensetzung der Binnenluft geändert wird, wobei etwa durch Bildung sich leicht lösender  $\text{CO}_2$  und deren Abdiffusion lokale Druckschwankungen auftreten, wird ebenfalls für eine stete, wenn auch geringe Bewegung der Gase im Pflanzeninnern Sorge getragen. Ganz allgemein betrachtet arbeitet ja die  $\text{CO}_2$ -Assimilation auf die Erzeugung positiver, die Atmung auf die negativer Gasspannungen hin (vgl. W. PFEFFER [1], S. 181) und diese Prozesse verlaufen zudem in den Pflanzenorganen mit verschiedener Intensität. Auf diesen Erscheinungen beruht der Blasenaustritt aus den Schnittflächen belichteter Wasserpflanzen, die in Wasser leicht lösliche  $\text{CO}_2$  durch Diosmose aufnehmen und das bei der Assimilation befreite  $\text{O}_2$  auf dem gleichen Wege nicht so schnell verlieren, so daß Überdrucke zu blasenförmiger Gasabgabe führen. Dabei handelt es sich natürlich nicht um reinen Sauerstoff, denn  $\text{N}_2$  tritt durch Diffusion ebenfalls mit in das Intercellularsystem ein und wird passiv immer wieder mit ausgetrieben.

Massenströmungen der intercellularen Gase können ferner infolge lebhafter Bildung bzw. Kondensation von Wasserdampf entstehen, die gleichfalls Druckschwankungen der eingeschlossenen Gase im Gefolge haben. Diese Vorgänge sind bei Wasserpflanzen von URSPRUNG (1912) näher untersucht worden.

In entsprechender Weise wird die Gasatmosphäre in Bewegung gebracht, die sich in den abgestorbenen Holzzellen von Pflanzen abscheidet und meist unter negativen Drucken steht (vgl. P. CLAUSSEN 1901). Nach den Gasanalysen LINDNERS (1916) ist der Unterdruck darin wohl hauptsächlich dadurch bedingt, daß immer weniger  $\text{CO}_2$  in diese Gasräume gelangt als  $\text{O}_2$  aus ihnen entweicht, da die in den Hydrophasen der Pflanze leicht lösliche  $\text{CO}_2$  in dieser Form leicht mit dem Saftstrom abtransportiert wird. Ein direkter Gasaustausch mit der Außenluft ist in diesen von Zellwänden umgebenen Räumen ebenso wenig möglich wie bei allen geschlossenen Intercellularsystemen.

Nach Berechnungen von B. GENEVOIS (1928), denen dynamische Betrachtungen zugrunde liegen, hat der Gasaustausch innerhalb des Intercellularsystems auf dem Wege der Aerodiffusion sicherlich eine sehr erhebliche Bedeutung und dürfte z. B. in unterirdischen Pflanzenorganen dem durch Massenströmungen dann erheblich überlegen sein, wenn letztere nicht etwa durch Wasserdampfkondensationen darinnen besonders lebhaft ablaufen. Leider sind noch keine Untersuchungen darüber vorhanden.

Das *Intercellularsystem als Ganzes* kann seinen Gasbestand auf verschiedene Weise austauschen. Bei den Wasserpflanzen sowie auch manchen Organen von Landpflanzen ist es gegen die Atmosphäre durch eine lückenlose Epidermis und oft noch durch eine diese überlagernde Cuticularschicht abgeschlossen (geschlossenes Intercellularsystem). Dann steht als Weg für den Gaswechsel des Gesamtorganismus nur Diosmose durch diese begrenzenden Schichten offen. Bei den höheren Landpflanzen dagegen sind besondere Ausführgänge vorhanden (offene Intercellularsysteme), die man im allgemeinen als Pneumathoden bezeichnet. Durch diese kann ein Gasaustausch auf dem Wege der freien Diffusion oder auch durch Massentransport (Filtration: G. HABERLANDT) erfolgen.

Der *Massenaustausch* der Gase durch die Pneumathoden ist weniger von deren Bau und Beschaffenheit abhängig; er wird vielmehr stets dann erfolgen, wenn zwischen Binnen- und Außenluft Druckdifferenzen bestehen, was natürlich durch den Luftdruckwechsel immer mehr oder weniger der Fall sein wird. Doch können Druckdifferenzen auch durch Saugwirkungen des Windes erzeugt werden (BERNBECK 1924, Fr. NETOLITZKY 1926). Die Windschwankungen müssen dann besonders an Blättern lebhaftere Durchlüftung zur Folge haben. In kompakten Organen kommt derartigen Erscheinungen zweifellos nur eine geringe Bedeutung für die Gesamtbilanz des Gaswechsels zu, da der „schädliche Raum“ im Vergleich zum „nutzbaren Raum“ sehr groß ist, anders also als etwa beim Säugetier, wo das stark variable Gasvolumen der Lungen das der Ausführgänge (Nase, Rachen, Luftröhre) erheblich übertrifft. Das gilt auch für die Bedeutung der Volumänderungen, wie sie durch den Wind und andere Erschütterungen in Pflanzenorganen auftreten. Die fast überall zahlreich vorhandenen Gewebeversteifungen (Stereiden usw.) verhindern zudem stärkere Deformationen und setzen dadurch sowieso den Massenaustausch von Gasen auf diese Weise herab (BARANETZKY).

Von regelmäßigen, aktiven Atembewegungen ist in der Pflanze nichts Sicheres bekanntgeworden, von neuerdings durch M. G. STÄLFELT (1929) beobachteten rhythmischen Volumenänderungen an Blattzellen abgesehen, die in diesem Sinne gedeutet werden könnten. H. KERL konnte z. B. ihr Vorkommen an Schließzellen von Spaltöffnungen nicht bestätigen. Ob ihre Ausmaße dazu ausreichen würden, einen wesentlichen Einfluß auf die Gesamtbilanz des Gaswechsels auszuüben, läßt sich nicht überblicken. Das gleiche gilt von den Volumänderungen der intercellularen Räume, wie sie im Zusammenhange mit Schwankungen der Wasserbilanz von W. ALEXANDROW (1923) beobachtet sind.

Der Gasaustausch durch Pneumathoden auf dem Wege der *Diffusion* wird von deren Gestalt weitgehend beeinflusst. Sofern diese unveränderlich ist, wie bei den Lentizellen<sup>1</sup> oder jenen Gewebelücken, welche beim Durchbruch der Seitenwurzeln durch die Wurzelrinde entstehen, ist der Gaswechsel von vornherein in seinen Ausmaßen festgelegt. Die Lentizellen können zwar in manchen Fällen während des Winters durch Ausbildung von Korkschiechten mehr oder weniger verschlossen werden; dann wird während dieser Jahreszeit auch der Gasaustausch durch sie — und zwar der auf dem Wege der freien Diffusion — entsprechend herabgesetzt. Doch haben diese jahreszeitlichen Durchlässigkeitschwankungen für den gesamten Gasaustausch relativ geringe Bedeutung im Hinblick auf die raschen Gestaltsänderungen, die die Spaltöffnungen (Stomata) der höheren Pflanzen erfahren können.

Jede *Spaltöffnung* stellt eine von zwei Schließzellen begrenzte Intercellularlücke in der Epidermis zumeist grüner Pflanzenteile dar. Sie verbindet das

<sup>1</sup> Lentizellen sind aufgelockerte Stellen in sonst undurchlässigem Korkgewebe, das als sekundäre „Hautschicht“ auftritt.

Intercellularsystem mit der Außenwelt. Die Schließzellen haben vielfach halbmondförmige Gestalt. Ihre Wände sind stets verschieden verdickt. So kann die Außen- und Innenwand sehr verstärkt sein, während die Seitenwände dünn und elastisch geblieben sind (Dikotylentypus). In anderen Fällen erfahren die Außen- und Innenwände nur partielle Verdickungen (Gramineentypus). Wie auch im einzelnen die anatomische Differenzierung sein mag, immer gestattet sie eine Veränderung der Spaltweite, insbesondere der Zentralspalte, durch Veränderungen des Turgors der Schließzellen. Bei geringem Turgor ist die Spalte geschlossen. Eine Turgorzunahme führt schließlich zu Dehnungen der dünnen Wandteile sowie zu Gestaltsänderungen der Schließzellen, Vorgänge, die eine Öffnung der Spalte zur Folge haben.

Den Öffnungszustand der Spalten kann man außer durch direkte mikroskopische Beobachtungen und Messungen (evtl. unter Benutzung eines Vertikalilluminators) oder durch indirekte Messungen an Kollodiumabgüssen der Spalten noch durch Auftropfen von Flüssigkeiten auf die spaltöffnungsführenden Organe prüfen. Besonders eignen sich hierfür Blätter, deren Intercellularsystem hierbei mehr oder weniger infiltriert wird (Infiltrationsmethode, vgl. M. G. STÄLFELT 1916), was man dann am Durchscheinendwerden derselben erkennt. Die Verwendung verschieden zäher Flüssigkeiten gestattet weitere Abstufungen, da bekanntlich leicht bewegliche Flüssigkeiten schneller eindringen als zähflüssige. Noch leichter dringen natürlich Gase ein: Gasdiffusion. FR. WEBER (1916) benutzt die Bräunungen, die im Blattgewebe nach Eindiffundieren von  $\text{NH}_3$  auftreten, zur Demonstration der Spaltenweite. Jedoch ist eine quantitative Auswertung der Beobachtungen mit den Infiltrations- und Diffusionsmethoden unmöglich. Das gleiche gilt für die mit Hilfe der Porometermethode gewonnenen Ergebnisse: Man saugt oder drückt aus einem kleinen, aufgeklebten Glöckchen Luft durch die Spaltöffnungen und kann deren Durchtritt in einem Steigrohr verfolgen. Die so ermittelten relativen Porometerzeiten sind dann in sehr komplizierter Weise von der Spaltengröße abhängig. (Weitere Methoden bei BURGERSTEIN und A. SEYBOLD 1929.)

Die Turgoränderungen der Schließzellen sind abhängig vom Wassergehalt und vom Gehalt des Zellsaftes an gelösten Substanzen. Dadurch hat der Wassersättigungszustand des Gesamtorganismus Einfluß auf die Öffnungs- und Schließbewegungen der Spalten. Die in den Schließzellen enthaltenen Chloroplasten verändern durch Stärkebildung bzw. Rückverwandlung derselben in Zucker den osmotischen Wert des Zellsaftes, ein Vorgang, der von den verschiedensten äußeren Reizen beeinflusst wird (W. S. ILJIN 1915). So bewirkt z. B. das Licht, daß die Chloroplasten in Gegenwart von  $\text{CO}_2$  zu assimilieren und damit neue osmotisch wirksame Substanz zu bilden vermögen.

Der Spannungszustand der den Schließzellen benachbarten Zellen hat auf den Öffnungszustand der Spalten ebenfalls einen merklichen Einfluß. Unter seiner Berücksichtigung hat man nach M. G. STÄLFELT (1929) drei verschiedene Reaktionssysteme zu unterscheiden, mit deren Hilfe die Spaltenweite der Schließzellen von *VICIA FABA* geregelt wird:

1. Ein passives, dessen Mechanismus im Spannungsgleichgewicht zwischen den Schließzellen und den Epidermiszellen besteht. Dabei hängt der Innendruck der Schließzellen von den Reaktionsabläufen in der vorhergehenden Zeit, der der Epidermiszellen vornehmlich vom Wasservorrat ab, verändert sich also mit diesem und erreicht oft schon bei sehr geringem Wasserverlust ein Minimum. Dann sind die Spaltbewegungen vom Wassergehalt der Pflanze am geringsten beeinflusst, während sonst dieses System unabhängig von den Schließzellen die Spaltweite vornehmlich durch den Turgor der Epidermiszellen verändert.

2. Ein „photoaktives“ System, das auf Lichtreaktionen in den Schließzellen beruht, einmal durch Verschiebung der enzymatischen Reaktionen Stärke  $\rightleftharpoons$  Zucker, zum anderen auf Reizerscheinungen, die — wohl infolge von Permeabilitätsänderungen (N. KISSELEW 1925, M. NIKOLIĆ 1925) — durch das obenerwähnte passive Reaktionssystem zu Spaltbewegungen führen (s. auch K. PAETZ 1930).

3. Ein „hydroaktives“ System, das auf Änderungen des Turgordruckes der Schließzellen in Abhängigkeit vom Wassergehalt beruht, so daß diese aktiv Volumänderungen erfahren. Mit abnehmendem Wassergehalt der Pflanze steigt der Wirkungsgrad dieses Reaktionssystems.

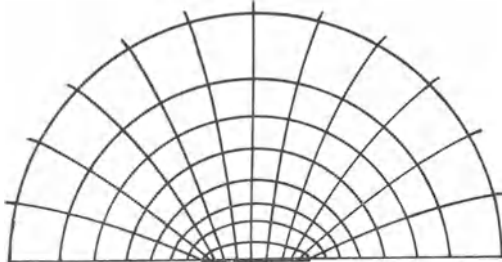


Abb. 18a. Niveaulinien gleicher Konzentration der Gase über einer Spaltöffnung. (Nach BROWN und ESCOMBE. 1900.)

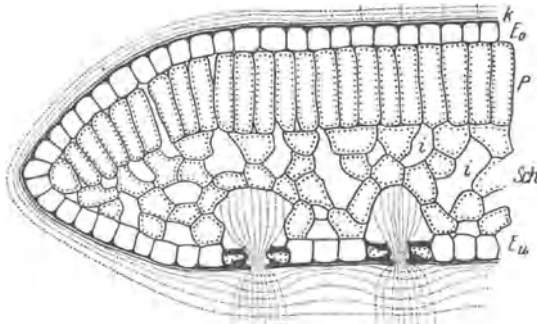


Abb. 18b. Niveaulinien gleicher Gaskonzentration über der Epidermis eines Blattes. (Aus SIERP, Naturwissenschaft. 1930.)

$P$  = Palisadenschicht.  $E_o$  = obere Epidermis.  
 $Sch$  = Schwammparenchym.  $k$  = Cuticula.  
 $E_u$  = untere Epidermis.  $i$  = Intercellularen.

schmelzen (vgl. Abb. 18b). Dadurch wird es verständlich (vgl. BROWN und ESCOMBE 1905), daß derartige Poren sie nur sehr geringen Diffusionswiderstand bieten und somit der Gasaustausch sich dem an einer freien Oberfläche annähern kann (H. SIERP und A. SEYBOLD 1928, B. HUBER 1928). Wenn es dazu in Wirklichkeit nicht ganz kommt, so trägt daran die Ausdehnung der Spaltöffnungen in die Tiefe die Schuld. Obige Vorstellung wird aber auch nur deshalb in den seltensten Fällen verwirklicht sein, da sie beiderseits ruhende Gasmassen zur Voraussetzung hat. Sobald jedoch die Ausbildung derartiger Niveaulinien verhindert wird, ergeben sich natürlich verschiedene Abweichungen, die je nach den Umständen sowohl zu einer Beschleunigung als auch Verminderung der Austauschgeschwindigkeiten führen können. Beispielsweise wird durch Wind eine über den Spaltöffnungen gebildete Wasserdampfkuppe zerstört und dadurch die Abgabe von Wasserdampf durch die Pflanzen entsprechend beschleunigt oder bei Pflanzen in der Nähe des Waldbodens durch Luftzug neue,  $CO_2$ -reiche Luft an die Blattoberflächen herangebracht und

Die Wirkung der Spaltöffnungen auf die Diffusion von Gasen ist zunächst als eine Verminderung des Diffusionsquerschnitts bzw. eine Erhöhung des Diffusionswiderstandes aufzufassen. Betrachtet man die Wirkung einer einzelnen Spalte, die man in ein Diffusionsgefälle einschaltet, so wird man über und unter ihr eine Reihe von Orten ermitteln können, an denen das diffundierende Gas jeweils gleiche Konzentration besitzt. Derartige Punkte lassen sich zu sog. Niveaulinien vereinigen (vgl. Abb. 18a u. b). Für die Einzelspalte haben sie die Gestalt von Kuppen, die je nach dem Konzentrationsgefälle eine mehr oder weniger starke Wölbung besitzen.

Nun liegen aber die Spaltöffnungen in den Pflanzenepidermen meist so dicht beieinander, daß die Niveaulinien der einzelnen Spalten einander berühren und sogar miteinander ver-

damit die Aufnahmegeschwindigkeit der  $\text{CO}_2$  gesteigert (vgl. dazu RENNER 1910). Allerdings kann der Einfluß bewegter Luft wiederum in mancherlei Weise herabgesetzt werden, einmal dadurch, daß Haare über vielen Blättern eine Luftschicht fixieren, oder dadurch, daß die Spaltöffnungen in die Oberfläche eingesenkt und die Vorhöfe vertieft werden. Bei manchen Pflanzen kommt es sogar zur Ausbildung mehrerer Vorhöfe. Alle derartigen Einrichtungen erschweren damit auch jeglichen Gasaustausch, wenn auch im einzelnen in verschiedenem Maße.

Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der in Frage kommenden Gase durch enge Spaltöffnungen kann zweifellos dadurch noch speziell etwas beeinflußt werden, daß die Gasmoleküle verschiedene Affinitäten zu den Oberflächenschichten der Spalten besitzen, wodurch sie mehr oder weniger starke Reibung erfahren. Auskleidung des Vorhofes und der Spalte mit Cuticularschichten setzen so zweifellos dem Durchtritt von Wassermolekülen mehr Widerstand entgegen als dem von  $\text{O}_2$ - oder  $\text{CO}_2$ -Molekülen, welche sich beide in den Cuticularsubstanzen mehr oder weniger lösen können.

Derartige Einflüsse der Affinität der Gase zu den Substanzen der cuticularen und epidermalen Grenzschicht sind im wesentlichen für den *cuticularen Gasaustausch* entscheidend, wie er sich neben dem Gasaustausch durch Diffusion jederzeit *durch Osmose* vollzieht. Die Gesetzmäßigkeiten dafür sind die gleichen, wie sie für die Erscheinungen der Permeabilität (vgl. S. 346) entwickelt wurden (s. dazu besonders NORTHROP 1928). Doch hat man dabei zu bedenken, daß es sich um keine homogenen Schichten handelt. So geht aus Untersuchungen von L. BUSCALIONI und G. POLLACCI sowie von K. RUDOLPH hervor, daß die Stellen der Cuticula über den Grenzständen der Epidermiszellen für die Osmose wasserlöslicher Substanzen zumeist einen geringeren Widerstand bieten als die Stellen über der Fläche der Epidermiszellen.

#### b) Spezielles Verhalten der einzelnen Gase.

*Sauerstoff.* Die Versorgung der einzelnen Zellen mit  $\text{O}_2$  ist im allgemeinen insofern günstig gestellt, als die  $\text{O}_2$ -Tension der Luft mit 21% sowohl auf dem Wege der Diffusion als auch auf dem der Osmose hohe Durchtrittspotentiale schafft. Die Durchlässigkeit der Cuticularschichten für  $\text{O}_2$  ist noch verhältnismäßig gut, so daß beispielsweise unterseits vaselinierte Blätter, deren Spaltöffnungen außer Funktion gesetzt sind, durch die Cuticula hindurch noch genügend Sauerstoff zur Atmung erhalten. Das wird auch bei natürlichem Spaltöffnungsverschluß, hauptsächlich bei dünnen Pflanzenorganen, der Fall sein. Im Boden, insbesondere im Sumpf, wird die Tension des Sauerstoffs durch die rege Tätigkeit von Mikroorganismen häufig herabgesetzt. In solchen Fällen sind dann die Wurzeln der Pflanzen auf eine Sauerstoffzufuhr aus den oberirdischen Organen durch das Intercellularsystem angewiesen. Spezielle Bewohner solcher Standorte besitzen häufig sogar besondere Organe, Atemwurzeln oder Pneumatophoren, die auf kurzem Wege eine gute Verbindung zwischen Luftraum und Verbrauchsort des Sauerstoffs herstellen.

Bei keimenden Samen stellt die Samenschale oft ein Hindernis für die Sauerstoffaufnahme dar. Daher kommt es, daß zur Zeit beginnender Samenquellung gewöhnlich nur geringe Sauerstoffaufnahme stattfindet, die Zellen also auf intramolekulare Atmungsvorgänge zur Energiegewinnung angewiesen sind. Erst im Augenblicke der Durchbrechung der Samenschale kann die normale Sauerstoffatmung in vollem Umfange einsetzen.

