

Untersuchungen¹⁾ wahrscheinlich machen, die Dehnbarkeit eher fördern als hindern, so ist es wahrscheinlich, dass mehr die Dicke der Membran, als die Incrustirung derselben als direct coërcitiver Factor in Betracht kommt; indirect dagegen, als ein die Zelle von den Nachbarn absperrendes und dadurch dieselbe schwächendes Moment, mag auch die incrustirende Substanz nicht ohne Bedeutung sein.

50. E. Winterstein: Zur Kenntniss der Pilzcellulose.

Eingegangen am 26. Juli 1893.

Ueber die Pilzcellulose finden sich in der einschlägigen Litteratur nur sehr ungenügende Angaben. Da die Membranen der Pilze sich mit Jod und Schwefelsäure nicht direct blau färben²⁾, glaubten einige Forscher, dass eine mit der Pflanzencellulose in ihren Eigenschaften übereinstimmende Substanz den Pilzen überhaupt fehle. RICHTER³⁾ zeigte jedoch, dass obige Reaction eintritt, nachdem man die Membranen der Pilze längere Zeit mit Kalilauge in Berührung gelassen hat. Den die Cellulosereaction gebenden Bestandtheil jener Membran bezeichnet TSCHIRCH⁴⁾ mit dem Namen Mycin und stellt denselben mit dem Suberin und Lignin in eine Reihe, hebt aber gleichzeitig hervor, dass wir über seine chemische Natur noch nichts wissen.

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung erklärt E. GILSON⁵⁾ auf Grund von Versuchen, welche er mit *Mucor vulgaris*, *Thamnidium vulgare*, *Agaricus campestris* und einem anderen, nicht genau bestimmten Pilz angestellt hat, dass die Membran der Pilze wahrscheinlich keine Cellulose enthalte, oder dass doch, falls letztere vorhanden ist, sie sich in einem Zustande vorfindet, welcher verschieden ist von demjenigen, in welchem man sie in den Membranen der anderen Vegetabilien antrifft.

1) SONNTAG, Landwirthsch. Jahrb. 1892.

2) Es giebt jedoch einige Pilze, welche auf Cellulose direct reagiren. Vergl. A. TSCHIRCH, Angewandte Pflanzenanatomie. Seite 191.

3) Beiträge zur genaueren Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Zellmembran bei den Pilzen. Sitzungsber. Wiener Akad. Bd. LXXXIII, I. S. 494.

4) loc. cit.

5) La cristallisation de la cellulose et la composition chimique de la membrane cellulaire végétale. Extrait de la revue „La Cellule“ t. IX.

Bei einer von mir unternommenen Untersuchung der Pilzcellulose, über deren Ergebnisse ich im Folgenden eine vorläufige Mittheilung mache, stiess ich auf manche Schwierigkeiten; jedoch liessen sich einige Resultate gewinnen, welche wohl Interesse beanspruchen können.

Zur Untersuchung gelangten bisher *Boletus edulis*, *Polyporus officinalis* und *Agaricus campestris*. Das Verfahren, nach welchem ich diese Pilze verarbeitete, war in allen Fällen so ziemlich das gleiche; ich beschränke mich darauf im Folgenden mitzutheilen, wie ich bei *Boletus edulis* verfuhr. Der äusserst fein gemahlene Pilz wurde durch Extraction mit Aether vollständig entfettet, darauf einige Male mit 90 procentigem und wiederholt mit verdünnterem Alkohol gekocht¹⁾; durch darauf folgendes öfteres Auswaschen mit kaltem Wasser liess sich ein grosser Theil des braunen Farbstoffes ausziehen. Den dabei verbliebenen Rückstand behandelte ich mit 0,5—1 procentiger Kalilauge, um die Proteinstoffe soweit als möglich zu entfernen. Nachdem das Alkali durch Auswaschen mit Wasser vollständig entfernt war, kochte ich den Rückstand mehrere Stunden lang mit Wasser, wobei eine schleimige, durch Alkohol fällbare Substanz in Lösung ging²⁾.

Um nun ein möglichst reines Cellulosepräparat zu erhalten, liess ich den nach dem Auskochen mit Wasser verbliebenen Rückstand 14 Tage lang bei Zimmertemperatur mit F. SCHULZE'schem Reagens in Berührung. Die alsdann durch Auswaschen von der Säure vollständig befreite weisse Masse wurde mit verdünntem Ammoniak eine halbe Stunde bei 60° digerirt, hierauf durch Decantation und schliesslich auf dem Filter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit destillirtem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol und zuletzt mit Aether behandelt. Das so erhaltene Präparat besitzt folgende Eigenschaften. Es ist eine hellgraue, schwer zerreibliche Masse, vollständig löslich in kalter concentrirter Chromsäure und in 75 procentiger Schwefelsäure, wird weder von kochender 5 procentiger, noch von 20 procentiger Kalilauge gelöst; mit concentrirter Schwefelsäure und Jod tritt Blau- oder Violettfärbung erst nach einiger Zeit ein³⁾, in Kupferoxydammoniak ist sie nur unvollständig löslich. Aehnliches Aussehen und Eigenschaften zeigten die nach dem gleichen oder nach einem nur wenig modificirten Verfahren aus den anderen oben genannten Pilzen erhaltenen Präparate.

