dass neben dem Natrium-Sulfat und -Sulfit noch die basisch reagirende Verbindung $S_2H.OH$ angenommen werden könne, deren Molekulargewicht 82 betragen hätte. Die erwähnte fluorescirende Verbindung ist wahrscheinlich eine Verbindung eines der Lakmusfarbstoffe mit Baryumtetrathionat.

597. Martin Hahn: Chemische Vorgänge im zellfreien Gewebsaft von Arum maculatum.

(Eingegangen am 17. Dezember.)

Die Erscheinung der Selbsterwärmung der Pflanzen hat seit langer Zeit die Botaniker beschäftigt. Lamarck's erster Beobachtung über die Erwärmung der Kolben von Arum maculatum (1777) sind zahlreiche Publicationen gefolgt (Hubert, Saussure, de Vries und Vrolick, Garreau, Hoppe, Kraus, Knoch u. A.), und es sind auch weitere Beobachtungen an anderen Pflanzen (Cycadeen, Palmen u. a.) undanderen Pflanzentheilen (Stengeln, Blättern, Früchten, Keimpflanzen etc.) gemacht worden. Uebereinstimmend wird die Selbsterwärmung in neuerer Zeit mit einer energischen Athmung der Pflanzen in Verbindung gebracht, umsomehr, als schon von Saussure und Garreau dargethan werden konnte, dass die Intensität der Erwärmung vom Sauerstoffconsum abhängig ist. Durch die Beobachtung von Kraus[1]) an den Kolben von Arum italicum wurde es wahrscheinlich gemacht, dass der Verlust an Trockensubstanz während der Erwärmung wesentlich auf Kosten der Kohlehydrate zu setzen ist, und die Untersuchungen von Knoch[2]) über die stofflichen Veränderungen in den Karpell-Anhängseln von Victoria regia haben jedenfalls keinen directen Beweis gegen diese Annahme gebracht. Aus dem relativ kleinen Analysenmaterial ist sicher ein Verschwinden der Dextrose und Stärke, sowie aus Kraus' Versuchen auch noch eine Zunahme der Pflanzensäure zu constatiren. Die Untersuchungen der früheren Beobachter wurden sämmtlich an festen Pflanzentheilen ausgeführt, also an lebenden Zellen, und erst nachdem die Erwärmung eingetreten war, wurden die Zellcomplexe abgetödtet, extrahirt und analysirt.

Nach den Beobachtungen über die Zymase, die E. Buchner an dem Hefepresssaft angestellt hat, erschien es mir denkbar, dass die

[1]) Kraus, über die Blüthenwärme von Arum italicum. Abhandlung der naturforschenden Gesellschaft zu Halle a/S. 1885.

[2]) Knoch, Untersuchungen über die Morphologie, Biologie und Physiologie der Blüthe von Victoria regia. Dissertation Marburg 1897.

von E. Buchner und mir seinerzeit ausgearbeitete Methode auch für die Aufklärung dieser Vorgänge, der Athmung und Selbsterwärmung, im Pflanzenreich geeignet sein könnte, und dass es auch hier gelingen könnte, durch Verreibung und Auspressung von Pflanzentheilen einen von organisirten Gebilden freien Saft zu gewinnen, in welchem die chemischen Processe, die der Athmung zu Grunde liegen, ohne Mitwirkung von lebenden Zellen eintreten. Als geeignetstes Material mussten von vornherein die Kolben von Arum maculatum erscheinen, die nach den Beobachtungen früherer Autoren eine so starke Selbsterwärmung (bis 15° Differenz gegen die Lufttemperatur) zeigen und hier am Orte in grosser Masse zu sammeln waren. Da immerhin eine ganze Zahl von Vorversuchen nothwendig waren, um die passendste Untersuchungsmethode festzustellen, und das Material nur während einiger Wochen erhältlich war, die an dem Saft beobachteten Phänomene aber zum Theil sehr vergänglicher Natur waren, so sind die Untersuchungen naturgemäss vielfach lückenhaft geblieben.

