Das Verhalten verholzter Membranen gegen Kaliumpermanganat, eine Holzreaktion neuer Art.

Von

C. Mäule.

Unsere Kenntnis von der chemischen Natur der verholzten Membranen ist trotz der grossen Zahl von Untersuchungen auf diesem Gebiet verhältnismässig gering. Zwar wurde im Anschluss an frühere Forscher durch Hoppe-Seyler ¹⁾ und durch Lange ²⁾ nachgewiesen, dass die verholzte Membran zum grossen Teil, bis zu 60 %, aus Zellulose besteht, aber über den Rest, namentlich über diejenigen Stoffe, welche den verholzten Membranen ihren von dem der eigentlichen Zellulose abweichenden Charakter verleihen, ist bis jetzt nur sehr wenig Sicheres bekannt.

Thomsen ³⁾ stellte aus verschiedenen Holzarten mittelst Kalilauge einen Stoff dar, den er als „Holzgummi“ bezeichnete und der später durch Wheeler und Tollens ⁴⁾ als ein Pentosederivat (Xylan) erkannt wurde. Lange spaltete durch Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge aus dem xylanfreien Holz einige Stoffe ab, die er Ligninsäuren nannte. Ferner erhielten Lindsey und Tollens ⁵⁾ aus der Sulfitlauge eine amorphe Substanz, deren chemische Natur aber nicht entschieden ist. Jedoch selbst abgesehen davon, dass manche dieser Präparate keine reinen Stoffe darstellen, und dass bei der Einwirkung von starken Basen auf

¹⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschrift f. physiol. Chemie, 1888, XIII, p. 84.

²⁾ G. Lange, Zeitschrift f. physiol. Chemie, 1899, XIV, p. 283.

³⁾ Thomsen, Journal f. praktische Chemie, Bd. XIX, p. 146.

⁴⁾ Wheeler u. Tollens, Annalen der Chemie, 1889, Bd. 254, p. 304.

⁵⁾ Lindsey u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharm., 1891, Bd. 267, p. 370.

das Holz die Gefahr sehr gross ist, nicht die im Holze vorkommenden Stoffe selber, sondern Spaltungsprodukte derselben zu erhalten, ist von diesen oben erwähnten Stoffen keiner als diejenige Substanz erkannt worden, welche die Zellulose verholzt, d. h. ihre Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak zur Folge hat. Die Darstellung des hypothetischen Lignins ist also bis jetzt noch nicht gelungen. Man hatte allerdings eine stattliche Zahl von Reagenzien gefunden, welche verholzte Membranen färbten, und welche man glaubte als Ligninreagenzien ansehen zu dürfen. An der Spitze derselben steht das von Wiesner ⁶⁾ aufgefundene Phlorogluzin, welches mit Salzsäure das Holz intensiv rot färbt. Im Laufe der Zeit reihten sich an das Phlorogluzin eine grosse Anzahl anderer Stoffe, teils Phenole, teils Amine oder Anilinsalze, welche sich u. a. bei A. Zimmermann ⁷⁾ oder in Czapeks neuer Holzuntersuchung ⁸⁾ zusammengestellt finden.

Die Bedeutung dieser später aufgefundenen Lignin-Reagenzien ist gering, denn an praktischer Brauchbarkeit übertrifft kaum eines das Phlorogluzin, und andererseits haben sie auch unsere Kenntnis von der chemischen Natur dieses färbbaren Holzbestandteils nur wenig gefördert. Auch die Darstellung dieses Bestandteils, des „Trägers der Ligninreaktionen“, wurde von verschiedener Seite versucht.

Singer ⁹⁾ wies darauf hin, dass die Reaktionen durch das Vorhandensein gewisser aromatischer Aldehyde im Holz ihre Erklärung finden, und dass im Vanillin und Koniferin zwei beständige Begleiter verholzter Membranen zu erblicken seien.