*Kohlendioxid.* Bei  $\text{CO}_2$  können zwei Wanderungsrichtungen für die Pflanze von Bedeutung werden. In assimilierenden Organen ist der Zustrom von  $\text{CO}_2$  unbedingtes Erfordernis, in nur atmenden Pflanzenorganen aber der Abstrom



unerlässlich, weil sonst einmal die Reaktion des Zellinnern geändert, zum andern aber durch Massenwirkung die Intensität der Atmungsprozesse abgebremst wird (vgl. J. J. WILLAMAN und J. H. BEAUMONT 1928). Das wandernde  $\text{CO}_2$  kann neben dem Wege durch die Pneumathoden zufolge seiner guten Löslichkeit in Wasser auch den der Osmose — wenigstens in beschränktem Umfange — benutzen, besonders wenn die Außenwände nicht cutinisiert sind. Aber auch wenn die Epidermen cutinisiert sind, ist eine geringe Permeabilität für  $\text{CO}_2$  noch vorhanden. Doch überwiegt beispielsweise an Blättern, die nur unterseits Spaltöffnungen führen, die Abgabe der Atmungskohlensäure auf dieser Unterseite die der Oberseite bei weitem (F. F. BLACKMAN)<sup>1</sup>. Dementsprechend reicht die cuticulare Durchlässigkeit nicht aus, um assimilierende Zellen mit  $\text{CO}_2$  zu versorgen, was der obige Vaselinierungsversuch gleichfalls zeigt: Die bestrichenen Stellen sind nicht in der Lage, in ihren Chloroplasten Stärke zu bilden. Daraus folgt, daß die Intensität der Assimilation durch die Spaltöffnungsbewegungen stark beeinflußt wird, wie in einer Reihe von Untersuchungen gezeigt wurde (vgl. z. B. M. G. STÅLFELT 1926, N. JOHANSSON und M. G. STÅLFELT 1928, E. J. MASKELL 1928 a, b). Die Bedingungen der  $\text{CO}_2$ -Zufuhr zu den Chloroplasten sind eingehender von SCHRÖDER (1924) und ROMELL (1926) untersucht worden. Da der Gehalt der Luft an  $\text{CO}_2$  sehr gering ist, wird jede Erhöhung desselben die Bedingungen für die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme durch die Pflanze günstiger gestalten. Das zeigt sich sowohl in der günstigen Wirkung der  $\text{CO}_2$ -Düngung auf die Kulturpflanzen (vgl. z. B. E. REINAU 1920, H. NIKLAS, K. SCHARER und A. STROBEL 1924), als auch bei Schattenpflanzen, welche durch den  $\text{CO}_2$ -Reichtum der Luft ihres Standorts befähigt sind, kurze Zeiten günstiger Belichtung intensiv für die Assimilation auszunutzen (M. GEIGER 1927, LUNDEGÅRDH 1930). Auch der hohe  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Boden wird zweifellos von vielen Pflanzen verwertet, entweder direkt durch Rosettenblätter, die dem Boden dicht aufliegen (E. REINAU 1930), oder auch indirekt dadurch, daß mit dem aufgenommenen Bodenwasser gelöste  $\text{CO}_2$  zu den Blättern geführt wird (R. BANAL 1926). Letzteres zeigt sich bei Untersuchung des Gaswechsels an intakten Wurzeln gut transpirierender Pflanzen. Sie nehmen nach R. CERIGHELLI (1921) reichlich  $\text{O}_2$  auf, ohne dafür eine entsprechende Menge  $\text{CO}_2$  abzugeben.

*Wasser.* Wasser in Dampfform wird von den Pflanzen im wesentlichen nur abgegeben. Man bezeichnet diesen Vorgang als *Transpiration*. Er führt meist zu ungleich größeren Gewichtsänderungen des gesamten Pflanzensystems gegenüber der  $\text{O}_2$ -Aufnahme oder  $\text{CO}_2$ -Abgabe bei der Atmung sowie der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme bei der Assimilation, so daß man unter Vernachlässigung letzterer Vorgänge die Wasserabgabe bequem durch Wägungen feststellen kann. Dabei hat man dafür Sorge zu tragen, daß wirklich nur die zu untersuchenden Oberflächen transpirieren. Die Gefäße, in denen die Pflanzen gezogen werden, sind also sorgfältig abzudichten. (Bezüglich der Ausführung derartiger Untersuchungen s. die spezielle Literatur, die durch BURGERSTEIN (1904—1925) sowie A. SEYBOLD (1929/30) leicht zugänglich gemacht ist.) Natürlich ist die Abfangung des abgegebenen Wasserdampfes durch hygroskopische Mittel und die nachträgliche Wägung der sie enthaltenden Apparate ebenso möglich, doch zumeist umständlicher. Dafür macht sie aber oft von den Gewichtsänderungen durch andere Gaswechselprozesse unabhängig, was in manchen Fällen erwünscht ist. Alle anderen Methoden der Transpirationsbestimmung sind nur qualitativer Natur und vermögen daher nur beschränkt Auskunft über die Wasserdampfabgabe

<sup>1</sup> Die Behinderung der  $\text{CO}_2$ -Abgabe durch Cuticularschichten der Samenschale zeigt sich auch an den porenfreien Samenhäuten (H. SIERP 1925).

zu geben, so z. B., wenn es sich um den lokalen Nachweis stark transpirierender Blattstellen handelt, wie sie etwa panaschierte Blätter aufweisen (vgl. A. KÜMMLER 1924), oder bei Vergleich der Transpirationsverhältnisse von Blattober- und Unterseite. Man kann dazu Filtrierpapier verwenden, das mit Kobaltnitrat- oder -chloridlösung getränkt und getrocknet ist (Kobaltmethode). An den transpirierenden Stellen färbt sich dann das in trockenem Zustande blaue Papier mehr oder weniger rot. In ähnlicher Weise gestattet das Aufsetzen von Hygrometern auf die Blattfläche eine Abschätzung der Wasserdampfabgabe. Geeignet dafür sind Gramineengrannen, Hornblättchen oder Cellophanpapier- bzw. Gelatinefolienstreifen, die sich auf der wasserdampfaufnehmenden Seite stärker ausdehnen und dadurch mehr oder weniger von der transpirierenden Oberfläche wegkrümmen. Mitunter wird auch der Zustand der Spaltenweite als ein Maß für die Transpirationsgröße herangezogen. Die Methoden zu deren Ermittlung sind bereits S. 393 besprochen. Falls die Wasserdampfabgabe durch einen Pflanzenteil mit der Wasseraufnahme aus einem Vorratsgefäß übereinstimmt, kann man diese auch volumetrisch erfassen (Potometer, vgl. S. 400). Bei abgeschnittenen Sprossen erhält man damit vielfach brauchbare Resultate, während ganze Pflanzen, die das Wasser durch ihr Wurzelsystem aufnehmen, häufig nicht die entsprechende Menge Wasser transpirieren lassen, so daß sich dann Fehler ergeben (vgl. S. 404).

Wie schon im allgemeinen Teil (S. 394) gezeigt wurde, hängt jeglicher Gasaustausch von den Konzentrationsdifferenzen zwischen Intercellularsystem und Außenluft ab, die Transpiration also von der Wasserdampfspannung im Intercellularsystem und in der Umgebung. Beide Tensionen sind mannigfachen Änderungen unterworfen, von denen zunächst die in der Umgebung betrachtet werden sollen.

Soweit die Transpiration physikalisch-chemisch bedingt ist, läßt sie sich mit der Verdunstung an toten Körpern in Parallele setzen. Insofern gelten also die Verdunstungsgesetze auch für die Erscheinung der Transpiration. Die Verdunstung irgendeiner freien Wasseroberfläche bzw. eines mit Wasser gesättigten porösen Körpers hängt im wesentlichen von der Dampfspannung der Luft ab, die geringer als an der verdunstenden Oberfläche sein, also weniger als 100% betragen muß. Die Verdunstungsgröße ist dieser Differenz annähernd proportional. Man bezeichnet sie als Sättigungsdefizit und versteht darunter diejenige Wasserdampfspannung — in Millimeter Hg  $0^{\circ}/760$  mm —, die bis zur völligen Sättigung der Luft mit Wasserdampf fehlt. Beträgt an der verdunstenden Oberfläche die Dampfspannung nicht 100%, sondern weniger, so ist natürlich die Verdunstung nicht mehr dem Sättigungsdefizit, sondern der Differenz zwischen eben dieser Dampfspannung und der der Luft proportional. Da die transpirierende Pflanze keiner freien Wasseroberfläche entspricht, erreicht die Intensität der Transpiration auch fast nie deren Verdunstungsgröße. Vergleicht man die Transpiration dennoch mit der Verdunstung dieser Wasseroberfläche, so erhält man eine Vorstellung von dem relativen Verhalten beider wasserdampf-abgebender Körper, und man bezeichnet daher das Verhältnis Transpiration/Evaporation als „*relative Transpiration*“. Sie ist also fast immer kleiner als 1. Man mißt die Verdunstung oder Evaporation der freien Wasseroberfläche in solchen Fällen vielfach mit sog. Evaporimetern bzw. Atmometern (vgl. u. a. O. STOCKER 1929).

Verdunstung und Transpiration sind von der *Temperatur* abhängig, hauptsächlich, weil durch diese Vorgänge der Körper eine Abkühlung erfährt. Wärmezufuhr zu solchen Systemen wird die Wasserdampfabgabe daher beschleunigen, denn die Wasserdampfspannung wird an ihren Oberflächen dadurch erhöht. Da bei Apparat und Pflanze die Abkühlung durch Wasserabgabe bzw. die Erwärmung

etwa durch Beleuchtung wohl meist verschieden verläuft, wird die relative Transpiration, die auf Grund obiger Ausführungen errechnet werden kann, durchaus nicht immer ein zutreffendes Maß darstellen.

Durch *Luftbewegung* wird das Potentialgefälle zwischen transpirierendem bzw. evaporierendem System und umgebender Luft steiler, weil die bereits stärker mit Wasserdampf gesättigten Luftschichten immer wieder weggeführt werden. Dabei hat die Gestalt des wasserabgebenden Körpers wesentlichen Einfluß (H. SIERP und A. SEYBOLD 1927), denn die Luft, die vom Rande des Körpers her über dessen Oberfläche hinwegstreicht, wird dabei mehr und mehr wasserdampfgesättigt und setzt dementsprechend auf ihrem weiteren Wege das Potentialgefälle immer weniger herab. Alle Erfahrungen dieser Art, über die wir bisher verfügen, sind jedoch an Modellen gewonnen. Speziell über den Einfluß der Blattgestalt sind wir noch gar nicht unterrichtet.

Die Wasserabgabe der Blätter erfolgt entweder durch die Cuticularschichten oder durch die Spaltöffnungen. Eine Cuticula ist für Wasser sehr wenig durchlässig. Bei Blättern, bei denen sie in hohem Grade ausgebildet ist, überwiegt daher die stomatare Transpiration die cuticuläre bei weitem. Man kann jedoch das Verhältnis beider zueinander allein bei nur einseitig Spaltöffnungen führenden Blättern abschätzen, dadurch etwa, daß man die Transpiration der Blattoberseite mit der der Unterseite vergleicht. Man hat dafür Werte zwischen 1 : 2,45 (*Tilia*) bis etwa 1 : 40 (*Aucuba*) gefunden, woraus die ganz verschiedene Bedeutung der beiden Transpirationswege bei verschiedenen Objekten deutlich hervorgeht. (Vgl. dazu auch R. CUNZE, ferner M. DIETERICH.)

Die cuticuläre Transpiration ist keiner physiologischen Regulation unterworfen. Sie erfährt nur dann Schwankungen, wenn die Cuticularschichten durch ausgiebige Benetzung mit Wasser etwas imbibiert und dadurch für dieses wegsamer geworden sind. Das mag in der Natur als eine Folge der Betauung gelegentlich in Erscheinung treten, ohne daß man zur Zeit in der Lage wäre, die Bedeutung dieses Naturvorganges für die Gesamtbilanz der Transpiration abzuschätzen.

Die stomatare Transpiration hängt einmal von dem Wasserdampfdruck im Intercellularsystem, zum anderen vom Öffnungszustand der Spalten ab. Letzteres ist bereits S. 393 erwähnt. Sobald wassergesättigte, voll turgescente Zellen an das Intercellularsystem grenzen, herrscht auch in diesem volle Wasserdampf-sättigung, wie O. RENNER entwickeln konnte. Ein Wasserverlust der Pflanze bedingt zunächst eine Wasserabgabe aus den Zellmembranen, die damit eine gewisse Entquellung erfahren. Sie beziehen dann neues Quellungswasser aus dem Innern der Zellen. Bei weiterer Wasserabgabe sinkt zunächst der Turgor der Zellen, ohne daß dabei der Quellungs Zustand der Membranen so wesentlich herabgesetzt wird, daß die Dampfspannung im Intercellularsystem dadurch eine erhebliche Verminderung erfährt. Schließlich wird nach vollkommener Entspannung der Zellwand derjenige Dampfdruck im Intercellularsystem auftreten, welcher dem osmotischen Werte der Zellen in diesem Zustande entspricht.

Wir sehen also, daß die Transpiration auch von inneren Faktoren beeinflußt wird, nämlich von dem Wassergehalt des Pflanzengewebes bzw. von seinem „Welkungs Zustand“. Da zudem die Spaltenweite auch vom Wassergehalt der Schließzellen und ihrer Nebenzellen abhängig ist, bedingt dieser Teil der Transpiration, den man als die „physiologische Komponente“ bezeichnet (A. SEYBOLD 1930), erhebliche Abweichungen von den Gesetzmäßigkeiten, die für verdunstende Körper bekannt sind. Sie rühren von Schwankungen der Bilanz zwischen Wasserabgabe- und Wasseraufnahme her.

## 2. Aufnahme, Transport und Abgabe tropfbar flüssigen Wassers.

### Einleitung.

Das Wasser, welches in den Zellen eines Gewebekomplexes enthalten ist, steht unter etwas anderen Bedingungen als das in einer Einzelzelle. Das maximale Fassungsvermögen derartiger Gewebezellen wird häufig dadurch frühzeitig begrenzt, daß die benachbarten Zellen mit zunehmender Turgordehnung sich gegenseitig pressen und so schneller gesättigt werden. Dann erfolgt aber auch die Abnahme der Saugkraft mit zunehmendem Wassergehalt bzw. umgekehrt die Zunahme der Saugkraft bei abnehmendem Wassergehalt rascher als bei der Einzelzelle. Geht man bei der Betrachtung von einem wassergesättigten Gewebe aus, das an einer Stelle etwa durch Transpiration Wasser verliert, so wird an dieser schnell eine hohe Saugkraft auftreten, die den benachbarten Zellen Wasser entzieht. Dadurch werden diese auch Saugkräfte entfalten und so pflanzt sich von der Stelle des ersten Wasserverlustes bzw. allgemein betrachtet von der Stelle geringster Wassersättigung ein Saugkraftgefälle fort, welches mit zunehmendem Abstand immer flacher wird. Zum Transport von Wasser aus einer Zelle in die andere ist aber immerhin ein gewisser Filtrationswiderstand zu überwinden, wozu natürlich eine bestimmte Saugkraftdifferenz gehört. Aus einer Arbeit von A. URSPRUNG und C. HAYOZ (1922) geht hervor, daß die Größenordnung dieser Differenz im Mittel bei etwa 0,1 Atm. liegt. Andere Gewebe werden zweifellos auch andere Differenzen in den Saugkräften für einen derartigen Wassertransport erfordern. Der Umstand, daß bereits auf kurze Strecken, also durch wenige Zellen hindurch hohe Saugkraftdifferenzen auftreten müssen, macht eine ausreichende Wasserversorgung von verschiedenen Zellen eines ausgedehnten vielzelligen Organismus auf rein osmotischem Wege unmöglich. Osmotischer Wassertransport ist in erster Linie nur am Aufnahmeort des Wassers, nämlich in den Absorptionszonen der Wurzeln sowie in den durch Transpiration Wasser abgebenden Geweben der oberirdischen Pflanzenteile, insbesondere den Blättern, zu beobachten. Die dazwischenliegende Wasserleitung beruht dagegen auf Massenströmung<sup>1</sup>.

a) Wasseraufnahme. Die Landpflanzen entnehmen im allgemeinen ihr Wasser dem Boden. Dessen physikalische und sonstige physiologisch bedeutsamen Eigenschaften in bezug auf die Wasserführung sind an anderer Stelle dieses Handbuchs erörtert. Als Organ der Wasseraufnahme dient das Wurzelsystem, welches schon nach seiner morphologischen und anatomischen Ausgestaltung verschieden leistungsfähig ist (Näheres s. H. LUNDEGÅRDH 1930). Es erfüllt jedoch nicht mit seiner gesamten Oberfläche diese Aufgabe; nur die Spitzenzonen aller Wurzeln, soweit sie Wurzelhaare tragen, sind in der Lage, Wasser durchzulassen (vgl. dazu A. URSPRUNG und BLUM 1928). Ältere Zonen werden außen von einer wasserundurchlässigen Exodermis umschlossen und scheiden daher auch für die Wasseraufnahme aus. Man kann die Ausbildung der Wurzelhaare somit als ein Mittel zur Vergrößerung der wasseraufsaugenden Oberfläche der Wurzel auffassen. Doch spielt diese nicht allein die entscheidende Rolle, denn es kommt ferner weitgehend auf die Höhe der Saugkraft der Wurzelhaarzellen an. Aus Versuchen verschiedener Autoren geht mit Sicherheit hervor, daß die Wurzelhaarzellen sich in dieser Hinsicht den Saugkräften des Bodens anzupassen vermögen. In Kulturen mit verschiedenem osmotischen Wert der Nährlösung (A. URSPRUNG und BLUM 1921, L. LITWINOWO 1926), zeigte sich nämlich immer, daß ihr osmotischer Wert und ihre Saugkraft denen der umgebenden Lösung überlegen waren. H. FITTING hat bei Wüstenpflanzen in plasmolysierten Zellen osmotische Werte bis zu 300 Atm. gefunden. Wenn diese selbst auch für die Wasser-

<sup>1</sup> Anm. bei der Korrektur: Vgl. dazu die Ausführungen bei HÖFLER u. HUBER 1930.

aufnahme praktisch nie Bedeutung gewinnen können, so werden ihnen doch in manchen Fällen sehr hohe Saugkräfte entsprechen.

In der Umgebung der Wurzeln tritt im Boden infolge der Aufnahme des Wassers von seiten der Pflanze bald eine Verarmung ein. Die Folge davon ist eine Verlangsamung der Wasseraufnahme. Es wird auch hier eine hohe Wurzel-saugkraft mit einer größeren Aufnahmegeschwindigkeit des Wassers Hand in Hand gehen. Das Ausmaß der letzteren hängt jedoch von den besonderen physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Bodenarten, so z. B. weitgehend von der Korngröße ab und es lassen sich daher für dynamische Betrachtungen zur Zeit noch keine exakten Unterlagen für die Wasserbewegung im Boden gewinnen (vgl. H. GRADMANN 1928—30).

Die Wasseraufnahme durch die Pflanze kann am besten mit Hilfe eines Apparates erfaßt werden, welcher erstmalig 1897 von KOSAROFF benutzt wurde und Potometer oder Potometer genannt wird. Man taucht das Wurzelsystem in Wasser oder eine Nährlösung, die sich in einem dicht abgeschlossenen Gefäß mit anschließender Meßkapillare befindet. Aus der Geschwindigkeit des Fortschreitens des Meniskus in der Kapillare und aus deren Volumen kann man über die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme sowie über die aufgenommene Wassermenge gute Anhaltspunkte gewinnen. Mit einem derartigen Apparat, der es gestattet, das Wasser schnell ohne Störung der Wurzel gegen eine osmotisch wirksame Lösung auszutauschen, zeigte F. BRIEGER (1928), daß die Wasseraufnahme der Saugkraft der Wurzelzellen und dem Widerstande des Außenmediums weitgehend proportional ist.

Die Wasseraufnahme aus einer Bodenmenge zu bestimmen ist weit schwieriger. Alle dafür vorgeschlagenen Methoden (vgl. B. E. LIVINGSTONE, C. MONTFORT 1920, J. GÖRNING und W. MUNKELT 1928 usw. entsprechen noch nicht den an sie zu stellenden Anforderungen (H. LUNDEGÅRDH 1930).

Mit der Potometermethode konnte gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme durch die Wurzeln von der Temperatur weitgehend beeinflußt wird. Letzteres ist wahrscheinlich eine Folge des veränderten Filtrationswiderstandes für Wasser durch das Plasma der Wurzelzellen. Bei niederen Temperaturen ist die Wasseraufnahme verlangsamt, bei höheren dagegen beschleunigt (vgl. S. 350). Doch zeigen auch hier wiederum die einzelnen Pflanzenarten unterschiedliches Verhalten. Es wirken aber auch die verschiedensten Lebensvorgänge an der Wasseraufnahme mit, denn Sauerstoffentzug oder Narkose z. B. setzen die Wasseraufnahme gleichfalls herab (KOSAROFF). Doch ist auch mit dem Tode des Wurzelsystems noch nicht jede Wasseraufnahme unterbunden (E. STRASBURGER). Daraus geht hervor, daß neben einer aktiven Wassersaugung durch die lebenden Wurzelemente noch eine passive Wasseraufnahme vor sich gehen muß, die im Zusammenhange mit der Wasserleitung noch näher erörtert werden wird (S. 401f.).