Bei der Analyse dieser Präparate ergab sich das überraschende Resultat, dass dieselben noch beträchtliche Mengen Stickstoff ein-

1) Aus den alkoholischen Extracten schieden sich nach mehrtägigem Stehen Krystalle von Trehalose aus.

2) Dieser Körper lieferte bei der Hydrolyse eine krystallisirte Zuckerart, über deren Natur ich zur Zeit noch keine weiteren Angaben machen kann.

3) Doch zeigt eine mikroskopische Untersuchung, dass die Partikelchen nicht durch die ganze Masse blauviolett gefärbt wurden.

geschlossen, während man bekanntlich aus den Phanerogamen nach dem gleichen Verfahren Cellulosepräparate erhält, in denen nur noch höchst geringe Stickstoffmengen sich vorfinden. Die nach der KJELDAHL'schen Methode ausgeführten Stickstoffbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

1. Präparate aus *Boletus edulis*:
 - a) 1 g Trockensubstanz gab 0,0390 g N = 3,90 pCt. N.
 - b) 1 g Trockensubstanz gab 0,0385 g N = 3,85 pCt. N.Mittel 3,87 pCt. N.
2. Präparate aus *Polyporus officinalis*.
 - a) 1 g Trockensubstanz gab 0,0264 g N = 2,64 pCt. N.
 - b) 1 g Trockensubstanz gab 0,0258 g N = 2,68 pCt. N.Mittel 2,66 pCt. N.

Ich habe ferner noch die Stickstoffbestimmung nach der volumetrischen Methode ausgeführt und hierbei folgende Resultate erhalten:

1. Präparate aus *Boletus edulis*.

0,40892 g Trockensubstanz gaben 12,6 *ccm* Gas bei 14° und 722 mm. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 3,94 pCt. N.
2. Präparat aus *Agaricus campestris*.

0,2780 g Substanz gaben 9,6 *ccm* Gas bei 23,5° C. und 722 mm. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 3,58 pCt. Stickstoff.

Dieser Stickstoff kann nicht von beigemengtem Eiweiss oder Nuclein herrühren. Denn durch die energische Behandlung mit Kalilauge und darauf folgende Behandlung mit SCHULZE'schem Reagens werden diese Stoffe entweder gelöst oder zerstört, ferner konnte ich in meinen Präparaten weder Schwefel noch Phosphor nachweisen. Dass auch kein Platin¹⁾ vorhanden war, geht aus dem Umstande hervor, dass die mit 5 procentiger Natronlauge gekochte Cellulose noch stickstoffhaltig war. Es bleiben also nur zwei Annahmen übrig. Entweder bestehen die von mir dargestellten Präparate aus einem Gemenge von Cellulose und einem stickstoffhaltigen incrustirenden Stoff, dessen Beschaffenheit durch weitere Versuche zu ergründen wäre, oder es liegt hier eine im Verhalten der Cellulose ähnliche Substanz vor, welche von letzterer sich aber dadurch unterscheidet, dass sie stickstoffhaltig ist.

Zu den Aufgaben, welche ich mir bei Inangriffnahme meiner Arbeit stellte, gehörte auch die Untersuchung der bei Hydrolyse der Pilzcellulose entstehenden Producte. Die Bearbeitung dieser Aufgabe erschien dankenswerth, seitdem man weiss, dass die in den Zell-

1) Nach den Untersuchungen von J. REINKE und H. RODEWALD löst sich Platin in verdünnter kochender Lauge. Vergl. Untersuchungen aus dem botan. Laboratorium der Universität Göttingen. II. Heft, S. 49.

wandungen enthaltenen Kohlenhydrate bei der Hydrolyse keineswegs nur Traubenzucker liefern¹⁾).