Da die späteren Arbeiten Hoffmeisters ¹⁰⁾, Seliwanoffs ¹¹⁾

⁶⁾ Wiesner, Note über das Verhalten des Phlorogluzins und einiger verwandten Körper zur verholzten Zellmembran, Ber. d. Ak. d. Wiss. z. Wien. Math. Nat. Klasse, Bd. 77, I, 1878.

⁷⁾ A. Zimmermann, Botanische Mikrotechnik, 1892, p. 142, 143.

⁸⁾ Friedr. Czapek, Ueber die sogenannten Ligninreaktionen des Holzes. Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 1899, XXVII, p. 146, 147.

⁹⁾ Singer, Beiträge zur näheren Kenntnis der Holzsubstanz und der verholzten Gewebe. Ber. d. Akad. d. Wiss. z. Wien. Math. Nat. Klasse, 1882, Bd. 85, I, p. 345.

¹⁰⁾ Landwirtschaftl. Jahrbücher, Bd. 17.

¹¹⁾ Seliwanoff, Ueber Holzstoff und seine Reaktionen. Petersburger Naturforschergesellschaft V. Botanik, XX, 1889. (s. Referat Botan. Centralblatt, 1891, Bd. 45, p. 279.)

und Ihl¹²⁾ zu keinen bestimmten reinen Körpern führten, so wurden bis in die neueste Zeit Vanillin und Koniferin als diejenigen Bestandteile des Holzes angenommen, welche die fraglichen Reaktionen bedingen. Dass aber das Eintreten derselben oder ähnlicher Farbenreaktionen nicht notwendig auf das Vorhandensein gerade jener zwei bestimmten Aldehyde hinweise, haben Ihl¹²⁾ und Nickel¹³⁾ dargethan, indem sie auf andere Aldehyde hinwiesen, welche ähnliche Farbenreaktionen zeigen. Namentlich letzterer übt scharfe Kritik, welche ihn zu der Ansicht Seliwanoffs führt, dass die bisher bekannten Thatsachen wohl die Annahme eines Aldehyds im Holz rechtfertigen, dass aber die Gründe noch nicht hinreichen, gerade das Vanillin als diesen Aldehyd anzusprechen. Demgegenüber sucht Hegler in einer ziemlich umfangreichen Arbeit¹⁴⁾ nachzuweisen, dass die von Nickel geltend gemachten Einwürfe, namentlich der Unterschied in der Färbung durch Phlorogluzin-Salzsäure, nicht zutreffen, und dass der in Frage stehende Aldehyd daher nichts anderes als Vanillin sein könne.

Um zu entscheiden, welche von diesen auseinandergehenden Ansichten richtig sei, schien es mir nötig, vorher eine Frage zu prüfen, welcher diese Forscher nicht näher getreten sind: ob nämlich der fragliche Aldehyd in der verholzten Membran als solcher eingelagert sich vorfinde, oder ob er mit der Zellulose eine chemische Verbindung eingegangen sei. Man nahm bisher gewöhnlich an, dass die Zellulose durch Einlagerung verschiedener Substanzen in Holz übergehe. (Vgl. z. B. Hegler, l. c., p. 41 u. 42, ferner Strasburgers Lehrbuch d. Botanik, p. 56). Indem ich die Einwirkung von Aldehyde lösenden Substanzen, Wasser, Benzol, Äther, sowie die Einwirkung oxydierender Substanzen, namentlich des übermangansauren Kalis auf verholzte Membranen studierte, gelangte ich zu der Überzeugung, dass der fragliche Aldehyd, wenigstens die weitaus grösste Menge desselben, im Holz

¹²⁾ Ihl, Zimmtaldehyd, ein wahrscheinlicher Bestandteil der Holzsubstanz. Chemikerzeit., 1889 und 1891.

¹³⁾ Nickel, a) Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbind. Berl. 1890.
b) Bemerkungen über die Farbenreaktionen und die Aldehydnatur des Holzes. Botan. Centralbl., 1889, p. 753.

¹⁴⁾ Hegler, Histo-chemische Untersuchung verholzter Membranen. Flora, 1890, Bd. 73, p. 31—61.

nicht eingelagert sein könne, sondern mit der Zellulose in Verbindung getreten sein müsse.