Nur ein sehr kleiner Teil des Wasserbedarfs kann gelegentlich von den Landpflanzen durch eine Aufnahme mit Hilfe oberirdischer Organe gedeckt werden. Im allgemeinen sind ja diese infolge der Ausbildung einer Cuticula an ihrer Oberfläche schwer durchlässig und da diese obendrein oft noch mit Wachsschichten überdeckt ist, kaum benetzbar. Das Wasser, welches in Form von Regen oder Tau niederfällt, fließt daher an diesen äußerst rasch ab. Nur gewisse tropische Pflanzen sind nachweislich in der Lage, durch Wasserspeicherung in besonderen Trichtern Wasser bei Regengüssen zu sammeln und aus diesem Vorrat mit Hilfe besonderer wasserabsorbierender Organe zu schöpfen (K. WETZEL 1924). Die neueren Untersuchungen von HILTNER (1930), welcher der Taubildung eine größere Bedeutung für den Wasserhaushalt beispielsweise heimischer Kultur-

pflanzen zuschreiben will, bedürfen noch einer sorgfältigen Kontrolle, da alle vorhergehenden Feststellungen keine Anhaltspunkte für eine so hohe Bedeutung der Wasserabsorption auf diesem Wege lieferten, die Wirkung des Taus vielmehr als eine Herabsetzung der Transpiration angesehen wurde. Für gewisse Wüstpflanzen allerdings hat man die Bedeutung des Taus schon seit langem erwogen (vgl. dazu W. BENECKE 1924, S. 62).

b) Wasserleitung (DIXON 1909, BENECKE 1924, S. 89ff., F. BACHMANN 1926). Da der Ort der Wasserabgabe der Landpflanzen vornehmlich in den Blättern zu suchen ist, der der Aufnahme aber in den Wurzeln, muß in der Pflanze eine Wasserleitung stattfinden, die, wie wir eingangs sahen (S. 399), nicht ausschließlich osmotischer Natur sein kann. Die Entfernung, welche durch den Wasserstrom zurückzulegen ist, nimmt besonders bei den Bäumen große Dimensionen an. Doch schon Kräuter müssen besondere Leitungssysteme ausbilden, um allenthalben eine hinreichende Wasserversorgung zu gewährleisten. J. REINKES Mitteilungen (1902) lassen erkennen, daß bereits bei Algen und Blättern von Wasserpflanzen, die keine Gefäße besitzen, ferner nach anderen Untersuchungen bei Moosen die Wasserzufuhr für die oberen in die Luft ragenden Teile oft nicht der Wasserverdunstung die Wage hält, so daß diese vertrocknen.

Die Leitungsbahnen, die wir mikroskopisch als Tracheen und Tracheiden in den höheren Pflanzen vorfinden, stellen keine kontinuierlichen Röhrensysteme dar. Zahlreiche Querwände müssen vom Wasser passiert werden, was bereits erhebliche Filtrationswiderstände im Gefolge hat. Dazu ist der Durchmesser dieser Zellen ziemlich gering und damit die Reibung einer im Lumen der Zellen strömenden Wassermenge an den Wänden der Gefäße recht erheblich. Wenn daher die Zellen der Blätter aus den Leitungsbahnen Wasser entnehmen, so muß die Zugspannung, unter welcher das Wasser innerhalb des Leitungssystems steht, außer dem Gewicht der Wassersäule auch noch alle diese Leitungswiderstände überwinden (sie betragen z. B. bei der Buche auf 10 m etwa 2,3 Atm., H. WALTER 1925, S. 65). Aus der Beobachtung sog. passiver Wurzelaußung (vgl. S. 400) läßt sich bereits entnehmen, daß diese Leistung trotzdem vollbracht wird. Es ist nun die Frage, ob die Einrichtung des Leitungssystems eine ausreichende Förderung von Wasser ohne Mithilfe dazwischenliegender lebender Zellen gewährleistet. Durch E. STRASBURGER wissen wir, daß eine Wasserhebung bis in hohe Bäume hinauf auch nach Abtötung der Stammzellen durch Gifte lange Zeit hindurch fort dauert. Daß dafür nicht das Imbibitionswasser der Zellmembranen in Frage kommen kann, wie J. SACHS wegen seiner ausreichenden capillaren Steighöhe annahm, geht schon daraus hervor, daß jegliche Verstopfung des freien Lumens der leitenden Elemente sofort den Saftstrom zum Stillstand bringt, mag sie nun durch Quecksilber, Gelatine, Luftblasen oder durch mechanisches Abquetschen bewerkstelligt sein. Gegen eine Wasserhebung im Lumen bestehen insofern zunächst Bedenken, als eine Hebung über Atmosphärendruck, also etwa über 10 m Steighöhe hinaus, unter gewöhnlichen Umständen nicht durchführbar ist, denn Wassersäulen von dieser Länge pflegen abzureißen. Wenn trotzdem im Pflanzenkörper derartige Steighöhen mit Leichtigkeit erzielt werden, so bedürfen sie zu ihrer Erklärung entweder der dauernden Mitwirkung lebender Zellen als „Zwischenpumpstationen“ oder sie setzen voraus, daß unter geeigneten Bedingungen auch längere Wasserfäden hinreichende Kohäsion besitzen, um auch Zugspannungen von mehr als einer Atmosphäre standzuhalten. In der Tat hat E. ASKENASY (1895/96) im Experiment zeigen können, daß die Kohäsion des Wassers diesen Anforderungen genügt. Er brachte eine verdunstende Gipsmasse, die vollkommen mit Wasser gesättigt war, an ein luftblasenfreies, wassergefülltes Steigrohr. Die Verdunstung von Wasser zog Quecksilber über

Atmosphärenhöhe aus dem unterhalb des Steigrohrs angebrachten Vorratsgefäß hinauf. Die Kohäsionskräfte des Wassers sind jedoch noch wesentlich höher, wie RENNER (1915) und gleichzeitig A. URSPRUNG (1915) an den Kohäsionsmechanismen von Farnannulis nachweisen konnten. Die capillaren Dimensionen der wasserleitenden Elemente erleichtern nämlich die Kohäsion (K. STERN 1926). Es fehlte also nur noch an der Feststellung zusammenhängender Wasserfäden in den Leitungsbahnen, um eine Kohäsionstheorie des Saftsteigens exakt zu begründen.

In den Hölzern von Bäumen hat man häufig Luft gefunden, die vornehmlich die großen Gefäße erfüllte. Solche Beobachtungen sprechen natürlich zunächst gegen die „Kohäsionstheorie“. Es brauchen jedoch durchaus nicht alle Gefäße eines Stammes der Wasserleitung zu dienen. In der Tat sind nur die jüngsten Elemente des Holzes frei von Luft und genügen daher den Anforderungen der Kohäsionstheorie vollkommen. Aus Untersuchungen von RENNER (1911) und NORDHAUSEN (zit. nach BACHMANN) geht hervor, daß in den Leitungsbahnen der Pflanzen sich die Gefäßflüssigkeit in Zugspannung von mehreren Atmosphären Höhe befinden kann und daß dies eine Folge des Wasserverlustes der transpirierenden Organe darstellt. H. R. BODE (1923) zeigte weiterhin, wenigstens an krautigen Pflanzen, daß auch in welchem Zustande kohärente Wasserfäden erhalten bleiben, daß also bei erneuter Wasserzufuhr die Wasserleitung nach der Kohäsionstheorie durchaus verständlich bleibt. Die Annahme, daß die in den Gefäßen auftretende Luft in Form von Blasen mit Wasserfäden abwechselte, sog. Jaminsche Ketten bilde, die natürlich etwas über Atmosphärenhöhe gehoben werden könnten, erübrigt sich damit, obwohl sie zunächst scheinbar viel für sich hat. So steht die Luft in den Gefäßen tatsächlich unter negativem Druck (vgl. dazu P. CLAUSSEN 1901, H. R. BODE 1923), wie man das erwarten sollte. Unverständlich bleibt dabei vor allem, wie sie wieder aus den Gefäßen verschwindet und warum sie dann bei den zahlreich vorhandenen Querwänden in den Leitungsbahnen nicht die Wasserleitung abstoppt, sobald eine Luftblase an diesen hängen bleibt (s. oben). Wahrscheinlicher ist, daß die meisten Gefäße, in denen einmal Luftblasen aufgetreten sind, für den weiteren Wassertransport vorübergehend oder sogar gänzlich ausscheiden.

Ist die Wasserhebung wirklich in erster Linie eine Folge der Saugung an den Verbrauchsorten, so steht die gehobene Wassersäule von unten nach oben einmal unter einem zunehmenden hydrostatischen Zuge, welcher pro 10 m für Wasser bekanntlich eine Atmosphäre beträgt (s. oben), zum anderen unter einer weiter nach oben zunehmenden Zugspannung, die durch die vorhandenen Leitungswiderstände verursacht wird, sobald sich nämlich das Wasser in Bewegung befindet. Aus diesen Gründen müssen alle Zellelemente einer Pflanze, die aus einer solchen Leitung Wasser entnehmen wollen, von unten nach oben zunehmend höhere Saugkräfte entwickeln. Untersuchungen vornehmlich von A. URSPRUNG 1918—30 bestätigen an verschiedenen Pflanzen diese Vorstellung. Vergleicht man beispielsweise an einer Pflanze die Saugkräfte unterer und oberer Blätter miteinander, so sind die der oberen Blattzellen die höheren. Auch innerhalb des Stammes zeigt sich, daß von der Region der wasserleitenden Elemente nach innen und nach außen hin die Saugkräfte zunehmen, ebenso wie auch innerhalb der Blätter selbst von den Gefäßbündelendigungen bis zu den entfernter gelegenen Blattzellen die Saugkräfte ansteigen. Daß ferner die durch die Leitungsbahnen beförderte Wassermenge für die Wasserversorgung ausreicht, zeigte B. HUBER (1923, 1925 und 1928), indem er die Geschwindigkeit des Transpirationsstromes in verschieden hohen Regionen von Bäumen miteinander verglich. Mißt man einmal die Querschnittsfläche des Holzkörpers, zum anderen die durch Transpiration abgegebene Wassermenge, so kommt man zu dem Ergebnis, daß durch die Einheit des leitenden Querschnitts in den unteren Teilen eine größere Wassermenge

passiert als in den oberen. Ersetzt man die Saugung der Zweige nach deren Entfernung an einem Aste durch eine Wasserstrahlpumpe, so ergibt sich normalerweise eine größere Wasseraufnahme durch die Pumpensaugung als durch die belüfteten Zweige (O. RENNER 1918, 1925). Erhöht man nun die Reibungswiderstände etwa durch Zusammenpressen des leitenden Holzes, so steigt nach anfänglicher Hemmung im transpirierenden Zweige allmählich die Wassersaugung wieder auf den normalen Betrag, während die Leistung einer Pumpe weit dahinter zurückbleibt. Auch daraus geht hervor, daß mehrere Atmosphären Zugspannung von den transpirierenden Pflanzenteilen in der Natur hervorgebracht werden.

Es ständen somit sämtliche Ergebnisse im besten Einklang mit den Forderungen der Kohäsionstheorie<sup>1</sup>, wenn nicht aus Beobachtungen von A. URSPRUNG bekannt wäre, daß in den Wurzeln an der Grenze zwischen Endodermis und Leitgewebe ein Saugkraftsprung vorhanden ist („Endodermisprung“). Der Saugkraftanstieg zwischen den äußersten Wurzelschichten und der Außenseite der Endodermiszellen ist aber normal, auf der Innenseite derselben dagegen ist die Saugkraft wesentlich niedriger. Derartige Differenzen müssen aber zur Folge haben, daß die Endodermiszellen auf der Seite geringster Saugkraft Wasser aktiv abscheiden. Sie sind demnach als Drüsenzellen aufzufassen, deren Mechanik bereits S. 353 erörtert wurde. Auf ihrer Tätigkeit beruht demnach auch mit die aktive, an Lebensvorgänge gebundene Wasseraufnahme von seiten der Wurzel, welche, wie wir bereits sahen, von der passiven Wasseraufnahme durch die Saugung oberirdischer Organe überlagert ist.

c) Abgabe flüssigen Wassers. Die aktive Wasserabscheidung durch die Endodermiszellen läßt sich nach Dekapitieren einer Pflanze häufig an der Erscheinung des Blutens erkennen. Es tritt dann nämlich an der Schnittfläche Wasser aus, sobald die unterhalb liegenden Zellen volle Wassersättigung erreicht haben. Das Bluten bleibt daher bei trockener Witterung aus, wenn das Wasser in der Pflanze infolge starker Transpiration unter hoher Zugspannung gestanden hat. Unter diesen Umständen kann von der Schnittfläche her sogar aufgegossenes Wasser eingesogen werden. Besonders im Frühjahr vor Entfaltung der Laubblätter zeigen unsere heimischen Bäume sofort die Erscheinung, da ja alle Gefäße und Zellen mit Wasser prall gefüllt sind. Die Menge des Blutungssaftes ist dann bisweilen recht erheblich (bei der Birke z. B. 5,1 l pro Tag nach WIELER). Die Abscheidung von Wasser erfolgt auch unter einem gut meßbaren Drucke, der nur bei Holzpflanzen eine Atmosphäre zu übersteigen pflegt. Soweit die Beobachtungen dieser Wasserabscheidung wirklich in der Nähe des Wurzelhalses erfolgen, werden kaum Bedenken bestehen, das Bluten und den Blutungsdruck im wesentlichen auf die Mitwirkung der Endodermiszellen zurückzuführen und dann den Blutungsdruck beispielsweise als Wurzelndruck zu bezeichnen. Als solcher ist er wohl imstande, bei herabgesetzter Wasserabgabe der oberirdischen Teile krautiger Pflanzen auch Gefäße, in denen vermutlich die zusammenhängenden Wasserfäden zerstört sind, aufs neue von unten her zu füllen.

In vielen Fällen tritt bei Bäumen ein Bluten jedoch auch in großer Entfernung von der Wurzel auf. Dann ist die unmittelbare Mitwirkung des Endodermisprunges nicht ohne weiteres einleuchtend. Infolgedessen sind schon seit langem Bestrebungen im Gange, die Erscheinung des Blutens auf anderem Wege zu klären. Sie haben neuerdings zur Aufstellung einer Blutungstheorie durch

<sup>1</sup> Unter den anderen Theorien des Saftsteigens ist die von CH. J. BOSE (1925), welche Pulsationswellen der Saugkräfte in aufeinanderfolgenden Stammzellen als Mittel zur Wasserbewegung ansieht, die wichtigste. Ihre Aufstellung beruht auf der Beobachtung rhythmischer elektrischer Potentialänderungen. Ihre Grundlagen sind jedoch durchaus noch nicht gesichert. Näheres darüber sowie über andere Theorien s. F. BACHMANN (1926).



A. FREY (1929) geführt, welcher die Verwundung als einen Reiz zur Ausbildung eines Saugkraftgefälles auffaßt.

In intakten Pflanzen ist der Wurzeldruck durch die Erscheinung der *Guttation*, d. h. der Abscheidung tropfbar flüssigen Wassers an dafür geeigneten Stellen oberirdischer Pflanzenteile zu beobachten. Als solche kommen entweder aktive, lebensfähige Wasserdrüsen oder passive Wasserspalten (Hydathoden) in Frage, die dann meist dicht über Leitbündelteilen liegen und häufig funktionslos gewordene Spaltöffnungen darstellen. Sie sind loci minoris resistentiae, welche verhindern, daß durch den Wurzeldruck das Interzellularsystem mit Wasser gefüllt wird, was schwere Schädigungen der Pflanze vor allem hinsichtlich des Gaswechsels zur Folge haben würde (Näheres s. BENECKE 1924, S. 96—108, dazu neuere Lit.: L. IWANOFF 1925, E. LIPPMANN 1925, E. PAWLINOWA 1926, W. SAPOSCHNIKOW 1926, W. W. LEPESCHKIN 1927).

d) Wasserbilanz (H. WALTER 1925, 1926 a; B. HUBER 1925 c; S. ARRHENIUS 1926; H. LUNDEGÅRDH 1930). Der gesamte Wassergehalt einer Pflanze ist durchaus nicht immer konstant, sondern nur dann, wenn die Intensität der Wasseraufnahme  $A$  und der Wasserabgabe  $T$  (etwa durch Transpiration) sich die Wage halten. Für den Fall, daß  $T - A$  positiv ist, kommt es zu einer negativen Bilanz, also zu einem Wasserdefizit.  $T - A$  wird daher als absolutes Defizit an Wasser bezeichnet (C. MONTFORT 1922). Ist  $T - A$  negativ, so ist die Wasserbilanz der betreffenden Pflanze positiv und der gleiche Ausdruck gibt dann den absoluten Wassergewinn der Pflanze wieder. Das Verhältnis  $T/A$  stellt dementsprechend den Bilanzquotienten dar. Dieser ist 1, wenn Wasseraufnahme und -abgabe gleich sind. Bei negativer Bilanz sinkt der Wassergehalt zunehmend und  $T/A$  wird kleiner als 1, bei positiver Bilanz dagegen steigt der Wassergehalt und wir erhalten  $T/A$  größer als 1. Daß derartige Wassergehaltsänderungen in der Natur eine große Rolle spielen, zeigt schon die Beobachtung gelegentlichen Welkens von ganzen Pflanzen oder Teilen derselben. Das Welken ist ja nichts anderes als eine verminderte Turgeszenz in den Zellen der betreffenden Gewebe, die also dann Wassermangel leiden. Nicht jede Pflanze welkt bei relativ gleichem Wasserverlust. Sind die Zellen nämlich durch den Turgor stark elastisch gedehnt, so wird in ihnen ein verhältnismäßig geringer Wasserverlust die Turgeszenz noch lange nicht aufheben. Der gleiche Wasserverlust wird aber in Zellen ohne erhebliche Turgordehnung bereits zur völligen Entspannung der Zellwände führen. Daher ist es schwer, die Erscheinung des Welkens als ein Maß zur Abschätzung des Wassergehalts im Boden zu benutzen (vgl. S. 400 Welkungskoeffizient). Wenn also schon an ein und demselben Objekt die einzelnen Teile verschieden resistent gegen das Welken sind (R. KÔKETSU 1926, 1928 a, b), wobei sich besonders die jungen Teile vor den alten auszeichnen (A. URSPRUNG und BLUM 1916), so ist das noch mehr bei verschiedenen Organismen der Fall. Das erklärt unter anderem die unterschiedliche Dürre-resistenz, die teils auf langsamen Verbrauch gespeicherten Wassers, teils auf stark verminderte Transpiration zurückzuführen ist (ROTMISTROFF, P. N. KONSTANTINOFF 1925, B. HUBER 1925 b).

Bereits während eines Tages ändert sich normalerweise der Wassergehalt jeder Pflanze, indem er zuzeiten lebhafter Transpiration, also etwa in der Mittagsstunde, sinkt und bei eingeschränkter Transpiration des Nachts wiederum steigt. Infolge der innerhalb der Pflanze notwendigen Wasserverschiebung treten bezüglich des Wassergehalts der einzelnen Organe zeitliche Differenzen auf, die eben auf einem nur langsamen Ausgleich der Saugkraftdifferenzen beruhen. So konnte O. RENNER feststellen, daß die Wasseraufnahme aus einem Potometer nach Aufhebung der Transpiration nicht sofort sistiert wurde, sondern erst langsam absank und C. MONTFORT 1922 konnte dementsprechend zeigen, daß eine gehemmte

Wasseraufnahme ebenfalls erst langsam durch Spaltenschluß verminderte Transpiration zur Folge hatte. Diese periodischen Schwankungen des Wassergehaltes äußern sich natürlich in Volumänderungen der Zellelemente und damit im Durchmesser der einzelnen Pflanzenorgane, wie G. KRAUSS an Stämmen von Bäumen, F. BACHMANN (1922) an Blättern nachweisen konnte. Auch jahreszeitliche Schwankungen des Wassergehaltes sind für ausdauernde Pflanzenteile, z. B. Stämme oder Knollen bekannt (vgl. A. L. IWANOW 1925).

Die Wasserbilanz ist gerade für Kulturpflanzen von besonderer Bedeutung (vgl. z. B. W. PILASKI 1926). Sie darf ja niemals während der ganzen Lebensdauer einer Pflanze negativ sein, da sonst eine Aufnahme und Konzentrierung der Nährstoffe nahezu unmöglich gemacht wäre (H. WALTER 1926 b). Daher haben schon seit langem Untersuchungen der Wasserbilanz gerade an Kulturpflanzen eingesetzt, von denen die von BRIGGS und SCHANTZ 1916 und besonders von J. KNIGHT (1917, 1922) erwähnt werden müssen (s. obenstehende Abb. 19).

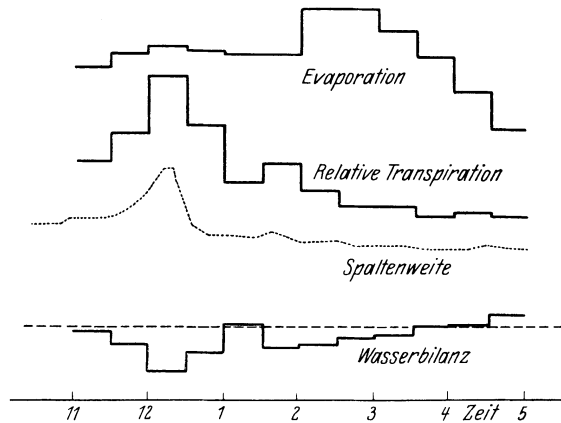


Abb. 19. Transpirationsversuch mit *Helianthus tuberosus*.  
(Nach KNIGHT.)