Die Exemplare von Arum maculatum wurden stets früh morgens gesammelt und so rasch wie möglich verarbeitet. Es wurden gewöhnlich mehrere Hundert Exemplare in Arbeit genommen, das Scheidenblatt entfernt und nun der Kolben in zwei Theile zerlegt, nämlich in den oberen, sterilen, keulenförmigen und den unteren, blüthentragenden. Diese Theile wurden gesondert verarbeitet in der Erwartung, dass die daraus gewonnenen Säfte vielleicht verschiedene Eigenschaften besitzen könnten. Sie wurden zunächst in der Hackmaschine zerkleinert, dann mit dem gleichen Gewichtstheil Quarzsand und dem zehnten Theil Kieselguhr gut verrieben; der resultirende Teig wurde bei 300 Atmosphären Druck ausgepresst. Der Saft aus dem oberen Theil, den Keulen, der kurz »Keulensaft« genannt werden soll, war stets nach dem Filtriren durch gedichtete Papierfilter völlig klar und völlig frei von organisirten Gebilden, soweit die mikroskopische Untersuchung Schlüsse zulässt. Der Saft färbte sich beim Stehen rasch dunkelgrünschwarz (Tyrosinase Bertrand?), reagirte anfangs neutral, mitunter auch schwach alkalisch, nahm aber beim Stehen in der Wärme einen röthlichen bis ausgesprochen rothen Ton an und reagirte dann sauer. Der Saft aus dem unteren Theil, der »Blüthenstandsaft«, war häufig schleimiger, hatte zunächst einen mehr gelben Farbenton, der aber auch beim Stehen in der Kälte rasch grünlich wurde. Im übrigen verhielt er sich genau wie der Keulensaft. Eine schwache Blaufärbung, die auf Jodzusatz eintritt, verschwindet in beiden Fällen rasch wieder, und es gelingt so, eine grosse Menge von $^1/_{10}$-normal Jodlösung zu entfärben. Eine dauernde Blaufärbung ist kaum zu erzielen. Fehling'sche Lösung wird von beiden Säften stark reducirt, beim Kochen tritt Eiweiss in Flocken auf, auch die übrigen Eiweissreactionen fallen positiv aus. Auf Zusatz

von Alkalien färben sich die Säfte schön blaugrün, auf Zusatz von Säuren roth. Bezüglich der Untersuchungsmethode sei bemerkt, dass die Saftproben zu 20 ccm in Kolben nach Meissl mit Schwefelsäureventil gebracht, mit 0.5 ccm Toluol versetzt und sodann im Thermostaten bei 25° gehalten wurden. Nach Beendigung der Digestion wurden die Proben neutralisirt, aufgekocht, auf 100 ccm aufgefüllt, durch trockne Filter abfiltrirt und in einem aliquoten Theil des Filtrates der Stickstoff nach Kjeldahl, der Zucker nach Allihn-Soxhlet bestimmt. Auf die Sterilität der Proben wurde selbstverständlich geachtet.

Der Rückstand betrug ca. 4—6 pCt., davon waren etwa 15 pCt. anorganische Bestandtheile; der Eiweissgehalt bewegte sich in den Grenzen von 1 - 2 pCt., der Gehalt an Kohlehydraten war gleichfalls sehr wechselnd, dürfte aber, auf Traubenzucker berechnet, durchschnittlich etwa 1—2 pCt. betragen. Es konnte zunächst die Anwesenheit eines diastatischen Fermentes constatirt werden. Der Zuckergehalt nimmt nämlich im Allgemeinen beim Stehen im Eisschrank zu. So ergaben 20 ccm Keulensaft, die gleich nach dem Auspressen zum Sieden erhitzt wurden, 167.2 mg Traubenzucker, 20 ccm des gleichen Saftes nach 24 Tagen im Eisschrank dagegen 218 mg. Am deutlichsten tritt die Wirkung des hydrolysirenden Fermentes in Erscheinung, wenn man die zuckerzerstörende Eigenschaft des Saftes, welche gleich näher erörtert werden soll, und die einen klaren Einblick in die diastatische Thätigkeit sehr erschwert, durch Eintrocknen des Saftes im Vacuum bei 30° aufhebt. Dadurch werden die etwa noch vorhandenen anderen Kohlehydrate in Zucker übergeführt, der seinerseits während des Eindampfens durch die zuckerzerstörende Eigenschaft des Saftes verschwindet, und man erhält nun einen Trockenpresssaft von ganz geringem, aber constantem Zuckergehalt, dessen Lösung auf Rohrzucker invertirend wirkt. Eine ca. 3-procentige Lösung vom Trockenrückstand eines Blüthenstandssaftes wird mit 2 g Rohrzucker versetzt; 20 ccm, gleich zum Kochen erhitzt, ergeben 42 mg Traubenzucker; 20 ccm, 1—2 Stdn. auf 60° erhitzt, ergeben nach 4 Tagen 248.4 mg Traubenzucker; 20 ccm, 4 Tage digerirt, ohne vorhergehende Erhitzung, ergeben 410.4 mg Traubenzucker. Es hatte also eine ziemlich vollständige Hydrolyse des Rohrzuckers stattgefunden, und die Erhitzung auf 60° hatte das Enzym zwar nicht vernichtet, aber in seiner Wirkung bereits geschwächt.