Im Hinblick auf den beträchtlichen Stickstoffgehalt meiner Pilzcellulosepräparate liess sich jedoch von vornherein vermuthen, dass die Hydrolyse derselben nicht so glatt verlaufen würde, wie diejenige der gewöhnlichen Cellulosepräparate. Dieser Erwartung entsprach denn auch das Resultat. Als ich meine Präparate in kalter 70procentiger Schwefelsäure löste, die Lösung nach genügender Verdünnung einige Stunden lang am Rückflusskühler kochte, die Flüssigkeit mittelst Baryhydrats von der Schwefelsäure befreite, sie sodann bei gelinder Temperatur zum Syrup eindunstete und letzteren zur Extraction der Glucosen in der Wärme mit 95procentigem Weingeist behandelte, blieben dunkelgefärbte Rückstände, welche sich als stark stickstoffhaltig erwiesen. Die in oben beschriebener Weise erhaltenen weingeistigen Lösungen hinterliessen beim Verdunsten braune Syrupe, welche die FEHLING'sche Lösung stark reducirten und beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin Osazone lieferten, welche bei 202 bis 204° schmolzen. Daraus darf man wohl schliessen, dass diese Syrupe Glucose enthielten. Dass dieselbe bei der Hydrolyse der Pilzcellulose in beträchtlicher Menge gebildet wird, geht aus folgendem Versuche hervor. 1 g Substanz²⁾ = 0,847 g aschefreie Trockensubstanz wurde in 3 ccm 60procentiger Schwefelsäure gelöst, die abfiltrirte Lösung auf 100 ccm gebracht und drei Stunden am Rückflusskühler gekocht; von der auf 200 ccm aufgefüllten, mit Natronhydrat neutralisirten Flüssigkeit verwendete ich je 50 ccm zur Glucosebestimmung nach ALLIHN und erhielt hierbei im Mittel 0,266 g Cu = 0,13804 g Dextrose. Aus diesen Daten berechnet sich, dass das genannte Präparat bei der Hydrolyse 65,19 pCt. Glucose gab³⁾).

Auffällig war, dass die weingeistigen Flüssigkeiten beim Eindunsten stark nach Essigäther rochen. Geruch nach Essigsäure war auch beim Eindunsten der von der Schwefelsäure befreiten zuckerhaltigen Lösung zu bemerken (vergl. oben). Dass es sich hier in der That um Essigsäure handelt, beweist folgender Versuch. 2 g Substanz = 1,694 g aschenfreie Trockensubstanz wurden in 8 g 60procentiger Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdünnt und von letzterer die Hälfte abdestillirt. Das Destillat wurde in der Wärme mit Baryumcarbonat

1) E. SCHULZE, E. STEIGER und W. MAXWELL. Zur Chemie der Pflanzenzellmembran. Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. XIV, S. 227—273. E. SCHULZE, Zur Chemie der pflanzlichen Zellmembran II. Abhandlung, Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. XVI, S. 388—438

2) Ich verwendete für diesen Versuch ein Präparat eines *Boletus edulis*.

3) Bei der Hydrolyse eines Cellulosepräparats aus Baumwolle erhielt ich 93,90 pCt. der theoretisch möglichen Menge an Glucose. Vergl. Landwirthschaftliche Versuchsstationen Bd. 41, S. 375—384.

neutralisirt, die Lösung eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Ich erhielt so 0,4592 g eines Salzes, welches das Aussehen des Baryumacetats hatte. Mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erhitzt gab dasselbe Essigäther. Die Baryumbestimmung in diesem Salze gab 53,55 pCt. Baryum. Die Theorie verlangt 53,58 pCt. Baryum im essigsauren Baryum. Aus obigen Zahlen berechnet sich nun, dass mein Präparat bei der Hydrolyse 12,52 pCt. Essigsäure lieferte.

Aus den mitgetheilten Versuchsergebnissen geht also hervor, dass die von mir in oben beschriebener Weise dargestellten Präparate in ihrer chemischen Beschaffenheit von der gewöhnlichen Pflanzencellulose bedeutend abweichen. Schliesslich sei noch zu bemerken, dass die Ausbeute an Cellulose höchstens 10 pCt. betrug. Ueber die mit einigen Schimmelpilzen und Spaltpilzen gewonnenen Resultate hoffe ich demnächst Weiteres mittheilen zu können.

Zürich, Agricultur-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

51. C. Rumm: Zur Frage nach der Wirkung der Kupfer-Kalksalze bei Bekämpfung der *Peronospora viticola*.

Eingegangen am 27. Juli 1893.

In diesen Berichten¹⁾ habe ich eine Untersuchung veröffentlicht, welche die Wirkung der Kupferpräparate bei Bekämpfung der sogenannten Blattfallkrankheit der Weinreben zum Gegenstand hat. Ich glaubte, mich bei Darlegung meiner Versuche über einige Punkte kürzer fassen zu dürfen in der Voraussetzung, dass dieselben an sich klar und für jeden Fachgenossen ohne Weiteres verständlich und überzeugend seien. Inzwischen sind jedoch Publicationen erschienen, welche mich zu der Ueberzeugung gebracht haben, dass ich mich in jener Beziehung geirrt habe, dass vielmehr jene Punkte, namentlich in Bezug auf das Chemische, der Erweiterung bedürfen, um bereits entstandene Irrthümer zu beseitigen und neue zu verhindern.

Auffallend ist für mich vor allem, dass der Haupt- und Treffpunkt meiner Arbeit, nämlich die Frage, ob das Kupfer in den Lebensprocess der Pflanze eintritt oder nicht, so wenig Beachtung gefunden

1) Bd. XI, p. 79—93.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1893

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Winterstein Ernst

Artikel/Article: [Zur Kenntniss der Pilzcellulose 441-445](#)