Die Evaporationskurve gibt die Verdunstungskraft der Atmosphäre an, die relative Transpiration das Verhältnis der Transpirationsgröße zur Evaporationsgröße. Die Spaltenweite wurde fortlaufend durch ein Porometer registriert. Die Wasserbilanz wird durch die Differenz zwischen der aufgenommenen und der transpirierten Wassermenge ausgedrückt. Überwiegt die Wasseraufnahme, so ist die Bilanz positiv und die Kurve verläuft über der gestrichelten Linie, überwiegt dagegen die Transpiration, so ist die Bilanz negativ und die Werte liegen unter der Linie. Die Zeit ist in Stunden angegeben. (Aus WALTER, Der Wasserhaushalt der Pflanze in quantitativer Betrachtung. 1925.)

### 3. Stoffaufnahme und -transport.

Einleitung. Nachdem in den früheren Abschnitten Aufnahme und Transport des Wassers durch die Pflanze bereits gesondert betrachtet worden ist, bleibt noch übrig, eine summarische Übersicht über die Aufnahme und den Transport aller anderen Bau- und Betriebsstoffe vor allem in Hinsicht auf die Mechanik dieser Vorgänge zu geben. Beim Wasser lag die Ursache des Transportes von der Wurzel als Aufnahmeorgan bis zu den Blättern als wesentlichste Abgabeorgane hauptsächlich in einem Potentialgefälle, das in der Natur dauernd vorhanden zu sein pflegt und von der Pflanze geschickt ausgenutzt wird, nämlich in den Dampfsättigungsdifferenzen zwischen der Bodenluft und der Luft in der Nähe der Abgabeorgane. Trotzdem ist aber eine physiologische Differenzierung der Zellen in Basal- und Spitzenregion hinsichtlich der Saugkraft notwendig. Das Gefälle, welches diese aufweist, ist maßgebend für den Transport von Wasser innerhalb des gesamten Pflanzenorganismus. Man kann daher solche Saugkraftgefälle unter die sog. „physiologischen Gradienten“ einreihen, deren allgemeine Bedeutung für jeglichen Stofftransport besonders von C. M. CHILD (1929) sowie von F. WEBER (1929) betont worden ist. Man hat darunter das verschiedenartige Bedürfnis der einzelnen Zellen von Geweben in bezug auf bestimmte Stoffe zu verstehen, die entweder durch Transformationen im Stoffwechsel oder durch Adsorption physikalisch unwirksam gemacht werden und daher immer wieder zugeleitet werden müssen.

Diese physiologischen Gradienten sind also sozusagen die Ursache für ein Leitbedürfnis von Stoffen innerhalb der Pflanze. Sie wirken bildlich gesprochen als Pumpen, die einen jeweils erforderlichen Zustrom an bestimmten Stoffen „ansaugen“. Die Geschwindigkeit solcher Stoffströmungen kann offenbar analog der des Transpirationsstromes durch Massenströmungen sekundär beeinflusst werden.

a) Stoffaufnahme. Die Landpflanzen nehmen außer dem Kohlenstoff normalerweise alle anderen Bau- und Nährstoffe aus dem Boden. Ihr Zustrom wird durch den Transpirationsstrom des Wassers wesentlich beschleunigt, vor allem dadurch, daß den absorbierenden Wurzelzonen mit dem Wasser bereits im Boden immer wieder neue Nährstoffe zugeführt werden. Sonst wären die Wurzelzellen, wie wir es eingangs S. 351 f. ganz allgemein für jede Zelle betrachtet hatten, nur zu einer Stoffaufnahme auf dem Wege der Diosmose in der Lage, die infolge des langsamen Ablaufs der dabei mitwirkenden Diffusionsvorgänge im Boden nur geringe Ausbeuten pro Zeiteinheit zulassen und daher in Anbetracht der häufig geringen Größe des Wurzelsystems im Vergleich zum Gesamtorganismus der Pflanze zumeist nicht ausreichen dürfte. Die Mitwirkung des Transpirationsstromes bei der Stoffaufnahme hat aber zur Folge, daß auch eine Anzahl von Stoffen in die Pflanze gelangt, die für ihr Leben und Gedeihen durchaus nicht erforderlich sind, die aber ebenso wie das für die Einzelzelle schon gezeigt werden konnte, die Aufnahmeorgane passieren und dann wie die notwendigen Stoffe durch die Verdunstung des Wassers vornehmlich in den Blattorganen eine Konzentrierung erfahren. Daraus ergibt sich, daß besonders letztere reich an Aschenstoffen sind. Am anschaulichsten geht aus Versuchen von KÜSTER (1915) diese Wirkung des Transpirationsstromes auf die Nährstoffaufnahme hervor. Werden nämlich Zweige in Farblösungen gesetzt, so findet eine Speicherung des Farbstoffes hauptsächlich an den Stellen stärkster Transpiration, also in den Blättern und da wieder besonders in der Spitze statt. Der Gehalt der Blätter an Aschenstoffen richtet sich daher weitgehend nach der Intensität der Transpiration der betreffenden Pflanzenart (vgl. auch R. SEIDEN 1925). Bei Moosen scheint er nach S. PRÁT und B. MINASSIAN (1929) ausschließlich davon abzuhängen, ohne daß physiologische Regulationen der Stoffaufnahme bestehen. Der Aschegehalt ist in den Blättern von Pflanzen mit starker Wasserabgabe wie Esche, Weide usw. groß, klein dagegen beispielsweise in den Blättern der Nadelhölzer.

Der gesamte Aschegehalt von Pflanzenorganen hängt selbstverständlich auch vom Gehalt des Bodenwassers des betreffenden Pflanzenstandortes an gelösten Mineralstoffen ab. So ist der Kalkgehalt in der Asche von Pflanzen aus Kalkgebieten zumeist höher als der derselben Arten von kalkarmen Sandböden (MALAGUTI und DUROCHER 1858). Es steht jedoch keinesfalls die Menge eines bestimmten Stoffes innerhalb einer Pflanze in direkter Beziehung zu seinem Vorhandensein in Boden. Das konnte schon gelegentlich der Besprechung der Stoffaufnahme der Einzelzelle S. 351 gezeigt werden. Dem Landwirt ist seit langem bekannt, daß die einzelnen Kulturpflanzen dem Boden die verschiedenen Mineralstoffe in voneinander stark abweichendem Verhältnisse entziehen. Die Ursache dafür ist sicherlich in physiologischen Eigenarten der einzelnen Spezies zu suchen, welche infolge von schneller Festlegung nur bestimmter An- oder Kationen deren Aufnahmegeschwindigkeit erhöhen (Lit. s. S. 352). Die Stoffaufnahme der ganzen Pflanze ist daher in dieser Beziehung auch ein zellphysiologisches Problem. Soweit sie aber mit dem Transpirationswasser durch die Wände zwischen den Wurzelzellen erfolgt, ist sie rein physikalisch bedingt und deshalb auch nicht ohne weiteres physiologisch regulierbar. Wenn in einer Reihe von Arbeiten die Aufnahme von Mineralstoffen durch das Wurzelsystem höherer

Pflanzen untersucht wird, so ist streng genommen stets die Mechanik der Stoffaufnahme für die Einzelzelle dabei zu berücksichtigen. Nur dann wird es zur Selbstverständlichkeit, daß Reaktionsänderungen in der Wurzelumgebung sowie Salzzusätze die Nährstoffaufnahme entsprechend ändern müssen. Im einzelnen sei betreffs der cellularphysiologischen Literatur auf S. 351/352 verwiesen, bezüglich der übrigen Literatur auf den Abschnitt „Wasserkultur und Vegetationsversuche“ dieses Handbuches.

Die Bedeutung der einzelnen Aschenstoffe für das Leben der Pflanze ist recht verschiedenartig. Diesbezüglich sei hier auf die speziellen Handbuchabschnitte verwiesen. Durch Wasserkulturen und solche auf künstlichen Nährböden haben sich in Versuchen von W. WIEGMANN und L. POLSTORFF 1842 und SALM-HORSTMAR 1856 bereits im wesentlichen die Elemente K, Ca, Mg, Fe, P, S sowie N als notwendig für die Pflanze erwiesen, Ergebnisse, die späterhin von J. SACHS 1860 und KNOP 1860 bestätigt und präzisiert wurden. Die Bedeutung der weiteren Elemente, die gelegentlich noch in der Pflanze gefunden werden, ist aber auch heutzutage durchaus noch nicht vollkommen klargestellt. Man weiß ja, daß bestimmte Stoffe schon in äußerst geringer Menge mannigfache Wirkungen zu entfalten vermögen, so daß die gewöhnlichen Versuche mit Nährlösungen noch keine Sicherheit dafür bieten, daß die betreffenden Stoffe auch wirklich nicht in die wachsenden Pflanzen gelangt sind.

b) Stoffwanderung (Lit. bei E. MÜNCH 1930). Die Leitung der aus dem Boden aufgenommenen Stoffe zu den oberirdischen Teilen der Landpflanzen erfolgt, wie wir schon sahen, mit dem Transpirationsstrom. Die erforderliche Geschwindigkeit wird also durch eine Massenströmung erzielt. In anderen Fällen tritt die Mechanik des Stofftransports in der Pflanze nicht so klar zutage; so wenn die Assimilate aus den Blättern in die Stengelorgane, insbesondere Speicherorgane oder in Samen und Früchte transportiert werden sollen. Wanderungsfähig sind natürlich in erster Linie, wie schon mehrfach erwähnt, die molekular gelösten Substanzen. Daher werden Speicherstoffe wie Stärke oder Eiweiß vor dem Transport zumeist durch Fermente in kleinmolekulare Bausteine gespalten. Jede Wanderung gelöster Stoffe ist physikalisch auf zwei Wegen vorstellbar: 1. durch Diffusion, 2. durch Massenströmung des Lösungsmittels.

Daß die Diffusion für die Stoffleitung in der Pflanze hohe Bedeutung besitzen muß, geht aus Untersuchungen von B. HANSTEEN und K. PURLEWITSCH hervor. Die Entleerung eines Grasendosperms erfolgt nach Entfernung des Embryos nur dann vollkommen, wenn eine große Wassermenge zur Auslaugung benutzt wird. Behandelt man mit einer Zuckerlösung, so wird die Entleerung der Stärke gehemmt. In ähnlicher Weise wird dieser Vorgang bei Verwendung einer kleinen Wassermenge deshalb bald zum Stillstand kommen, weil das Diffusionsgefälle mehr und mehr abnimmt. Die Richtung, in der ein Stofftransport erfolgt, ist also zweifellos an die Konzentrationsdifferenz zwischen der Lösung am Ort der Entleerung und dem der Zufuhr gebunden. Man kann dementsprechend solche Endosperme, die bereits entleert sind, durch Erhöhung der Außenkonzentration des Zuckers wiederum zur Kohlenhydratspeicherung veranlassen. Ob in den zwischen diesen beiden Endpunkten liegenden Zellen noch andere Konzentrationen vorhanden sind, hat für das Zustandekommen der Wanderung des Stoffes keine Bedeutung. Nur eine hinreichende Permeabilität muß für ihn bestehen. Mittel zur Herstellung und Vergrößerung von Diffusionsgefällen sind der Pflanze dadurch gegeben, daß sie in der Lage ist, gelöste Substanzen beliebig in ungelöste überzuführen und umgekehrt (z. B. Zucker  $\rightleftharpoons$  Stärke; Aminosäure  $\rightleftharpoons$  Eiweiß.)

Seit langen ist schon bekannt, daß die Diffusion allein keineswegs ausreicht, um die umfangreichen Stoffwanderungen in der Pflanze zu erklären, da sie ja sehr

langsam vonstatten gehen. L. BIRCH-HIRSCHFELD (1920) hat versucht, mit Hilfe von Lithiumsalzen über die Ausbreitung von Stoffen in Pflanzenorganen sich Klarheit zu verschaffen. Lithium läßt sich bekanntlich spektroskopisch leicht nachweisen. Die damit erhaltenen Resultate sind jedoch für die Physiologie nicht die erhofften, denn die Ausbreitung gerade von Salzen ist ja in erster Linie von der Permeabilität der Protoplasten abhängig (s. BENECKE). Sie geht deshalb in toten Geweben wesentlich rascher vonstatten als in lebenden und es unterscheidet sich die Wanderungsgeschwindigkeit in der Längs- und Querrichtung kaum. Man hat nun vielfach angenommen, daß die in den Zellen vorhandene Plasmaströmung eine raschere Ausbreitung von Stoffen verursache. Für die Reizleitung, bei der offenbar besondere Stoffe von Zelle zu Zelle transportiert werden, ist das von L. BRAUNER (1922) auch gezeigt worden. In anderen Fällen wird ein solcher Zusammenhang aber bestritten. Die Stoffwanderung dürfte also wohl kaum ausschließlich durch die Grenzschichten des Protoplasmas hindurchgehen. Die feinen Protoplasmastränge (Plasmodesmen), die aneinandergrenzende Zellen durch die Membranen hindurch miteinander verbinden, bieten in der Tat eine zweite Wanderungsmöglichkeit. Durch diese können auch großmolekulare oder kolloidale Körper, ja selbst deformierbare Zellinhaltsbestandteile wie Zellkerne hindurchtreten (MIEHE 1901, KOERNICKE 1901). Stärkere Massenströmungen durch diese feinen Poren sind allerdings nur unter hohen einseitigen Drücken möglich (W. PFEFFER 1892). Näheres darüber findet sich bei E. MÜNCH (1930). In den größeren Plasmodesmen, wie sie in den Siebplatten der Siebröhren auftreten, liegen sogar noch bequemere Wege für einen Stofftransport vor und hier könnten, ebenso wie in den weiten Leitungsbahnen für Wasser, den Tracheen und Tracheiden, Massenströmungen plastischer Substanzen vor sich gehen. In der Tat ist vielfach angenommen worden, daß die Siebröhren als Organe der Stoffleitung fungieren. Mancherlei Erfahrungen verschiedener Autoren sprechen dagegen, andere wieder dafür. Bei Holzpflanzen wird die Ableitung der Assimilate wohl zumindest zu einem erheblichen Teile durch die Rindenzellen bewerkstelligt, was Ringelungsversuche der verschiedensten Art am besten zeigen (Näheres s. MÜNCH 1930). Immer ist der Siebröhrensaft aber reich an gelösten Assimilationsprodukten, was im obigen Sinne leicht zu verstehen wäre. Von anderer Seite werden die Leitbündelscheiden, welche mit ihren Zellen allseitig die Leitbündel umkleiden, als Organe für die Leitung von Stoffen angesehen. Aus der Beobachtung, daß in ihnen gelegentlich Anhäufung, dann wieder Auflösung von Stärke erfolgt, hat man diese Schlüsse gezogen. Doch handelt es sich dabei nur um die von W. PFEFFER mit dem Namen „transitorische Stärke“ belegte Fixierung von Zucker (vgl. K. BERNHAUER 1924, A. LODE 1924, E. G. PRINGSHEIM 1926), die zur Konstanthaltung oder Verstärkung eines Diffusionsgefälles für Zucker entstehen kann, ohne daß dabei die Leitbündelzellen selbst auch Organe der Zuckerleitung sein müssen. Gerade die Nachbarschaft mit den von anderer Seite als leitende Zellen angesehenen Siebröhren ließe eine Regulation der Konzentration an Zucker durch die Scheidenzellen ohne weiteres verständlich erscheinen. Von einer Reihe von Stoffen ist bekannt, daß sie in der Pflanze nicht nur etwa abwärts, sondern auch aufwärts zu wandern vermögen (vgl. dazu besonders T. G. MASON und E. J. MASKELL 1928 a und b und MASKELL und MASON 1929), obwohl bei den meisten Stoffen jahreszeitlich bestimmte Wanderungsrichtungen zu überwiegen scheinen.

Die Bedeutung der Massenströmung für die Stoffleitung ist vielfach unterschätzt worden. In seinen umfangreichen Untersuchungen über die Stoffbewegungen in der Pflanze weist E. MÜNCH (1930) ausführlich darauf hin und bezeichnet sie — im Gegensatz zu einer Reihe von Autoren angefangen von SACHS bis in die neueste Zeit hinein — als Hauptfaktor für den Stofftransport. Nach ihm

sind Druckströmungen in der Pflanze besonders in den Siebröhren sowie natürlich in den Wasserleitungsbahnen leicht möglich. Sie kommen auf osmotischem Wege zustande. Ihre Mechanik ist auf ähnliche Vorgänge wie bei den Drüsen (vgl. S. 353) zurückzuführen. Dabei können Stoffanhäufungen durch Druckfiltration erzielt werden. Im besonderen nimmt MÜNCH an, ähnlich wie früher TH. HARTIG und R. HARTIG sowie COTTA und andere, daß in der Pflanze ein Kreislauf des Wassers zustande komme, welcher von der Wurzel mit dem Transpirationsstrom in die Blätter und von dort zurück in den Siebröhren und Rindenelementen wieder nach der Wurzel führt. Der Transpirationsstrom als solcher überlagert dann die eine Seite dieses Kreislaufprozesses. Die Ausfliehungen MÜNCHS sind jedoch so umfangreich, daß eine Wiedergabe seiner Deduktionen auch in sehr beschränktem Umfange hier nicht möglich ist. Nur eine Einzelheit muß hervorgehoben werden, welche für die Anhäufung von Reservestoffen in Früchten und Samen hohe Bedeutung besitzt und die in anderem Zusammenhange noch nicht erwähnt wurde. Es handelt sich dabei darum, daß diese Organe sich im wachstumsfähigen Zustande befinden. Infolge der hohen Dehnbarkeit ihrer Zellwände sollen die plastischen Stoffe ihnen zuströmen, weil die Wände sozusagen dem Zustrom Raum geben.

MÜNCHS Untersuchungen werden zweifellos noch lebhaftere Auseinandersetzungen über die Stoffleitung, insbesondere deren Mechanik zur Folge haben, zumal da allgemein anerkannte, klare Anschauungen darüber zur Zeit noch nicht bestehen. Neuerdings konnten durch Untersuchungen SCHUMACHERS (1930) an isolierten Leitbündeln nur noch die Siebröhren als Wege der Stoffwanderung — wenigstens für N-haltige Stoffe — einwandfrei ermittelt werden.

## D. Stoffwechselphysiologische Besonderheiten heterotropher Pflanzen.

Die heterotrophe Ernährung hat nicht nur für die allgemeine, sondern auch für die angewandte Botanik besonderes Interesse, denn heterotrophe Pflanzen spielen unter anderem häufig als Krankheitserreger eine wichtige Rolle. Dabei ist es zunächst gleichgültig, ob eine Pflanze als Schmarotzer oder Parasit auftritt, dem Wirt also bestimmte Stoffe entzieht, oder ob es sich um Saprophyten handelt, die durch ihren Stoffwechsel ebenfalls den autotropher Organismen wesentlich beeinflussen können.

Von den Schmarotzern oder Parasiten kennen wir Vertreter, die bezüglich aller Nahrungsstoffe auf ihren Wirt angewiesen, also als *Vollparasiten* anzusehen sind. Andere wieder begnügen sich damit, der Wirtspflanze etwa nur anorganische Substanzen, wie Nährsalze und Wasser, zu entziehen. Sie werden daher als *Halbschmarotzer* bzw. *-parasiten* bezeichnet („Mesotrophe Pflanzen“ MÜNCHS 1929). Die Vertreter beider Pflanzengruppen können aber gelegentlich auch nur als Symbionten (H. A. DE BARY 1879) auftreten, d. h. mit ihrem Wirt in speziell ernährungsphysiologisch ausgeglichener Vereinigung vorkommen (vgl. v. VOUK 1926); ja sie können weiterhin sogar zum Wirt ihrer früheren Ernährer werden, wie dies höchstwahrscheinlich bei Knöllchenbakterien einerseits, bei den sog. Mykorrhizapilzen andererseits der Fall ist.