Ausser diesem, auf Kohlehydrate wirkenden Enzym konnte auch noch ein proteolytisches Enzym in beiden Saftarten nachgewiesen werden. Digerirt man eine Probe der beiden Säfte einen oder mehrere Tage lang bei 25°, so bemerkt man, dass die Eiweissstoffe beim Erhitzen des Saftes, auch nach dem Neutralisiren, nicht mehr ausfallen, oder jedenfalls nur in viel geringeren Mengen auftreten.

So verminderte sich die Menge des Coagulats in 20 ccm Saft während 11 Tagen von 0.1635 g auf 0.036 g, in 20 ccm einer Trockenpresssaftlösung innerhalb zweier Tage von 0.120 g auf 0.06 g. Gleichzeitig steigt der Stickstoffgehalt des Filtrates, aber nicht entsprechend dem Verluste des Coagulats, eine Thatsache, die zunächst nur festgestellt, aber nicht gedeutet werden soll, weil erst eingehendere Untersuchungen darüber vollen Aufschluss bringen können.

Die interessanteste Beobachtung aber, die an diesen Säften gemacht werden konnte, ist die, dass der frische Saft, wenn er einen oder mehrere Tage digerirt wird, seinen Zuckergehalt ganz oder bis auf Spuren einbüsst. Diese Erscheinung trat in allen Säften ein, die aus wirklich frischen Exemplaren gewonnen wurden, während nach einer Periode schlechten Wetters gesammelte Kolben, die sich weich anfühlten, keinen Saft lieferten, welcher eine deutliche Zuckerzerstörung zeigte. Die Erscheinung war eine sehr rasch vorübergehende, sodass sie vielfach schon nach einer 12—24-stündigen Aufbewahrung im Eisschrank beim nachträglichen Digeriren nicht mehr eintrat.

20 ccm; bei 25° digerirt.

No.	Saftprobe	Zuckergehalt vor der Digestion	Zuckergehalt nach der Digestion	Dauer der Digestion in Tagen	Bemerkungen
1.	Keulensaft 5	189.6	0	6	—
2.	» 5	189.6	143.2	6	½ Stunde auf 60° erhitzt.
.	Blüthenstandssaft 5	364.4 [1]	91.6mg	2	in Wasserstoffatmosphäre.
4.	» 5	364.4	32.4 »	30	desgl.
5.	Keulensaft 6	167.2	Spuren	4	—
6.	» 6	167.2	»	4	—
7.	» 6	167.2	72 mg	4	½ Stunde auf 60° erhitzt.
8.	» 6	167.2	20.9 »	2	mit Luftdurchleitung.
9.	» 6	167.2	0 »	2	mit Wasserstoffdurchleitung.
10.	10 ccm Keulensaft und 10 ccm Blüthenstandssaft 8	148	5 »	11	—

Zu dieser Tabelle sei noch Folgendes bemerkt. Die Controllproben wurden stets im Beginne der Digestion durch Aufkochen gewonnen, dann aber noch eine entsprechend lange Zeit bei 25° unter Toluol-Zusatz digerirt. Die Zuckerzahlen geben insofern keinen vollen

[1] Die Probe hatte bereits 9 Tage im Eisschrank gestanden, ehe sie zur Controlle diente.

Einblick in das zuckerzerstörende Vermögen der Präparate, als die Säfte ja noch neben dem im Beginne der Digestion bestimmten Zucker andere, durch das vorhandene diastatische Ferment in Zucker zu verwandelnde Kohlehydrate enthielten. Die thatsächlich zerstörten Zuckermengen sind also wohl beinahe stets grösser gewesen. Der Mangel an Material veranlasste mich aber, vorläufig diesen Weg der Bestimmung einzuschlagen. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, mindert die Erhitzung auf 60° die Zuckerzerstörung beträchtlich; durch Kochen wird sie, wie aus den so behandelten und nun digerirten Controllproben hervorgeht, vernichtet. Probe 8 beweist, dass ständiges Durchleiten eines getrockneten kohlendioxydfreien Luftstroms keinen wesentlichen Einfluss auf die Zuckerzerstörung hat. Die Proben 3 und 4 wurden in Kolben eingeschmolzen, aus denen die Luft durch Wasserstoff verdrängt war. Durch Probe 9 wurde ein constanter Strom von gewaschenem Wasserstoff geleitet. Demnach ist auch die Gegenwart von Sauerstoff für das Zustandekommen des Phänomens nicht nothwendig.