Die Knöllchenbakterien der Leguminosen, vor allem der Formenkreis des *Bacterium radicola*, welche von M. W. BEYERINCK (1888) erstmalig isoliert wurden, dringen nach A. PRAZMOWSKI (1890/91) und P. F. MILOVIDOW (1926) in die Wurzelhaare ein und bilden hier einen Schleimstrang, der bis in die nachbarlichen Rindenzellen hineinwächst, die Zellwände demnach durchdringen kann. Die befallenen Zellen teilen sich zum sog. „bakteroiden“ Gewebe, was zur Bildung der bekannten Leguminosenknöllchen führt. Im Innern dieser „Gallen“ erfahren die ursprünglich

stäbchenförmigen Bakterien Gestaltänderungen. Sie werden zu verzweigten Zellen, die nun auf Kosten von Kohlenhydraten des Wirtes, also der Leguminose, atmosphärischen Stickstoff zu binden vermögen. Die bakteroiden Formen werden von mancher Seite als Involutionsformen, also krankhafte Bildungen gedeutet. Sie treten unter anderem (Literatur s. BENECKE 1924, S. 402) offenbar nur auf, wenn ihr hoher Sauerstoffbedarf nicht befriedigt werden kann (M. ALCANTE 1926). Damit erklärt sich wohl, daß im Wasser lebende Leguminosen knöllchenfrei sind bzw., wie *Aeschynomene aspera*, die Knöllchen am Stengel tragen (O. HAGERUP 1928). Die Knöllchenbakterien können späterhin in den Zellen ihrer Wirts-

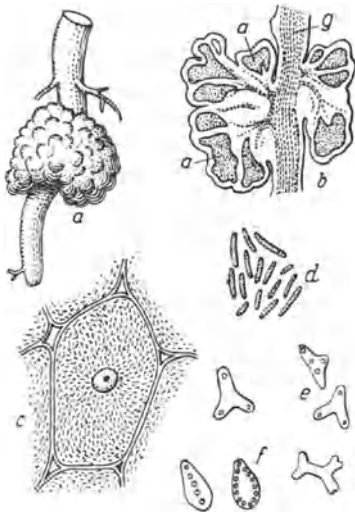


Abb. 20. Knöllchen und Knöllchenbakterien der Leguminosen. (Nach FISCHER.) a) Knöllchen der Lupine (natürliche Größe); b) Längsschnitt eines solchen Knöllchens (etwas vergrößert) mit: g = Gefäßbündel, a = bakteroides Gewebe; c) Zelle aus dem bakteroiden Gewebe, reichlich mit Bakterien gefüllt (etwa 600 mal vergrößert); d) typische Form der Knöllchenbakterien; e) Bakterioide der Wicke; f) Bakterioide der Lupine. (d, e, f etwa 5000 mal vergrößert).



Abb. 21. *Psychotria bacteriophylla* mit Bakterienknoten in den Blättern (Orig.).

pflanze von dieser agglutiniert (C. CAPPELLETTI 1924/26) und darauf verdaut werden, wodurch der von ihnen nachgewiesenermaßen assimilierte Stickstoff (H. HELLRIEGEL und H. WILFARTH 1888, TH. SCHLÖSSING und LAURENT 1890) für den Wirt nutzbar gemacht wird. Vielleicht ist dabei ein Bakteriophage wirksam (vgl. GERRETSEN und SÖHNGEN 1924). Nach Untersuchungen z. B. von TH. PFEIFFER (1928) sind jedoch die Involutionsformen nicht als Degenerate der Bakterien aufzufassen. Bei den Leguminosenknöllchenbakterien handelt es sich offenbar um mehrere Unterarten bzw. Untergruppen, da keine Umwandlungen einer Form in die anderer Wirtspflanzen festgestellt werden konnten (A. MÜLLER und C. STAPP 1926, C. STAPP 1929, dort weitere Literatur). Gelegentlich ist von FEHÉR und BOKOR an der Leguminose *Amorpha fruticosa* beobachtet worden, daß außer dem *Bacterium radicola* noch *Bacterium mycoides* in den Knollen auftreten muß, um optimales Wachstum des Wirtes zu erzielen. Der Bakterienbefall ist für die Leguminose um so nutzbringender, je häufiger der betreffende Bakterienstamm

schon Wirte passiert hatte (P. EHRENBURG 1925, H. WUNSCHIK 1925). Die Virulenz der Bakterien kann allerdings auf diesem Wege so ansteigen, daß die höhere Pflanze des anfänglich als Parasiten auftretenden Mikroorganismus nicht mehr Herr wird und so Schaden nimmt. Der Nachweis einer Stickstoff-assimilation aus der Luft durch *Bact. radicola* in Kulturen ist trotz vieler Versuche (zuletzt G. STEHR 1927) bis heute noch nicht einwandfrei gelungen.

Bei tropischen Rubiaceen und Myrsinaceen sind in den Blättern ebenfalls Knöllchen zu beobachten, in denen Bakterien leben (v. FABER 1912/14, H. MIEHE 1913/17). v. FABER ist es sogar gelungen, an Bakterien aus *Pavetta* (Rubiaceae) Stickstoffassimilation in der Reinkultur nachzuweisen (vgl. Abb. 21). Diese Bakterien finden sich bereits im Samen und infizieren schon bei der Keimung die Blattanlagen. Auch sonst sind Knöllchenbildungen an heimischen und ausländischen Pflanzen bekannt, in denen Mikroorganismen vorkommen, die zur N-Assimilation aus der Luft befähigt sind und damit ihrem Wirte Nutzen bringen: *Elaeagnus*, *Hippophaë*, *Myrica*, *Alnus* (s. Abb. 22) u. a. Die Mikroorganismen sind in diesen Fällen wahrscheinlich Aktinomyceten (Literatur: BENECKE 1924 S. 403/4 und dazu H. ZIEGENSPECK 1929).

Eine zweite Gruppe von Organismen, die zeitweilig als Parasiten den Wirt befallen und später möglicherweise selbst zum Wirt der ursprünglich befallenen Pflanze werden können, stellen die Mycorrhizapilze dar (K. MASUI 1927). Unter Mycorrhiza (neuere allgem. Lit. bei A. MELIN 1925, RAYNER 1926) versteht man ein Pilzgeflecht, das entweder die Enden von Wurzeln höherer Pflanzen umkleidet („ektotrophe M.“) oder sogar in deren lebende Zellen selbst eindringt („endotrophe M.“). Im letzteren Falle ist es dann äußerlich meist gar nicht

erkennbar. Zwischen beiden Formen finden sich jedoch alle möglichen Übergänge.

Die *ektotrophe Mycorrhiza* (vgl. Abb. 23), welche 1881 von KAMIENSKI am Fichtenspargel (*Monotropa*) entdeckt wurde, ist in erster Linie gewissen Bäumen



Abb. 22. Bakterienknöllchen an den Wurzeln der Erle. (Aus MOLISCH: Pflanzenphysiologie als Theorie der Gärtnerei.)

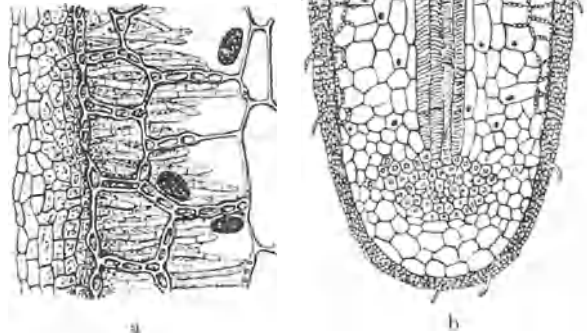


Abb. 23a und b. a Längsschnitt durch die Wurzelspitze von *Pinus silvestris* mit ektotropher Mycorrhiza (vergrößert). b ein Teil der Abb. a stärker vergrößert; vom äußeren Pilzmantel gehen Hyphen aus, die zwischen die Zellen der Rinde dringen.



eigen, bei denen die Pilzhyphe als ein dichter Mycelmantel die Wurzelspitzen umhüllen. Eine Ausbildung der Wurzelhaare unterbleibt dann meist. Überhaupt sind Fälle bekannt (K. MASUI 1926a: *Abies firma*), in denen durch den Pilzbefall das Wachstum der Hauptseitenwurzel außerordentlich stark verringert wird und die Pilzhyphe intracellulär vorkommen, die Erscheinung somit als reiner Parasitismus des Pilzes auf den Wurzeln der Wirtspflanze angesprochen werden muß. In anderen Fällen ist erneutes Wurzelwachstum möglich. Der Pilzmantel wird dann mit Gewalt gesprengt, nachdem er vorher mechanisch stark gespannt worden war (K. MASUI 1926 b). Die Endodermis wird im allgemeinen hier vom Pilz nicht durch-

wuchert, fungiert somit als eine Pilzscheide (PEKLO 1913). Mitunter mag auch eine Zellschicht, die reichlich Tannin führt, die Grenze für die Ausbreitung des Mycorrhizapilzes ins Wurzelinnere darstellen (H. PRÁT 1926).

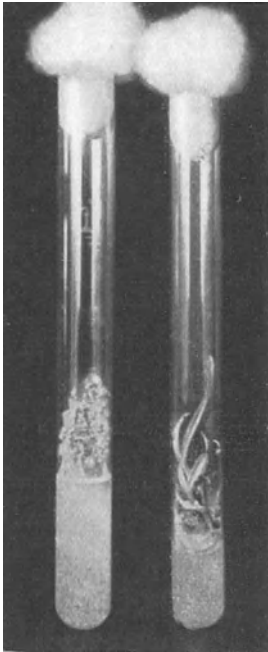


Abb. 24. Keimpflanzen einer Orchidee (*Cattleya*) auf Agar mit Reinkultur des zugehörigen Pilzes (Orig.).

Außer bei Bäumen sind Mycorrhizen aber auch außerordentlich verbreitet in den verschiedensten Pflanzenfamilien, so besonders bei den Ericaceen, Empetraceen, Compositen (W. B. MACDOUGAL und O. E. GLASGOW 1929) u. a. Die physiologische Bedeutung der Mycorrhiza ist zur Zeit noch nicht vollkommen geklärt und wird sich wohl auch durchaus nicht einheitlich deuten lassen. Es fällt besonders auf, daß gerade solche Pflanzen mykotroph sind, welche Standorte mit geringem Stickstoffgehalt (Moor- und Sandböden) bevorzugen. Es ist aber damit noch nicht gesagt, daß die Mycorrhizen ganz allgemein zur Assimilation gasförmigen Stickstoffs befähigt sind, wie das durch CH. TERNETZ (1907) für Vaccineen wahrscheinlich gemacht wurde, da diese auch ohne mineralisch gebundenen Stickstoff gedeihen. Nur für einen Mycorrhizapilz, nämlich *Phoma*, ist diese Stickstoffassimilation von M. B. DUGGAR und A. B. DAVIS (1916) sicher nachgewiesen worden. W. N. JONES und M. LL. SMITH (1928/29) haben dies ebenfalls an *Phoma radialis calunae* festgestellt, welche RAYNER und SMITH (1929) in Reinkultur auf Agar auch aus Blättern und Früchten isolieren konnten, bis in welche die Pilz-

mycelien vordringen. Von RAYNER 1925 ist die Verdauung des Pilzes durch die höhere Pflanze sicher nachgewiesen worden, so daß man annehmen kann, daß diese den vom Pilz assimilierten N auch verwertet.

Um der ernährungsphysiologischen Bedeutung des Pilzes für die höhere Pflanze experimentelle Grundlagen zu schaffen, haben MELN und HELLEBERG (1925) Studien über die verschiedenen, besonders proteolytischen Enzyme einiger Hymenomyceten, die als Mycorrhizen vorkommen können, vorgenommen. Sie fanden in den Fruchtkörpern wirksame Urease, Desamidasen, Nucleasen usw., so daß man bei entsprechendem Verhalten des Mycels dieser Pilze wohl annehmen darf, daß letzteres speziell zur Versorgung der grünen Pflanze mit N-Verbindungen aus Humusstoffen geeignet sein dürfte. Andererseits sprechen Untersuchungen W. B. MACDOUGALS und M. C. JACOBS (1927), sowie MASUIS mikrochemische Studien (1927) vielfach wiederum für eine parasitäre Natur des Pilzbefalls. So konnten beispielsweise von letzterem in noch nicht infizierten Wurzeln am Vegetationspunkte Aminosäuren und Zucker reichlich

nachgewiesen werden, während diese bei Infektion durch den Pilz rasch abnahmen und in älteren verpilzten Wurzeln nicht mehr feststellbar sind.

Eine Anhäufung von Harnstoff in mykotropen Pflanzen, die früher beobachtet worden war, hat sich nicht bestätigt (J. WEISSFLOG 1927). Sie beschränkte sich allerdings auf Fälle, in denen sog. „endotrophe Mycorrhiza“ vorlag. Diese ist in ausgesprochener Form bei Orchideen zu finden und wurde schon von SCHLEIDEN für *Neottia nidus avis* angegeben. Späterhin haben sie B. FRANK (1887), N. BERNARD (1904) und andere gerade in dieser Familie weit verbreitet gefunden. N. BERNARD glückte es sogar, aus Orchideenwurzeln die Mycorrhizapilze, die wahrscheinlich alle der Gattung *Rhizoctonia* angehören, zu isolieren. Er konnte zeigen, daß die Orchideen ohne den Pilz lebensunfähig sind, schon deshalb, weil die Keimung der Samen entweder nur bei Pilzgegenwart stattfindet (Abb. 25) oder weil die Weiterentwicklung der frühesten Keimlingsstadien bei Ausbleiben einer Pilzinfektion sistiert wird. Diese Untersuchungen N. BERNARDS hat vor allen Dingen H. BURGEFF (1909) fortgeführt. Durch seine Ergebnisse ist besonders für die gärtnerische Praxis der Orchideenzucht (Abb. 24) eine gesicherte wissenschaftliche

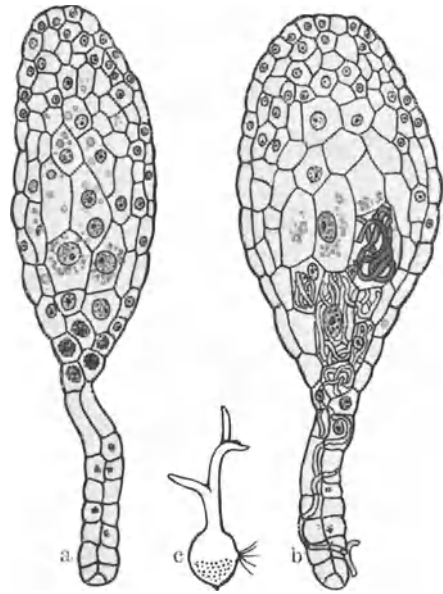


Abb. 25 a—c.  
a Gequollener, b infizierter Keimling einer Orchidee (*Laelio-Cattleya*) ca. 170 mal vergrößert, schematisiert. c  $3\frac{1}{2}$  Monate alter Keimling von *Epidendrum spec.* (Nach BURGEFF.) (Aus MOLISCH: Pflanzenphysiologie.)

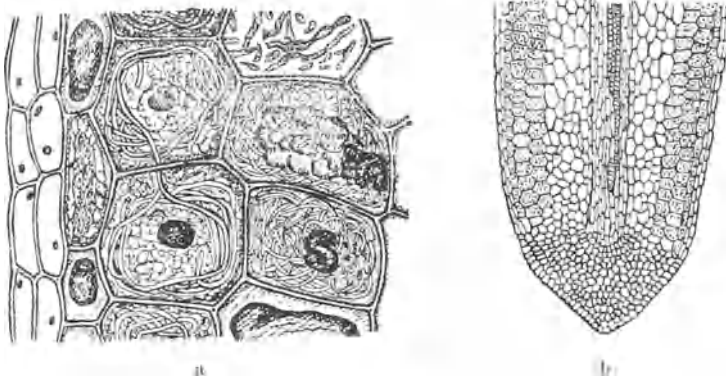


Abb. 26 a und b. Endotrophe Mycorrhiza.

a Längsschnitt durch die Wurzelspitze von *Neottia*. Drei Zellreihen mit dunklem Inhalt enthalten Pilzfäden (vergrößert). b ein Teil der Abb. a (stärker vergrößert). Die mittlere pilzbewohnte Schicht besteht aus Pilzwirtzellen, in denen die Pilze erhalten bleiben; die äußere und die innere Zellschicht besteht aus Verdauungszellen. (Nach WERNER MAGNUS. KNY, Wandtafeln.)

Grundlage gewonnen worden. Offenbar schafft der Pilz in die Orchidee die notwendigen Aschensubstanzen sowie auch organische Substanzen aus dem humushaltigen Substrat. Letzteres machen besonders die neuesten Untersuchungen von R. V. LA GARDE (1929) wahrscheinlich, in denen gezeigt wird, daß eine Orchideenkeimung und

die Entwicklung der Keimpflanzen von *Cattleya* auch ohne Pilz, jedoch nur bei Gegenwart von Zucker im künstlichen Nährboden stattfindet. Besonders Maltose eignet sich vorzüglich dazu, weniger Lävulose, Glykose oder Saccharose. Nach WOLF (1926) bevorzugt auch der Pilz von *Neottia nidus avis* in Reinkultur diese Zucker. Daneben gedeiht er auch mit Inulin, Xylose, Arabinose und Gummi arabicum als C-Quelle, während er bei Darbietung reiner Cellulose nur schwach zu wachsen vermag. In derartigen Kulturen konnte Stickstoffassimilation nachgewiesen werden. Durch die Zufuhr von C-haltigen Nährstoffen infolge der Tätigkeit des Pilzes sind wohl alle grünen Orchideen sehr reich an Kohlenhydraten (vgl. G. SENN 1927). Damit wird bei *Neottia* die Chloroplastentätigkeit frühzeitig inaktiviert, bei anderen heimischen Orchideen, wie *Coralliorrhiza* fast ganz reduziert, und zwar in desto höherem Grade, je schwächer sie beleuchtet sind. Infolgedessen können also diese Arten farblos sein und werden deshalb als spezielle Vertreter „saprophytischer“ höherer Pflanzen angesehen. Saprophytische Lebensweise ist überhaupt für höhere Pflanzen nur durch Vermittlung von Mycorrhizen möglich. Der Orchideenpilz dringt nur wenig in das Gewebe des Wirtes ein, meist bis zu einer Gewebeschicht, in deren Zellen es nach mikroskopischen Studien SHIBATAS (1902) zu einer vorzüglichen Entwicklung von Pilzhyphen kommt („Pilzwirtszellen“). Weiter innen gelegene Zellen, die aber gelegentlich auch schon zwischen den Pilzwirtszellen auftreten können, besitzen dagegen die Fähigkeit, mit Hilfe spezieller, fungizider Stoffe (vgl. MAGROU 1924) die Pilzfäden abzutöten und durch Fermente zu verdauen („Verdauungszellen“).

Als Beispiele für Nichtorchideen mit endotropher Mycorrhiza mögen von den Gräsern besonders *Lolium temulentum* (E. J. McLENNAN 1926), sowie von den Fragariaarten *Fragaria Chiloensis* erwähnt werden. Bei ersteren liefert wohl der Pilz dem Keimling ebenfalls Kohlenstoffverbindungen wie bei den Orchideen. Bei letzteren kommen nach P. R. WHITE (1929) neben dem Mycorrhizapilz noch Phomaarten im Wurzelgewebe, insbesondere in der Rinde vor.

Während die bisher betrachteten Blütenpflanzen nur zeitweilig sozusagen als Parasiten auf niederen Pflanzen leben, sind nun noch die Fälle zu erwähnen, bei denen solche konstant als Parasiten auf einer höheren Pflanze auftreten. Auch diese sind von land- und forstwirtschaftlichem sowie von gärtnerischem Interesse. Von den Vollscharotzern, die sich die Ausbildung von Chlorophyll vollkommen ersparen, haben die verschiedenen Arten von *Cuscuta* den Landwirten schon viel Schwierigkeiten bereitet. Der Parasit entwickelt hier bei der Keimung nur ein dünnes Stengelorgan, das durch rotierende Bewegungen nach einer geeigneten Wirtspflanze sucht. Erst wenn dies gelungen ist, kann sich die Pflanze weiterentwickeln, indem sie die dazu erforderlichen Nahrungsstoffe mit Hilfe besonderer Saugorgane, sog. Haustorien, aus der Wirtspflanze entnimmt. Die Haustorien schließen zumeist sowohl an deren Holzteil als auch an deren Siebteil an. Ist die Wirtspflanze in der Lage, sich gegen den Befall auf chemischem Wege zu wehren, so können die Haustorien der *Cuscuta* nicht bis zum Leitgewebe vordringen, sondern bleiben dann als zapfenartige Gebilde im Rindengewebe stecken (A. KINDERMANN 1928). Biologisch sind die Ergebnisse von M. LILIENSTERN (1928) besonders interessant, nach denen zwischen Wirt und Parasit bezüglich des  $p_H$  des Zellsaftes offenbar eine Annäherung besteht. Beide zeigen nämlich bei *Cuscuta monogyna* einen  $p_H$ -Wert zwischen 6,2—6,4. Pflanzen mit höherer Acidität erwiesen sich ungeeignet als Wirt. Auf Grund solcher Beobachtungen kann man in der Tat an eine Bekämpfung der oft recht lästigen *Cuscuta*arten auf dem Wege geeigneter Düngung denken, durch welche der  $p_H$  des Wirtes etwas verschoben werden kann (vgl. dazu H. MEHLHARDT 1926). M. LILIENSTERN zeigte ferner, daß gerade in *Cuscuta monogyna* die Chlorophyllbildung noch weitgehend von der Nähr-

stoffzufuhr abhängt. An künstlich ernährten Trieben wird um so mehr davon gebildet, je weniger organische Nährstoffe zugeführt werden. Ähnlich unliebsam bemerkbar machen sich gelegentlich gewisse Orobanchearten, über deren Beziehungen zu ihren Wirten sowie über ihren Chlorophyllgehalt ganz entsprechende Erfahrungen vorliegen (vgl. z. B. V. ZNAMENSKY 1928, H. PLATSCHEK 1928).