Die Frage, wie der Zucker umgewandelt wird, scheint nicht ganz leicht zu entscheiden. In fast allen nicht erhitzten Proben trat eine starke Gewichtsabnahme während der Digestion ein, wie die Wägungen des Meissl-Kölbchens ergaben. Gleichzeitig war in den meisten Fällen eine deutliche Kohlendioxyd-Entwickelung zu constatiren. Es konnten durch Einleiten eines getrockneten und kohlendioxydfreien Luftstromes bis zu 33 mg Kohlendioxyd ausgetrieben werden, die im Kaliapparat gewogen wurden. Aber weder die Gewichtsabnahme, noch die Kohlendioxydmenge, die übrigens stets niedriger als die Abnahme war, entsprachen den zersetzten Zuckermengen. Schon oben wurde auf die starke Säuerung, die in den digerirten, nicht erhitzten Proben eintritt, während sie in den gekochten ausbleibt, hingewiesen. Diese Zunahme an »Pflanzensäure« ist schon von Kraus festgestellt worden bei der Analyse der Kolben. In unseren Versuchen scheint die Quantität der gebildeten Säure noch eine stärkere zu sein, und man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass die Umsetzung des Zuckers in diesen Presssäften theilweise bei einem intermediären Stoffwechselproduct stehen bleibt, dass man es also mit dem Producte einer unvollständigen Athmung zu thun hat. Als solche sind Aepfel-, Wein- und Citronen-Säure auch schon aufgefasst worden. Alkohol konnte in den digerirten Proben nie nachgewiesen werden. Da nun die Erscheinung der Zuckerumsetzung in den Säften auch eintrat, wenn sie in Wasserstoffatmosphäre gehalten wurden oder Wasserstoff durchgeleitet wurde, da ferner die mit Wasserstoff behandelten Proben keine wesentlich niedrigere Kohlendioxydausscheidung zeigten als die mit Luft behandelten, so muss man annehmen, dass der ganze Process, welcher sich in diesen Säften abspielt, mehr demjenigen ent-

spricht, welcher als »intramolekulare Athmung« bezeichnet wird und bei dem nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch der Sauerstoff aus der organischen Substanz der Pflanze selbst stammt. Es entspricht den bisherigen Erfahrungen, dass bei solcher intramolekularen Athmung auch der Ablauf der Umsetzungen ein veränderter ist gegenüber der gewöhnlichen Athmung.

Jedenfalls wird man aber zu der Annahme gedrängt, dass in diesen, aus den Kolben von Arum maculatum gewonnenen Säften eine »Oxydase« vorhanden ist, welche Traubenzucker zu oxydiren vermag, wenngleich sich der Begriff der Oxydase hier nicht völlig mit der Definition deckt, die Duclaux gegeben hat.

Die Versuche, aus den Säften durch Eindampfen im Vacuum ein haltbares Trockenpräparat zu erzielen, sind in Bezug auf die zuckerzerstörende Wirkung bisher gescheitert. Dagegen zeigte ein pulverförmiger Niederschlag, welcher durch Ausfällung eines »Keulensaftes« mit dem 5-fachen Volum Alkohol absol. gewonnen war, nach drei Monaten noch eine allerdings stark geminderte Wirksamkeit auf zugesetzten Traubenzucker, wenn er in Wasser gelöst wurde. Die Traubenzuckermenge sank in drei Tagen von 98.9 mg auf 84.8 mg in 20 ccm einer 2.8-procentigen Lösung, der Gehalt an coagulirbarem Eiweiss gleichzeitig von 0.178 g auf 0.079 g sank.

Zu bemerken wäre noch, dass die digerirten und vorher nicht erhitzten Saftproben in ausgeprägtestem Maasse den »aashaften« Geruch zeigen, der den Araceen anhaftet.

Wie schon oben angedeutet wurde, sind die Untersuchungen noch vielfach lückenhaft geblieben, weil Material und Zeit häufig nicht ausreichend vorhanden waren. Ich behalte mir vor, über weitere Versuche, die mit Arumkolben und Theilen anderer Pflanzen, sowie Keimlingen, sobald es angängig ist, angestellt werden sollen, zu berichten.

München, November. Hygienisches Institut.

---

598. Edmund O. von Lippmann: Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 14. December.)

Auf wenigen Gebieten hat die fortschreitende Entwickelung der physikalischen Chemie zu so mannichfachen Untersuchungen Anlass gegeben, wie auf dem der Inversion des Rohrzuckers, sodass die Gesammtheit der Arbeiten über die Veränderung der Saccharose durch verschiedene Agentien, besonders aber durch Säuren (sei es durch diese allein oder in Gegenwart von Salzen), bereits eine kleine Lite-