Alle Parasiten zeigen im Vergleich zu ihren Wirten zumindest gleiche Transpirationsintensität, ja häufig übersteigt diese die des Wirtes. Letzteres ist nach A. RICHTER (1915) bei *Orobanche cumana* auf *Helianthus annuus* der Fall. Die Spaltöffnungen sind rückgebildet, besondere aktive Hydathoden sind in Gestalt von Drüsenhaaren vorhanden; das durch sie ausgeschiedene Wasser verdunstet ebenfalls rasch. *Lathraea squamaria*, die Schuppenwurz, besitzt, da sie selbst nur schwach transpirieren kann und zudem an feuchten Standorten vorkommt, besondere Hydathoden in Gestalt von Rhizomschuppen. Man kann daher annehmen, daß die Ausscheidung von Wasser durch diese den Transpirationsstrom ersetzt (A. SCHERFFEL 1928). F. BERGDOLT (1927) geht sogar so weit, allgemein anzunehmen, daß die Saugkräfte des Wirtes die des Parasiten übersteigen müssen, damit ein Nährstoffzug überhaupt möglich ist. Daß dies keinesfalls zutreffen kann, geht schon daraus hervor, daß die Saugkräfte von der Anzapfstelle des Wirtes innerhalb des gesamten Systems des Parasiten bis zu dessen äußersten Enden durchaus nicht immer ansteigen (s. dazu H. BURGEFF 1930).

Die hohe Transpiration spielt dagegen sicher eine wesentliche Rolle bei den sog. Halbparasiten, die sich mit der Aufnahme von Wasser und Nährsalzen aus ihren Wirten begnügen, während sie die Herstellung von Kohlenstoffverbindungen selbst übernehmen. Hierher gehören einmal viele Loranthaceen, beispielsweise unsere einheimische Mistel, ferner eine ganze Anzahl von Scrophulariaceen, die oft durch ihr massenhaftes Auftreten überraschen. So sind manche Wiesen von *Alectorolophus maior* oder *minor*, *Melampyrum arvense*, *Euphrasia*- oder *Odontites*arten ganz durchsetzt. Diese besitzen selbst kein wohlentwickeltes Wurzelsystem, sondern zapfen die Wurzeln von Gräsern mit Hilfe von Haustorien an. Der Schaden, der den Wirten zugefügt wird, ist in manchen Fällen gering, er wird jedoch dann erheblich, sobald Wassermangel eintritt.

Pflanzen wie die Mistel können nach Untersuchungen von HEINRICHER (1913) eine Zeitlang durch ihre Assimilationstätigkeit den Wirt mit Kohlenstoffverbindungen versorgen, während sie selbst Wasser und Nährsalze beziehen. Eine mit *Viscum* befallene Linde, deren Zweige HEINRICHER alle abschnitt, lebte ein ganzes Jahr lang, und die Misteln darauf gediehen so lange, bis schließlich der Stamm abstarb. Ähnliches stellte H. MOLISCH (s. 1930) in Versuchen mit Apfelbäumchen fest, die mit *Viscum* besiedelt waren. Derartige Korrelationen zwischen Wirt und Parasit sprechen also für eine weitgehende stoffwechselphysiologische Arbeitsgemeinschaft beider.

Auf eine Reihe fakultativ bzw. partiell heterotropher Pflanzen, wie sie die Insektivoren (= Carnivoren) darstellen, soll im Rahmen dieses Beitrages nicht näher eingegangen werden, da ihre Eigenarten wohl nur für die gärtnerische Praxis im Rahmen dieses Handbuchs Erwähnung verdienen. Es sei diesbezüglich nur auf die Abschnitte bei KOSTYTSCHEW (1926, S. 241 ff.) und BENECKE (1924, S. 314 ff.) verwiesen.

### Literatur.

- ÅKERMAN, A.: Studien über den Kältetod und die Kälteresistenz der Pflanzen. Veröff. d. Knut-u.-Alice-Wallenberg-Stiftung Nr 10. — ALEXANDROW, W.: Über die Zusammenziehung der Blattfläche der krautigen Pflanzen. Bull. de l'Univ. de Tiflis 1923. Zit. nach WALTER: Wasserhaushalt 1925. — ALICANTE, MARCOS M.: The viability of the nodule bacteria of legumes outside of the plant. Soil Science 31, 337 (1926). — ANSELMINO, J.: Biochem.

Z. **192**, 390 (1927). — ARRHENIUS, O.: Vattnet som vegetationsfactor. Meddel. fr. Centralanst. f. försöksväs., Stockholm, Nr 295 (1926). — ASKENASY, E.: (1) Über das Saftsteigen. Verh. naturk. u. med. Ver. in Heidelberg **5** (1895); (2) Beiträge zur Erklärung des Saftsteigens. Ebenda (1896). — AUBERT: Rev. gén. Bot. **4**, 379 (1892).

BAAS-BECKING: Studies on the sulphur-bacteria. Ann. Bot **39** (1925). — BANAL, R.: Un fertilizzante fondamentale l'anidride carbonica. Problemi ed esperienze sull' assimilazione del carbonica. L'Italia agricola **63**, 118 (1926). Ref. Bot. Zbl. **11**, 73 (1926). — BACHMANN, FR.: (1) Jb. Bot. **61**, 372 (1922); (2) Das Saftsteigen der Pflanzen. Erg. Biol. **1**, 343 (1926). — BALLY, HEILBRON und STERN: Journ. chem. Soc. **119**, 1025 (1921). — BASTIT: Rev. gén. Bot. **3**, 476 (1891). — BAUDISCH: Zbl. Bakter. II, **32**, 520 (1912). — DE BARY: Die Erscheinung der Symbiose. Straßburg 1879. — BAVENDAMM: Die farblosen und roten Schwefelbakterien des Süß- und Salzwassers. Jena: Fischer 1924. — BECK, WILLIAM A.: Protoplasma **1**, 15 (1926). — BEIJERINCK: Bot. Ztg. **46**, 725 (1888). — BEIRKIRCH, H.: Bot. Arch. **12**, 389 (1925). — BÉLEHRÁDEK, JAN.: (1) Publ. Fac. Méd. Brno Républ. Tchecosl. **3**, 1 (1924). Ref. WEBER: Prot. **1**, 298; (2) C. r. Soc. Biol. Paris **92**. — BENECKE-JOST: Pflanzenphysiologie. Bd. 1. Stoffwechselfysiologie (BENECKE). Jena: Fischer 1924. — BERGDOLT, E.: Ber. dtsh. bot. Ges. **45**, 293—301 (1927). — BERGMANN, M.: Naturwiss. **13**, 1045 (1925). — BERNARD, N.: Recherches expérimentales sur les Orchidées. Rev. gén. Bot. **1904**. — BERNBECK: Flora **17**, 293—300 (1924). — BERNHAUER, K.: Beih. Bot. Zbl. I. Abt. **41**, 83 (1924). — BERZELIUS, J.: Lehrbuch 3. Aufl., **6**, 22. — BETHE: Handb. d. norm. u. path. Phys. **1**, 1. Berlin: Julius Springer 1926. — BIEDERMANN: Pflügers Arch. **178**, 358, 392 (1919). — BIRCH-HIRSCHFELD, L.: Jb. wiss. Bot. **59**, 171 (1920). — BLACKMAN, F. F.: Optima and limiting factors. Ann. of Bot. **19**, 281 (1905). — BLACKMAN, F. F., u. A. M. SMITH: Limiting factors in assimilation. Proc. roy. Soc. Lond. B. **83**, 389 (1911). — BLACKMAN u. PAINE: Ann. of Bot. **32**, 69 (1918). — BLOM, J.: Biochem. Z. **194**, 385, 392 (1928). — BOAS, FRIEDRICH: (1) Ref.: Protoplasma **3**, 410 (1928); (2) Die Pflanze als kolloides System. Freising: Datterer 1928. — BODE, H. R.: Jb. Bot. **62**, 92—127 (1923). — BODNAR, I.: Biochem. Z. **165**, 1 (1925). — BODNAR, I., L. E. ROTH u. CL. BERNAUER: Ebenda **190**, 304 (1927). — BONNIER, G.: Ann. des Sci. natur., 7 sér. **18**, 1 (1893). — BONNIER u. MANGIN: Recherches sur l'action chlorophyllienne séparée de la respiration. Ebenda **3**, 1—44 (1886). — BORESCH, K.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **42**, 284 (1924); (2) Biochem. Z. **101**, 110 (1919); (3) Gesamtumsätze bei Pflanzen, insbes. bei den Autotrophen. Handb. d. norm. u. path. Physiol. **5**. Berlin: Julius Springer 1927. — BOROWIKOW: (1) Biochem. Z. **48**, 230 (1913); (2) Ebenda **50**, 119 (1913). — BOSE, JAGADIS CHUNDER: Die Physiologie des Saftsteigens. Jena: Fischer 1925. — BOYSEN-JENSEN: Bot. Tidskr. **16**, 219 (1918). — BOYSEN-JENSEN, P., u. D. MÜLLER: Jb. Bot. **70**, 503 (1929). — BRAUNER, LEO: Z. Bot. **14**, 541 (1922). — BRENNER: Ber. dtsh. bot. Ges. **38**, 277 (1920). — BRIEGER, F.: Jb. Bot. **69**, 295—330 (1928). — BRIGGS, L. J., u. H. L. SCHANTZ: Daily transpiration during the normal growthperiod and its correlation with the weather. J. agricul. Res. **7**, 155 (1916). — BRINKMAN, R., u. A. V. SZENT-GYÖRGYI: (1) I.—III. Biochem. Z. **139**, 261, 270, 274 (1923); (2) IV. Ebenda **144**, 47 (1924). — BROOKS, M. M.: (1) Amer. J. Physiol. **76**, 190 (1926); (2) J. gen. Physiol. **3**, 337 (1921); (3) Ebenda **4**, 347 (1922); (4) Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **20**, 384 (1923), zit. nach GELLHORN. — BROOKS, S. C.: (1) Amer. J. Bot. **3**, 562 (1916); (2) Bot. Gaz. **64**, 230 (1917); (3) Ebenda **64**, 306 (1917); (4) Protoplasma **8**, 389—412 (1929). — BROWN u. ESCOMBE: Proc. roy. Soc. Lond. B. **76**, 29 (1905). — BROWN, H. T., u. G. H. MORRIS: A Contribution to the Chemistry and Physiology of Foliage Leaves. J. chem. Soc. Trans. **63**, 604 (1893). — BRUNSWICK: Naturwiss. **11**, 1111 (1923). — BUCHNER, E. u. H., u. M. HAHN: Die Zymasegärung. München 1903. — BUDER, J.: Jb. Bot. **58**, 525 (1919). — BURGEFF, H.: (1) Die Wurzelpilze der Orchideen, ihre Kultur und ihr Leben in der Pflanze. Jena: Fischer 1909; (2) Z. Bot., Oltmanns Festschr. **1930**. — BURGERSTEIN: Transpiration d. Pflanzen, 3 Bde. Jena: Fischer 1904, 1920, 1925. — BUSCAGLIONI, L., u. G. POLLACCI: L'applicazione delle pellicole di collodio allo studio di alcuni processi fisiologici delle piante ad in particolar modo della trasporazione. Atti r. Istit. botan. Pavia 2. ser. **7** (1901/02). — BUTKEWITSCH, W.: Z. physiol. Chem. **70**, 326 (1901).

CAPELLETTI, CARLO: (1) Reazioni immunitarie nei tubercoli radicali di Leguminose. Ann. di Bot. **14**, 171 (1924). Ref.: Bot. Zbl. **7**, 221 (1926); (2) La forma a bacteroide e l'immunità nelle Leguminose. Rend. Accad. Lincei, 4. Ser. **6**, 533 (1926). Ref.: Bot. Zbl. **10**, 284 (1927). — CERIGHELLI, R.: Recherches physiologiques sur la respiration de la racine. Ann. Fac. Sci. Marseille, II. Sér. **1**, 1 (1921). Ref.: Bot. Zbl. **147**, N. F. **5**, 76. — CHAMBERS, R., u. P. REZNIKOFF: J. gen. Physiol. **5**, 189 (1922). — CHANDLER, W. H.: Missouri Agric. Exp. Station Res. Bull. **1913**, Nr 8. — CHILD, C. M.: The physiological gradients. Sammelref.: Protoplasma **5**, 447 (1929). — CHOLODNY, N.: Beih. Bot. Zbl. **1**, **39** 231 (1923). — CLAUSSEN, PETER: Flora **88**, 422 (1901). — COLLANDER, RUNAR: (1) Jb. Bot. **60**, 354 (1921); (2) Kolloidchem. Beih. **19**, 72 (1924); (3) Protoplasma (Leipzig) **3**, 213 (1927); (4) Soc. Sci Fennica Comm. Biol. **2**, Nr 6 (1926). — COLLANDER, R., u. BÄRLUND: Ebenda

- 2, Nr 9 (1926). — CRASEMANN, EDGAR: Landw. Versuchsstat. **102**, S. 123 (1924). — CROSS u. SMITH: Chem. news **74**, 177 (1896), zit. KOSTYTSCHEW, S. 305. — CUNZE, R.: Beih. Bot. Zbl. I. Abt. **42**, 160 (1925). — CZAPEK, FRIEDR.: (1) Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen. Jena 1911; (2) Biochemie d. Pflanzen. Jena 1913—21; (3) Biochemie d. Pflanzen, 2. Aufl. Jena: Fischer 1921—25.
- DARWIN, C.: Insektenfressende Pflanzen. Übersetzt v. C. CARUS. Stuttgart 1876. — DASTUR, R. ST.: Water content, a factor in photosynthesis. Ann. of Bot. **38**, 779—788 (1924). — DEGEN: Bot. Ztg. **63**, 160 (1905). — DERRY, B. H. EL.: Protoplasma **8**, 1—49 (1929). — DEUBER, C. G.: Mineral nutrition and chlorophyll-development in seedlings. Amer. J. Bot. **15**, 271 (1928); (2) Influence of mineral elements upon development of chloroplast pigments of soy beans. Bot. Gaz. **82**, 132. — DIETERICH, M.: Jb. Bot. **65**, 98 (1925). — DITTRICH, WERNER: Planta **12**, 69 (1930). — DIXON: Transpiration and the ascent of sap. Progr. Rei Botanicae **3**, 1—67 (1909). — DONNAN u. HARRIS: J. chem. Soc. **99**, 1554 (1911). — DOYER, L. C.: (1) Medd. Akad. Wet. Amsterdam **17**, 62 (1914); (2) Rec. Trav. bot. néerl. **12**, 369 (1915). — DUGGAR, M. B., and A. B. DAVIS: Ann. Missouri bot. Gard. **3**, 413 (1916).
- ECKERSON, S.: Bot. Gaz. **77**, 377 (1924). — EHRENBERG, P.: Z. Pflanzenernährg u. Düngg A. **5**, 104 (1925). — EHRKE, G.: Planta **9**, 631 (1929). — ENGEL, HORST: Ebenda **7**, 133 (1929). — ENGELMANN: (1) Bot. Ztg. **46**, 693 (1888); (2) Pflügers Arch. **42**, 183 (1888); (3) Pflügers Arch. **54**, 375 (1894). — ERLENMEYER JUN. u. KUNLIN: Liebigs Ann. **307**, 150 (1899); Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2438 (1902). — EULER, H. v.: Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 50. — EULER, H. v., u. HARRY HELLSTRÖM: Z. physiol. Chem. **183**, 177 (1929). — EWART: On Assimilatory Inhibition in Plants. J. Linnean Soc. Bot. **31**, 364—461 (1896); **31**, 554—578 (1897).
- FABER, v.: (1) Jb. Bot. **51**, 285 (1912); (2) **54**, 243 (1914). — FEHÉR, D., u. S. VÁGI: Biochem. Z. **174**, 262 (1926) — FEHÉR u. BOKOR: Planta **2**, 406 (1926). — FISCHER, EMIL: (1) Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide u. Proteine II. 1907—1919. Gesammelte Werke hrsg. von BERGMANN. Berlin: Julius Springer 1923; (2) Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. Berlin: Julius Springer 1909. — FITTING, H.: (1) Jb. Bot. **56**, 1 (1915) (Pfeffer-Festschr.); (2) Ebenda **57**, 553 (1917); (3) Ebenda **59**, 1 (1919). — FLIEG: Ebenda **61**, 24 (1922). — FLUSIN: Ann. de Chim. et Physiol. **13**, 480 (1908). — FRANK: Ber. dtsh. bot. Ges. **5**, 395 (1887). — FRANZEN: Sitzgsber. Akad. Wiss. Heidelberg, 9. Abt., 1900. — FRANZEN, HARTWIG u. E. STERN: Z. physiol. Chem. **115**, 270 (1921). — FREUNDLICH, H., u. W. SEIFRIZ: Z. physik. Chem. **104**, 233 (1923). — FREY, A.: Ber. dtsh. bot. Ges. **47** (1929). — FUJITA, A.: Biochem. Z. **158**, 11 (1925); **159**, 370 (1925); **162**, 245 (1925); **170**, 18 (1926).
- GAIDUKOV, N.: Das Protoplasma als dynamischer Begriff. Sammelref.: Protoplasma **6**, 162—197 (1929). — GALWIALO, M. J.: Biochem. Z. **158**, 65 (1925). — LA GARDE, R. V.: Non-symbiotic germination of Orchids. Ann. Missouri bot. Gard. **16**, 499—514 (1929). — GEIGER, M.: Jb. Bot. **67**, 635—701 (1927). — GELHORN, E.: Das Permeabilitätsproblem. Berlin: Julius Springer 1929. — GENEVOIS, L.: (1) Biochem. Z. **186**, 461 (1927); (2) Ebenda **191**, 147 (1927); (3) Rev. gén. Bot. **40**, 41 (1928/29). — GERRETSEN, GRIJUS u. SÖHNGEN: Het voorkomen van een bacteriophag in de wortelknolletjes der Leguminosen. Versl. Landbouwk. onderz. Rijkslandbouw-Proefstat. **29**, 1—6 (1924). — GHOSH, J. C.: Jb. Bot. **69**, 572 (1928). — GIBBS, R. D.: The Action of Ultra-violet Light on Spirogyra. Trans. roy. Soc. Canada, 3. Ser., **20 V**, 419 bis 426 (1926). Ref.: Protoplasma **3**, 392 (1928). — GODNEW, T. N.: Izv. Ivanovo-Vosnesensk Polyt. Inst. **10**, 87 (1927). Ref.: Bot. Zbl. **15**, 459. — GODNEW, T. N., u. S. K. KORGHENEWSKY: Planta **10**, 811—813 (1930). — GÖRBBING, JOHANNES, u. W. MUNKELT: Z. angew. Bot. **10**, 79—87 (1928). — GOMPEL: Ann. de Physiol. **1**, 166 (1925). — GOOR, A. C. J. VON DER: Formazione di aldeide nei cloroplasti durante l'assimilazione. Atti Accad. Fisiocritici Siena **1926**, 1—26. — GOUWENTAK, CORNELIA A. Rec. Trav. bot. néerl. **26**, 19—96 (1929). — GRADMANN, H.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **46**, 1. Generalversammlungsheft (1928); (2) Jb. Bot. **69**, 1 (1928); **71**, 671 (1929). — GRAFE, V. Chemie der Pflanzenzelle. Berlin 1922. — GRAFE u. VOUK: Biochem. Z. **43**, 424 (1912); **56**, 243 (1913). — GRAHAM: (1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **121**, 1 (1862); (2) Philos. transact. **144 I**, 178 (1854). — GUILLERMOND, A.: Le vacuome des cellules végétales. Sammelref.: Protoplasma **9**, 133—174. — GUSTAFSON, F. G.: J. gen. Physiol. **2**, 17 (1919).
- HABERLANDT, G.: Biol. Zbl. **45**, 257 (1925). — HAEHN, H., u. W. KINTOF: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 439 (1923). — HAGERUP, O.: Dansk Bot. Arkiv, København **5**, 1—9 (1928). Ref.: Bot. Zbl. **17**, 155. — HANSTEEN: Flora **79**, 419 (1894). — HARDER, R.: (1) Jb. Bot. **60**, 631 (1921); (2) Ebenda **64**, 169 (1924); (3) Planta **11**, 263 (1930). — HARVEY, E. N.: (1) Amer. J. Physiol. **31**, 335 (1913); (2) Internat. Z. phys. chem. Biol. **1**, 463 (1915); (3) Studies on the permeability of cells, J. of exper. Zool. **10**, 507 (1911). — HEILBRONN: (1) Jb. Bot. **54**, 357 (1914); (2) Ebenda **61**, 284 (1922). — HEILBRUNN: Colloidal chemistry of Protoplasm. Berlin: Bornträger 1929. — H. HELLRIEGEL u. H. WIL-

- FARTH: Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen. Beilage z. Z. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie. Berlin 1888. — HENRI, V.: C. r. Soc. Biol. **72**, 1075—1078. — HENRICI, M., u. G. SENN: Ber. schweiz. bot. Ges. **34**, 110 (1925). — HERTEL, E.: Z. allgem. Physiol. **5**, 1—43, 95—122 (1905). — HILTNER, E.: Wiss. Arch. f. Landw. **3**, 1—70 (1930). — HÖBER, RUDOLF: (1) Der Stoffaustausch zwischen Protoplast und Umgebung. Handb. d. norm. u. path. Physiol. **1**, 407. Berlin: Julius Springer 1927; (2) Physikalische Chemie der Zelle u. der Gewebe. Leipzig: Engelmann 1926. — HÖBER, R., u. J. HÖBER: Pflügers Arch. **219**, 260 (1928). — HÖBER, R., u. FR. HOFFMANN: Ebenda **220**, 558—564 (1928). — HÖBER, R., u. A. SCHÜRMEYER: J. gen. Physiol. **8**, 265 (1926). — HÖFLER, K.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **35**, 706 (1918); (2) Ebenda **38**, 288 (1920); (3) Jb. Bot. **73**, 300—350 (1930). — HÖFLER u. WEBER: Ebenda **65**, 643 (1926). — HOFFMANN, CURT: Ebenda **71**, 214 (1929). — HOFMEISTER, F.: Arch. f. exper. Path. **25**, 13 (1888). — HOAGLAND, D. R., u. A. R. DAVIS: (1) J. gen. Physiol. **6**, 47 (1923); (2) Protoplasma **6**, 610—626 (1929). — HOAGLAND, D. R., P. S. HILBARD u. A. R. DAVIS: J. gen. Physiol. **10**, 121 (1926). — HUBER, B.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **43**, 410 (1925); (2) Ebenda **43**, 351 (1925); (3) Ebenda **46**, 610—620 (1928); (4) Jb. Bot. **67**, 877—959 (1928); (5) Ebenda **64**, 1—120 (1925) — HUBER, BRUNO, u. KARL HÖFLER: Ebenda **73**, 351—510 (1930). — HÜCKEL: Erg. exakt. Naturwiss. **1924**.
- ILJIN, W. S.: (1) Beitr. Bot. Zbl. **32**, 1. Abt., 15—35 (1915); (2) Protoplasma **3**, 558 (1928); (3) Stud. Plant. physiol. Labor. Charles Univ. Prague **2** (1925). — ISAAK: Der intermediäre Kohlenhydratstoffwechsel. Handb. d. allgem. u. pathol. Physiol., Bd. 5. Berlin: Julius Springer 1927. — IVANOFF, N. N.: (1) Biochem. Z. **192**, 36—40 (1928); (2) Variation in the chemical composition of the seeds of oleiferous plants in dependence on geographical factors. The results of geographical experiments. 1. Acc. Bull. applied Bot. **16**, No 3, 1 (1926). — IWANOFF, L.: (1) Ber. dtsh. bot. Ges. **43**, 373 (1925); (2) Jb. Bot. **36**, 355 (1901). — IWANOFF, L. A., u. N. L. KOSSOWITSCH: Planta **8**, 427 (1929). — IWANOFF, S. L.: Fortschr. naturwiss. Forschg **1929**, H. 5. — IWANOW, L. A.: Mitt. Leningr. Forstinst. **32**, 3 (1925). — JAUSSON, GÖSTA: Finska Läk.sällsk. Hdl. **68**, 305 (1926). Ref.: Protoplasma **3**, 127 (1928). — JACOB: Z. angew. Chem. **41**, 298—301 (1928). Ref.: Bot. Zbl. **14**, 209. — JACOBS, M. H.: (1) Amer. J. Physiol. **53**, 457 (1920); (2) Biol. Bull. **42**, 14 (1922). — JACOBY, M.: Biochem. Z. **101**, 1—6 (1919). — JAKOBI: Flora **86**, 829 (1899). — JAUERKA: Cohns Beitr. z. Biol. d. Pfl. **11**, 193 (1912). — JONES, W. N., u. M. L. SMITH: Brit. J. exper. Biol. **6**, 167—189 (1928/29). — JÖNSSON: C. r. **109**, 441 (1894). — JOHANNSSON, N., u. M. G. STÄLFELT: Skogshögskolans Festskrift, S. 14. Stockholm 1928. — JOST: Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, 1. Aufl. Jena: G. Fischer 1904. — JUMELLE: (1) Rev. gén. Bot. **4**, 169 (1892); (2) Ebenda **25**, 599 (1893).
- KACZMAREK: Protoplasma **6**, 209 (1929). — KAHO, H.: (1) Biochem. Z. **123**, 284 (1921); (2) Univ. Dorpat. ist. bot. opera **31**, Nr 18 (1924); (3) Erg. Biol. **1**, 380 (1926). — KAMIENSKI: Bot. Z. **39**, 457 (1881). — KAMPEN, G. B. VAN: Biochem. Z. **187**, 180 (1927). — KARRER: Ergeb. Physiol. **20**, 433 (1920). — KATZ: Erg. exakt. Naturwiss. **1** (1923); **3** (1925). — KEIL: Cohns Beitr. z. Biol. d. Pfl. **11**, 335 (1912). — KERL, H. W.: Planta **9**, 407 (1929). — KIESEL, A.: (1) Biochem. Z. **162**, 441 (1925); (2) Chemie des Protoplasmas (= Protoplasma-Monogr. Bd. 4). Berlin: Gebr. Bornträger 1930; (3) Erg. Biol. **2**, 257—310 (1927); (4) Protoplasma **6**, 332 (1929); (5) Z. physiol. Chem. **60**, 476 (1909); (6) Z. physiol. Chem. **150**, 109 (1925). — KINDERMANN, A.: Planta **5**, 769—783 (1928). — KISCH, B.: Biochem. Z. **40**, 152 (1912). — KISSELEW, N.: Beih. Bot. Zbl., 1. Abt. **41**, 287, 308 (1925). — KLAR, L.: Biochem. Z. **186**, 327. — KLEBS, G.: Beiträge zur Physiologie der Pflanzenzelle. Unters. a. d. Botan. Inst. zu Tübingen **2** (1886—1888). — KLEIN, GUSTAV: (1) Beih. Bot. Zbl. **30**, 141 (1913); (2) Stickstoff- u. Schwefelassimilation. Handb. d. norm. u. prakt. Physiol. **5**, 990—995. Berlin: Julius Springer 1928; (3) Planta **2**, 497—506 (1926). — KLEIN, G., u. J. KISSER: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. I **134**, 101 (1925). — KLEIN, G., u. K. PIRSCHLE: Biochem. Z. **168**, 340 (1926). — KLEIN, G., u. M. STEINER: Jb. Bot. **68**, 602—720 (1928). — KLEIN, G., u. F. SVOLBA: Z. Bot. **19**, 65. — KLEIN, G., u. K. TANBÖCK: Österr. Bot. Z. **76**, 195—221 (1927). — KLEIN, G., u. O. WERNER: Biochem. Z. **168**, 361 (1926). — KLEMM: Jb. Bot. **28**, 627 (1895). — KLOTZ, L. I.: Some aspects of nitrogen metabolism in fungi. Ann. Missouri bot. Gard. **10**, 299 (1923). — KNIGHT, R. C.: (1) The interrelations of stomatal aperture, leaf water-content, and transpiration rate. Ann. of Bot. **31**, 221 (1917); (2) Further observations on the transpiration, stomata, leaf water-content and wilting of plants. Ebenda **36**, 361 (1922). — KNOP: Landw. Versuchsstat. **2**, 65, 270. — KOEHLER, S.: Sur les composés phosphorés des plantes. I. La solubilité et la repartition des composés phosphorés contenus dans les semences. Extr. Bull. de l'Acad. Pol. de Sc. et de Lettr., Cl. math. et nat., Ser. B, 709—848 (1926). Ref.: Bot. Zbl. **13**, 80. — KÖRNICKE: Sitzgsber. Niederrhein. Ges. **1901**. — KÖRÖSY, V.: Z. physiol. Chem. **86**, 368 (1913). — KÔKETSU, R.: (1) Variation of the water content of leaves as related to the wilting of plants. J. Dep. Agricult. Kyushu Imp. Univ. **1**, 241 (1926); (2) Ebenda **2**, 93—116 (1928); (3) Variation of the

water content of leaves in relation to the wilting of plants. Proc. imp. Acad. Tokyo **4**, 229—230 (1928). — KOMM, ERNST: Eiweißbildung bei Tier u. Pflanze. Naturwiss. Landw. H. 5. Freising-München: Datterer 1925. — KONSTANTINOFF, P. N.: J. Landw. Wiss. Moskau **2**, 404 (1925) (russisch). — KOSAROFF: Diss. Leipzig 1897. — KOSTYTSCHEW, S.: (1) Biochem. Z. **15**, 164 (1908); (2) Pflanzenatmung. Berlin: Julius Springer 1924; (3) Lehrb. d. Pflanzenphysiologie. 1. Bd.: Chemische Physiol. Berlin: Julius Springer 1926. — KOSTYTSCHEW, G., u. AFANASIEWA: Sur la respiration des microbes de la fermentation lactique. C. r. Acad. Sci. Paris **181**, 61 (1925). — KOSTYTSCHEW, BAZARINA u. WASSILIEFF: Biochem. Z. **184**, 79 (1927). — KOSTYTSCHEW, S., u. V. BERG: Planta **8**, 55—67 (1929). — KOSTYTSCHEW, S., and K. JEGOROWA: Biochem. Z. **181**, 264 (1929). — KOSTYTSCHEW, S., u. N. TSCHESNOKOW: Planta **4**, 181 (1927). — KOSTYTSCHEW, S., u. E. TSWETKOWA: Z. physiol. Chem. **111**, 172 (1920). — KRAUS, G.: Zur Kenntnis des Chlorophyllfarbstoffs. Stuttgart 1872. — KREUSLER: (1) Landw. Jb. **14**, 913 (1885); (2) Ebenda **15**, 951 (1885). — KÜHNE, W.: Unters. über das Protoplasma und die Contractilität. Leipzig 1864. — KÜMLER, A.: Jb. Bot. **61**, 610 (1922). — KÜSTER: (1) Ebenda **50**, 261 (1911); (2) Ebenda (1915); (3) Z. physiol. Chem. **110**, 116 (1920). — KUNSTMANN, HUGO: Diss. Leipzig 1895. — KUYPER: Rec. Trav. bot. néerl. **7** (1916). — KYLIN, HARALD: Z. physiol. Chem. **157**, 178 (1926); **166**, 39 (1927); **168**, 229 (1927).

LASAREFF, P.: Biochem. Z. **182**, 131 (1927). — LAZAREW, LAWROW u. MATWEJEW: Ebenda **217**, 454 (1930). — LÉCLERC DU SABLON: C. r. Acad. Sci. Paris **123**, 1084 (1896). — LEONTJEW, H.: Protoplasma **2**, 59 (1927). — LEPESCHKIN, W. W.: (1) Beih. Bot. Zbl. Abt. I **24**, 308 (1909); (2) Ber. dtsh. bot. Ges. **27**, 129 (1909); (2a) Ebenda **29**, 247 (1911); (3) Ebenda **41**, 179 (1923); (4) Ebenda **46**, 591 (1928); (5) Biochem. Z. **142**, 291 (1923); (6) Ebenda **171**, 126 (1926); (7) Kolloidchemie d. Protoplasmas. Berlin: Julius Springer 1924; (8) Planta **4**, 113—139 (1927). — LEWKOWITSCH, ELSA: The ultra-violet absorption spectrum of chlorophyll in alcoholic solution. Biochemie. J. **22**, 777 (1928). — LIESEGANG, RAPHAEL ED.: Biologische Kolloidchemie. Wiss. Forschungsber., Naturwiss. Reihe, **20**. Dresden-Leipzig: Steinkopff 1928. — LIESKE: Jb. Bot. **49**, 91 (1911); **50**, 328 (1912); Zbl. Bakter. II. **49**, 413 (1929). — LILIENSTERN, MARIE: Recherches physiologiques sur *Cuscuta monogyna* Vahl. J. Soc. Bot. Russie **13**, 97—108 (1928). Referat: Bot. Zbl. **15**, 205. — LINDNER: Beitr. Biol. Pflanz. **13**, 1—95 (1916). — LIPPMANN, ELSE: Bot. Arch. **11**, 361 (1925). — LIPSCHITZ: Übersicht über die chem. Systeme des Organismus und ihre Fähigkeit, Energie zu liefern. Handb. d. allgem. u. pathol. Physiol., Bd. 1. Berlin: Julius Springer. — LIRO, J.: Über photochem. Chlorophyllbildung. Helsinki 1908. — LITWINOWO, L.: Bull. Inst. Rech. biol. Univ. Perm **4**, 447 (1926). Russ. m. dtsh. Zus.fassg. Ref.: Bot. Zbl. **9**, 140. — LIVINGSTON, B. E.: The relation of desert plants to soil moisture and to evaporation. Carnegie Inst. of Washington Publ. Nr 50, 106. — LODE, ALFRED: Bot. Arch. **8**, 449 (1924). — LOEB: Naturwiss. **11**, 213 (1923). — LOEW, OSKAR: (1) Die chemische Energie der lebenden Zellen, 2. Aufl. Leipzig: Teubner; (2) Biol. Zbl. **45**, 373 (1925). — LÖHNIS: Handb. der landw. Bakteriologie. Berlin: Gebr. Bornträger 1910. — LOPRIORE, G.: Jb. Bot. **28**, 531 (1897). — LUBIMENKO: Ref.: Chem. Zbl. **1921** III, 1036. Zit. nach SCHROEDER. — LUBIMENKO, V., et Mlle T. FORCHE: Ref. SIMON in: Bot. Zbl. **147**, 208 (1925). — LULLIES: Pflügers Arch. **207**, 8 (1925). — LUNDBLAD, T.: Akadem. Abh. Upsala **1927**, 166f. — LUNDEGÄRDH, HENRIK: (1) Klima und Boden in ihrer Wirkung auf das Pflanzenwachstum, 2. Aufl. Jena: Fischer 1930; (2) K. Svenska Vetenskapsakad. Handlingar **47**, 1 (1911); (3) Ecological Studies in the Assimilation of Certain Forest Plants and shore Plants. Sv. bot. Tidskr. **15**, 46 (1921). — LYON, CH. J.: J. gen. Physiol. **6**, 299 (1924).

McDOUGAL: Amer. J. of Bot. **8**, 296 (1921). — McDOUGAL, W. B., u. M. C. JACOBS: Tree mycorrhizas from the central Rocky-Mountain region. Ebenda **14**, 258—266 (1927). — McDOUGALL, W. B., u. O. E. GLASGOW: Mycorrhizas of the Compositae. Ebenda **16**, 225—228 (1929). — McLENNAN, ETHEL J.: The endophytic fungus of *Lolium* II. The mycorrhiza on the roots of *Lolium temulentum* L. with a discussion on the physiological relationships of the organism concerned. Ann. of Bot. **40**, 43 (1926). — MATWALD, K.: Z. Pflanzenernährg. A. **9**, 57 (1927). — MAGROU, J.: A propos du pouvoir des tubercules d'Ophrydées. Ann. Sci. nat. Bot., X. Ser. **6**, 265 (1924). — MALAGUTI u. DUROCHER: Amer. Sc. nat. (4) **9**, 222 (1858). Zit. nach BENECKE 1924. — MAQUENNE u. DEMOUSSY: Sur la valeur des coeff. chlorophylliens et leur rapports avec les quotients respiratoires réels. C. r. Acad. Sci. Paris **156**, 506 (1913). — MASKELL, E. J. XVIII.: The relation between stomatal opening and assimilation. A critical study of assim. rates and prometer rates in leaves of Cherry Laurel. Proc. R. Soc. Ser. B **102**, 467 (1928). — MASKELL, E. J.: Exper. researches on veget. ass. and resp. XVII. The diurnal rhythm of assimilation in leaves of Cherry Laurel at 4 limiting concentration of CO<sub>2</sub>. Ebenda **102**, 488 (1928). — MASKELL, E. J., u. T. G. MASON: Studies on the transport of nitrogenous substances in the cotton plant. I. Preliminary observations on the downward transport of nitrogen in the stem. Ann. of Bot. **43**, 205 (1929). — MASON, T. G., and E. J. MASKELL: Studies on the transport



- of carbohydrates in the cotton plant. I. A study of diurnal variation in the carbohydrates of leaf, bark and wood and of the effects of ringing. *Ebenda* **42**, 189—256 (1928); (2) Studies on the transport of carbohydrates in the cotton plant. II. The factors determining the rate and the direction of movement of sugars. *Ebenda* **42**, 571—636 (1928). — MASUI, KOKI: (1) A study on the mycorrhiza of *Abies firma* S. et Z., with special reference to its mycorrhizal fungus, *Cantharellus floccosus*, Schw. Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Ser. B. **2**, 15 (1926); (2) On the renewed growth of the mycorrhizal root. *Ebenda* **2**, 85 (1926); (3) A study of the ectotrophic mycorrhizas of woody plants. *Ebenda* **3**, 149—279 (1927). — MAXIMOW: *Sammel-Ref.: Protoplasma* **7**, 259—291 (1929). — MAZÉ: *Ann. Inst. Pasteur* **25**, 289, 369 (1911). — MELCHIOR: *Ber. dtsh. bot. Ges.* **42**, 198 (1924). — MELIN, E.: Untersuchungen über die Bedeutung der Baummykorrhiza. Eine ökolog.-physiol. Studie. Jena: Fischer 1925. — MELIN u. WELLEBERG: *Biochem. Z.* **157**, 146 (1925). — MELHARDT, H.: *Bot. Arch.* **13**, 449 (1926). — MENAUL: *J. of Biol. Chem.* **46**, 297 (1921). — METZNER, P.: (1) *Ber. dtsh. bot. Ges.* **40**, 125—129 (1922); (2) *Planta* **10** (1930). — MEVIUS, W., u. H. ENGEL: *Planta* **9**, 1—83 (1929). — MEYER, ARTHUR: *Morph. u. physiol. Analyse d. Zelle*. Jena: Fischer 1920. — MEYERHOF, OTTO: (1) *Naturwiss.* **13**, 980 (1925); (2) *Pflügers Arch.* **165**, 229 (1916); **166**, 240 (1917). — MICHAELIS, L.: (1) Die Wasserstoffionkonz. II. *Tl. Berlin: Julius Springer* 1928; (2) *Naturwiss.* **14**, 33 (1926). — MEHE, H.: (1) *Flora* **88**, 105 (1901); (2) *Jb. Bot.* **53**, 1 (1913); **58**, 29 (1917). — MILOVIDOV, P. F.: *Zbl. Bakt. Abt.*, **2** **68**, 333 (1926). — MINKOWSKA, S.: Sur les composés phosphorés des plantes. II. De la solubilité des composés phosphorés de la farine d'orge. *Extr. Bull. de l'Acad. Pol. de Sc. et de Lettr., Classe math. et nat., Ser. B.* 1007—1039 (1926 [1927]). *Ref.: Bot. Zbl.* **13**, 81. — MISSBACH, GERTRUD: *Protoplasma* **3**, 327 (1928). — MOHL, H. v.: (1) *Bot. Ztg.* **1846**, 74; (2) *Ebenda* **1884**, 275. — MOLISCH, H.: (1) Die Eisenbakterien. Jena: Fischer 1910; (2) Die Purpurbakterien. Jena: Fischer 1907; (3) Leuchtende Pflanzen, 2. Aufl. Jena: Fischer 1912; (4) Pflanzenphysiologie als Theorie der Gärtnerei, 3. Aufl. Jena: Fischer 1930; (5) *Unters. üb. d. Erfrieren d. Pflanzen*. Jena: Fischer 1897. — MOLLARD: *C. r. Acad. Sci. Paris* **174**, 881 (1922); **178**, 41 (1924). — MONTFORT, C.: (1) *Jb. Bot.* **59**, 467 (1920); (2) *Z. Bot.* **14**, 97 (1922). — MONTFORT, C., u. K. NEYDEL: *Jb. Bot.* **68**, 801 (1928). — MOORE, B.: *Proc. roy. Soc. Lond. (B)* **87**, 556 (1914). — MOTHES, K.: (1) *Ber. dtsh. bot. Ges.* **46**, 1. Generalversammlungsheft (1928); (2) *Planta* **1**, 472 (1926); (3) *Ebenda* **5**, 563—615 (1928). — MÜLLER, A., u. C. STAPP: *Arb. biol. Reichsanst. Land- u. Forstw.* **14**, 455 (1926). — MÜLLER, D.: *Biochem. Z.* **213**, 212 (1929). — MÜLLER-THURGAU, H.: (1) *Landw. Jb.* **9**, 133 (1880); (2) *Ebenda* **15**, 453 (1886). — MÜNCH, ERNST: (1) Die Stoffbewegungen in der Pflanze. Jena: Fischer 1930; (2) *Z. Pflanzenkrkh.* **39**, 276—286 (1929). — MÜNSCHER: *Bot. Gaz.* **75**, 249 (1923).
- NÄGELI: (1) *Denkschr. d. schweiz. naturf. Ges.* **23** (1893); (2) Die Stärkekörner. 1858; (3) *Sitzgsber. Akad. Wiss. München* **1864 I u. II; 1882 II**; (4) *Theorie d. Gärung*. 1874; (5) *Zellbildung und Zellwachstum bei den Pflanzen*. 1844—46. — NATHANSOHN, A.: *Der Stoffwechsel der Pflanzen*. Leipzig: Quelle & Meyer 1910. — NĚMEC, B.: *Protoplasma* **7**, 423 (1929). — NERNST: (1) *Z. physik. Chem.* **6**, 37 (1890); (2) *Theoret. Chemie*. Stuttgart: Enke 1926. — NETOLITZKY, FRITZ: *Ber. dtsh. bot. Ges.* **44**, 571 (1926). — NETTER: *Pflügers Arch.* **198**, 225 (1923). — NEUBAUER, O.: *Intermediärer Eiweißstoffwechsel*. *Handb. d. norm. u. pathol. Physiol.* **5**, 671. Berlin: Julius Springer 1928. — NEUBAUER u. FROMMHERZ: *Z. physiol. Chem.* **70**, 326 (1911). — NEUBERG, C., u. G. GORR: (1) *Biochem. Z.* **162**, 490 (1925); (2) *Ebenda* **165**, 238 (1925). — NEUBERG, CARL, u. JUL. HIRSCH: (1) *Ebenda* **115**, 282—310 (1921); (2) *Biochem. Z.* **128**, 608—609 (1922). — NEUBERG, C., u. H. OHLE: (1) *Ebenda* **128**, 610—618 (1922); (2) *Ebenda* **127**, 327—339 (1922). — NEUBERG, C., u. C. OPPENHEIMER: *Biochem. Z.* **166**, 450 (1925). — NEUBERG u. WELDE: *Ebenda* **60**, 472 (1914); **67**, 18 (1914). — NEUBERG, C., u. FR. WINDISCH: *Ebenda* **166**, 454 (1925). — NIKLAS, H., R. SCHARER u. A. STROBEL: *Landw. Jb.* **60**, 349—374 (1924). — NIKOLIĆ, MATO: *Beih. Bot. Zbl.*, **1. Abt.** **41**, 309—346 (1925). — NOAK, K.: (1) *Biochem. Z.* **183**, 153 (1927); (2) *Jb. Bot.* **59**, 413 (1920); (3) *Z. Bot.* **17**, 481 (1925); (4) *Ebenda* **19**, 322 (1927). — NOACK, K., u. W. KIESSLING: *Z. physiol. Chem.* **182**, 13 (1929). — NORTHROP: The permeability of dry collodion membrans. *J. gen. Physiol.* **12**, 435—461 (1928).
- OKUNEFF, N.: *Biochem. Z.* **187**, 37 (1927). — OMELIANSKY, W.: *Ann. Inst. Pasteur* **30**, 56 (1916). *Zit. nach KOSTYTSCHEW Lehrbuch*. — OPPENHEIMER, CARL: *Die Fermente und ihre Wirkungen*. Leipzig: Thieme 1925. — OPPENHEIMER, H. R.: *Ber. dtsh. bot. Ges.* **48**, 192 (1930). — OSTERHOUT, W. J. V.: (1) *Bot. Gaz.* **3**, 317 (1917); (2) *J. gen. Phys.* **1**, 299, 405, 515 (1919); (3) *Ebenda* **4**, 275 (1922); (4) Is living prot. permeable to ions? *Ebenda* **8**, 131 (1925); (5) The kinetics of penetration. I. Equations for the entrance of Electrolytes. *Ebenda* **13**, 269—294 (1929); (6) *Science, N. s.* **34**, 187 (1911); *Plant world* **16**, 129 (1913); (7) *Science, N. s.* **34**, 187 (1911); **38**, 408 (1913); (8) *Z. physik. Chem.* **70**, 408 (1909). — OSTERHOUT, W. J. V., u. G. S. HARRIS: The death wave in *Nitella* I. Applications of like solutions. *J. gen. Physiol.* **12**, 167 (1928); (2) The death wave in *Nitella*. II. Appli-

- cations of unlike solutions. *Ebenda* **12**, 355 (1929). — OSTWALD, WILH., *Lehrb. d. allgem. Chemie.* — OSTWALD, W.: (1) *Grundriß d. Kolloidchemie.* 1909; (2) *Kolloid. Z.* **33**, 356 (1923). — OVERTON, E.: (1) *Z. physik. Chem.* **22**, 189 (1896/97); (2) *Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich* **40**, 159 (1895); (3) *Ebenda* **44**, 88 (1899).
- PAETZ, KURT W.: *Planta* **10**, 611 (1930). — PALLADIN, W.: *Rev. gén. bot.* **8**, 225 (1896); **11**, 81 (1899); **13**, 18 (1901). — PANTANELLI: (1) *Jb. Bot.* **39**, 167 (1904); (2) *Ebenda* **40**, 303 (1904); (3) *Über Ionenaufnahme.* *Sammelref.: Protoplasma* **7**, 129. — PARKIN, JOHN: The first sugar of photosynthesis and the role of cane sugar in the plant. A reply to Prof. J. H. PRIESTLEY. *New Phytologist* **24**, 57 (1925). — PAWLINOWA, E.: *Bull. Inst. rech. biol. Univ. Perm* **4**, 470 (1926). — PEKLO: *Z. Gärungsphysiol.* **2**, 246 (1913). — PFEFFER: (1) *Abh. k. sächs. Ges. d. Wiss.* **16**, 185 (1890); *Pflanzenphysiol.* **1**, 116f. (1894); (2) *Abh. sächs. Ges. d. Wiss.* **18**, 275 (1892); (3) *Ebenda math.-physik. Kl.* **16**, Nr 2 (1890); (4) *Jb. Bot.* **8**, 530 (1872); (5) *Ebenda* **28**, 257 (1895); (6) *Osmotische Untersuchungen.* Leipzig 1877; (7) *Pflanzenphysiologie.* Leipzig: Engelmann 1899/1904; (8) *Unters. bot. Inst. Tübingen* **2**, 179 (1886). — PFEIFFER, HEINRICH: *Zbl. Bakter. II. Abt.* **73**, 28—57 (1928). — PILASKI, W.: *Bot. Archiv* **15**, 225 (1926). — PIRSCHLE, KARL: *Jb. Bot.* **72**, 335 (1930). — PLÄTZER: *Verh. phys.-med. Ges. Würzburg* **45**, 31 (1918). — PLANTEFOL, L.: *Ann. des Sci. natur.* **9**, 1—259 (1927). — PLATSCHEK, H.: *Masloboyno-shirowoje dielo* Nr 3 (32.) (1928) (russ.). *Zit. n. Bot. Zbl.* **15**, 316. — POIJÄRVI, L. ARVI P.: *Acta bot. Fennica* **4** (1928). — POLLACK, HERBERT: (1) *Micrurgical studies in cell-physiology. VI. Calcium ions in living protoplasm.* *J. gen. Physiol.* **11**, 539; (2) *Proc. Soc. exper. Biol. a. Med.* **25**, 145 (1927). — PRÁT, H.: *Étude du mycorrhizes du Taxus baccata.* *Ann. Sci. nat. Bot.*, 10. Sér. **8**, 141 (1926). — PRÁT, S.: (1) *Arch. Protistenkd.* **52**, 142—165 (1925); (2) *Biochem. Z.* **128**, 557 (1922); **136**, 366 (1923); (3) *Kolloid-Z.* **40**, 248 (1926). — PRÁT, S., u. B. MINASSIAN: *Protoplasma* **5**, 161 (1929). — PRAZMOWSKI: *Versuchsstat.* **37**, 61 (1890); **38**, 5 (1891). — PRIANISCHNIKOW: *Sur la rôle de l'asparagine dans les transformations des matières azotées chez les plantes.* *Rev. gén. Bot.* **1924**, 108, 159. — PRIESTLEY, J. H.: The first sugar of photosynthesis and the role of cane sugar in the plant. *New Phytologist* **23**, 255 (1924). — PRINGSHEIM, E. G.: *Naturwiss.* **14**, 305 (1926). — PURIEWITSCH: (1) *Ann. Sci. Nat. Bot.*, 9. Ser. **1905**, T. I; (2) *Jb. Bot.* **31**, 1 (1897). — PURUCKER: *Planta im Druck.*
- RADTKE: *Planta* **1**, 379 (1928). — RAMSDEN, W.: *Proc. roy. Soc. 72*, 156—164 (1903). — RAYNER, M. C.: (1) The nutrition of mycorrhiza plants: *Callune vulgaris.* *Brit. J. exper. Biol.* **2**, 265—292 (1925); (2) *Mycorrhiza.* *New Phytologist* **25**, 1, 65 (1926). — RAYNER, A., u. M. L. SMITH: *Phoma Radicis Callunae.* A physiological study. *Ebenda* **28**, 261—290 (1929). — REHBINDER: *Z. physik. Chem.* **111**, 447 (1924); **121**, 103 (1926); *Biochem. Z.* **187**, 19, 32 (1927). — REINAU, ERICH: (1) *Gerlands Beitr. z. Geophysik* **25** (1930); (2) *Kohlensäure und Pflanzen. Ein Beitr. z. Kohlenstoffdüngung der Pflanzen u. e. Versuch z. e. geophysikal. Pflanzenphysiol. Halle (Saale): Knapp 1920.* — RENKE, J.: (1) *Ber. dtsh. bot. Ges.* **20**, 97 (1902); (2) *Bot. Ztg.* **44**, 161 (1886); (3) *Unters. Bot. Lab. Göttingen* **2**, 1 (1881). — RENNER: (1) *Flora* **100**, 451—547 (1910); (2) *Ebenda* **103**, 171—247 (1911); (3) *Gaswechsel. Hwb. d. Naturwiss.* **10**, 538 (1913); (4) *Jb. Bot.* **56**, 617—667 (1915); (5) *Flora* **118/19**, 402 (1925); (6) *Ber. dtsh. bot. Ges.* **36**, 172 (1918). — RHUMBLER: (1) *Erg. Physiol.* **14** (1914); (2) *Z. allg. Physiol.* **1** (1902); **2** (1903). — RICHTER, A.: *Abt. angew. Bot. Landw. Versuchsst. Saratow* **1925**, Nr 34, 8 S. (russ. m. dtsh. Zussassg.). *Ref.: Bot. Zbl.* **10**, 270. — RIPPEL, A.: (1) *Ber. dtsh. bot. Ges.* **47**, 186 (1929); (2) *Biochem. Z.* **103**, 163 (1920). — ROBBINS, W. J.: *Univ. of Missouri Studies* **1**, 3 (1926). — ROMELL, LARS GUNNAR: *Flora N. F.* **21**, 125 (1927). — RONA, P.: *Die Fermente. Handb. d. norm. u. path. Physiol.* **1**, 68. Berlin: Julius Springer 1927. — ROTMISTROFF: *Das Wesen der Dürre.* Dresden: Steinkopff 1926. — RUBINSTEIN, D. L.: *Das Problem des physiologischen Ionenantagonismus.* *Sammelref.: Protoplasma* **4**, 259 (1928). — RUDOLPH, K.: *Bot. Archiv* **9**, 49—94 (1925). — RUHLAND, W.: (1) *Ber. dtsh. bot. Ges.* **26a**, 772 (1908); *Biochem. Z.* **54**, 59 (1913); (2) *Jb. Bot.* **50**, 200 (1911); (3) *Ebenda* **51**, 376 (1912); (4) *Ebenda* **63**, 321—389 (1923). — RUHLAND u. HOFFMANN: *Planta* **1**, 1 (1925). — RUHLAND, W., u. K. WETZEL: (1) *Ebenda* **1**, 558 (1926); (2) *Ebenda* **3**, 765 (1927). — RUHLAND, W., u. H. ULLRICH: *Ebenda* **7**, 424 (1929). — RUTTNER, F.: *Internat. Rev. d. Hydrobiol.* **15**, 1 (1926). — RYSELBERGE: *Influenca de la température sur la perméabilité du protopl. vivant pour l'eau et les substances clistoutes.* *Rec. Inst. bot. Bruxelles* **5**, 209 (1902).
- SABALITSCHKA, TH.: *Biochem. Z.* **197**, 193 (1928). — SABALITSCHKA, TH., u. C. JUNGERMANN: (1) *Ebenda* **164**, 279 (1925); (2) *Ebenda* **168**, 387 (1926). — SABALITSCHKA, T., u. H. WEIDLING: (1) *Ebenda* **172**, 45 (1926); (2) *Ebenda* **176**, 210 (1926). — SACHS, J.: (1) *Flora* **22**, 5 (1864); (2) *Landw. Versuchsstat.* **2**, 22, 224 (1860); (3) *Vorlesungen über Pflanzenphysiologie.* Leipzig: Engelmann 1882. — SAKAMURA u. LOO: *Botanic. Mag. Tokyo* **39**, 61 (1925). — SALMENLINNA, S.: *Öfersigt af Finska Wetenskaps-Societetens Förhandlingar* **59**, A. Nr 9 (1916/17). *Zit. nach KURT NOACK: Ref. Z. Bot.* **13**, 44 (1921). —

- SALM-HORSTMAR: Versuche und Resultate über die Nahrung der Pflanze. Braunschweig 1856.
- SAPOSCHNIKOFF: (1) Ber. deutsch. bot. Ges. 8, 240 (1890); (2) Beih. Bot. Zbl., I. Abt. 43, 133 (1926). — DE SAUSSURE: Recherches chimiques sur la végétation. 1804 = Ostw. Klassiker Nr 15, 16. — SAYRE, J. D.: The development of chlorophyll in seedlings in different ranges of wave lengths of light. Plant Physiol. 3, 71 (1928). — SCARTH, G. W.: Protoplasma 1, 204 (1927). — SCHERFFEL, A.: Magy. Tud Akad.: Math. Természett, Ertesítő 1928, 346—368. Ref.: Bot. Zbl. 17, 403. — SCHLEIDEN: Arch. f. Anat. 1838. — SCHNEIDER, ERICH: Beitr. Biol. Pflanz. 18, 80 (1930). — SCHÖNFELDER, S.: Planta 12, 414—504 (1930). — SCHLÖSSING u. LAURENT: C. r. 111, 750 (1890). — SCHROEDER: (1) Ber. deutsch. bot. Ges. 36 (16) (1919); (2) Flora 17, 270 (1924); (3) Jb. Bot. 44, 403 (1907). — SCHUMACHER, W.: (1) Ebenda 70, 389—434 (1929); (2) Ebenda 71 (1930). — SEIDEN, R.: Landw. Versuchsstat. 104, 1 (1925). — SEIFRITZ, W.: (1) Biol. Bull. 34, 307 (1918); Ann. of Bot. 35, 269 (1921); 37, 489 (1923); (2) Brit. J. exper. Biol. 2, 1—11 (1925). — SENN, G.: (1) Verh. Naturf. Ges. Basel 38, 516 (1927); (2) Die Gestalt- und Lageveränderungen der Pflanzenchromatophoren. Leipzig 1908. — SEYBOLD, A.: (1) Biol. Zbl. 47, 102 (1927); (2) Erg. Biol. 5, 30—165 (1929); 6, 559—731 (1930). — SHIBATA: Jb. Bot. 37, 643 (1902). — SIEGFRIED: Z. physiol. Chem. 44, 85 (1905). — SIERP, H.: Flora 18—19, 476f. (1925). — SIERP, H., u. A. SEYBOLD: Planta 5, 616—621 (1928). — SMIRNOW: (1) Biochem. Z. 137, 1 (1923); (2) Ref.: Bot. Zbl. 5, 341 (1925). — SMIRNOW, W. J., u. P. S. ERYGIN: J. Landw.-Wiss. Moskau 3, 724—730 (1926). (Russ. m. deutsch. Zusammenfassg.) Ref.: Bot. Zbl. 11, 200. — SMITH, E. PH.: Nature 112, 654 (1923). — SÖHNGEN: Zbl. Bakter. II 15, 513; Arch. néerl. Physiol. 11, 307 (1906). — SPOEHR: Photosynthese. New York 1926. — SPOEHR u. MACGEE: Ref.: Chem. Zbl. 1924 II, 992. — STÄLFELT, M. G.: (1) Medd. stat. skogsförskanst. 18, 221 (1921); (2) Ebenda 21, 181 (1926); (3) Planta 7, 720 (1929); (4) Ebenda 8, 287 (1929); (5) Sv. bot. Tidskr. 10, 37 (1916). — STAPP, C.: Angew. Bot. 11, 197—245 (1929). — STEINKOPFF, ELISABETH: Planta 11, 207 (1930). — STERN, K.: (1) Ber. deutsch. bot. Ges. 38, 28 (1920); (2) Ebenda 44, 470 (1926); (3) Elektrophysiologie der Pflanzen. Berlin: Julius Springer 1924; (4) Z. Bot. 13, 193 (1921). — STEWARD, F. C.: Protoplasma 7, 602 (1929). — STICH, K.: Flora 74, 1 (1891). — STIEHR, GUSTAV: Zbl. Bakter., II. Abt. 71, 265 (1927). — STILES, W.: (1) Permeability. London: Weldon u. Wesley 1924; (2) Photosynthesis. The assimilation of carbon by green plants. London: Longmans, Green & Co 1925. — STILES u. JÖRGENSEN: The effect of Temperature on the Permeability of plant cells to the hydrogen ion. Ann. of Bot. 29, 611—618 (1915). — STOCK, ALFRED: Naturwiss. 13, 1000 (1925). — STOCKER, O.: Ber. deutsch. bot. Ges. 47, 126—136 (1929). — STOKLASA, J.: (1) Ebenda 22, 460 (1904); (2) Z. physik. Chem. 50, 303 (1907). — STRASBURGER: Über den Bau und die Verrichtungen der Leitungsbahnen in den Pflanzen. Jena: Fischer 1891. — STRUGGER, SIEGFRIED: (1) Protoplasma 7, 23 (1929); (2) Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. I 135, 453 (1926); Ebenda 137, 143 (1928). — SZÜCS: Jb. Bot. 52, 85 (1912).
- TAUBÖCK, K.: Österr. bot. Z. 76, 43—56 (1927). — TERNETZ, CH.: Jb. Bot. 44, 353 (1907). — THERON, I. I., et I. V. CUTLER: The function of nicotine in the tobacco plant. S. afric. J. 21, 189 (1925). — TIMMEL, H.: Protoplasma 3, 137 (1928). — TINKER: Proc. roy. Soc. Lond. A 92, 357 (1916). — TRAUBE, J.: Pflügers Arch. 105, 559 (1904). — TRAUBE, J., WEBER u. GUIRINI: Biochem. Z. 217, 400—407 (1930). — TRAUBE, M.: (1) Arch. f. Anat. 1867, 87; (2) Bot. Ztg 1875, 56. — TREUB: Ann. Jard. bot. Buitenzorg 4, 86 (1904); 6, 80 (1907). — TRIER, G.: Einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe und Lecithine. Berlin 1912. — TRÖNDLE, A.: (1) Sur la perm. du prot. vivant pour quelques sels. Arch. Sci. Physiol. et Nat. (4<sup>me</sup> Pér.) 45, 38, 167 (1918); (2) Biochem. Z. 112, 259 (1920); (3) Jb. Bot. 48, 171 (1910).
- ULÉHLA, V.: Planta 2, 618—639 (1926). — ULLRICH, H.: (1) Ebenda 1, 565—568 (1926); (2) Z. Bot. 16, 513 (1924). — ULLRICH, H. u. W. RUHLAND: Planta 5, 360 (1928). — URSPRUNG u. BLUM: (1) Flora 118—119, 566 (1925); (2) Ber. deutsch. bot. Ges. 34, 105 (1924); (3) Ebenda 39, 139 (1921); (4) Biol. Zbl. 1923; (5) Jb. Bot. 72 (1930); (6) Schinz-Festschr. Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich, 73. Beibl. 15, 162—189 (1928). — URSPRUNG, A., u. HAYOZ, C.: Ber. deutsch. bot. Ges. 40, 368 (1922).
- VESQUE: L'absorption comparée directement à la transpiration. Ann. Sci. nat. Bot., 6. sér. 6 (1878); De l'influence de la pression extérieure sur l'absorption de l'eau par ces racines. C. r. Acad. Sci. Paris 97 (1883). — VICKERY, HUBERT BRADFORD: The basic nitrogen of plant extracts. Plant Physiol. 2, 301—311 (1927). — VLÈS, FRED.: Cours de physique biologique. I. Introduction à la chimie-physique biolog. Fasc. 1. L'osmose et les propriétés qui sont liées à la concentration moléculaire des solutions. Paris: Vigot Frères 1927. — DE VRIES: (1) Bot. Ztg 46, 393 (1888); (2) Jb. Bot. 14 (1884). — VOUK, V.: Planta 2, 661 (1926).
- WALDSCHMIDT-LEITZ, ERNST: Die Enzyme. Braunschweig: Vieweg 1926. — WALTER, H.: (1) Ber. deutsch. bot. Ges. 46, 530 (1928); (2) Biochem. Z. 122, 86 (1921); (3) Ebenda 162, 441 (1925); (4) Jb. Bot. 62 (1923); (5) Der Wasserhaushalt der Pflanze