Bevor aber diese Arbeit, welche im Manuskript nahezu fertig vorlag, dem Druck übergeben wurde,* erschien die bereits erwähnte Arbeit Czapeks⁸⁾. In dieser Arbeit gelangte Czapek zu denselben Ergebnissen wie ich, nur gingen seine Untersuchungen in wesentlichen und wichtigen Punkten weit über die meinigen hinaus. Es ist Czapek nämlich gelungen, was Singer⁹⁾, Seliwanoff¹¹⁾ Nickel¹³⁾, Ihl¹²⁾ u. a. vergebens versuchten, den Träger der Ligninreaktionen aus dem Holze darzustellen. Durch Einwirkung von kochender, konzentrierter Zinnchlorürlösung auf Holz und nachherige Behandlung der Lösung mit Äther oder Benzol konnte er die chromogene Substanz extrahieren. Es ist ihm auch gelungen, diese Substanz, einen bisher noch nicht bekannten Aldehyd, darzustellen. Er gab ihm den Namen Hadromal, und nahm ihm im Holze in Verbindung mit Zellulose, als Hadromalzelluloseäther an. Nach Erscheinen dieser Arbeit, in welcher ich die wichtigste der neueren Holzuntersuchungen erblicke, hielt ich es für angezeigt, meine Abhandlung zurückzuziehen, ich möchte aber nochmals betonen, dass Czapeks Annahme sich mit den Ergebnissen meiner Untersuchung deckt.

Durch diese Arbeit Czapeks verlieren alle, mit so vielem Eifer aufgesuchten sogenannten Lignin-Reaktionen ihre theoretische Bedeutung, sie sind lediglich Reaktionen auf Hadromal und treten nach Zerstörung oder Entfernung dieses Aldehyds aus der verholzten Membran nicht mehr ein. Um so interessanter aber ist nun eine Reaktion auf Holz, welche auch nach dem Zerstoren des Hadromals noch eintritt, und welche ich in folgendem beschreiben möchte:

Die Manganat-Reaktion.

Lässt man auf verholzte Membranen einige Zeit eine Lösung von übermangansaurem Kali einwirken und wäscht dann mit Wasser aus, so sind dieselben infolge der oxydierenden Wirkung des

* Die erste Hälfte des druckreifen Manuskriptes befand sich bereits in meinen Händen, als jene Abhandlung Czapeks erschien.

Kaliumpermanganats gelb bis braun gefärbt. Durch Zusatz von Salzsäure werden die Membranen allmählich wieder entfärbt. Wäscht man nun wieder aus und setzt Salmiakgeist zu, so zeigen sich die verholzten Membranen tiefrot gefärbt, während die nicht verholzten hell und farblos bleiben.

Die Dauer der Einwirkung der Manganatlösung, sowie der Salzsäure hängt im Wesentlichen von der Konzentration der Flüssigkeiten ab; eine längere Einwirkung der Manganatlösung bedingt auch eine längere Einwirkung der Salzsäure. Dauert die Einwirkung des Manganats nicht lang genug, so tritt die Rotfärbung nicht oder nur schwach ein; eine allzulange Einwirkung des Manganats aber färbt die Membranen so dunkel, dass verdünnte Salzsäure erst nach stundenlanger Einwirkung die Membran wieder aufzuhellen vermag, dann aber tritt sehr häufig die Rotfärbung nicht mehr, oder nur unvollkommen ein; dagegen löst sich alsdann die Membran in Kupferoxydammoniak auf und wird durch Chlorzinkjod blau gefärbt — sie zeigt fast reinen Zellulosecharakter.

Ich verwendete zur Ausführung der Reaktion eine Lösung von 1 gr Manganat in 100 ccm dest. Wasser als Normallösung und liess die Schnitte ca. 5 Minuten in dieser Lösung liegen. Nach oberflächlichem Abwaschen auf dem Objektträger oder in einem Uhrsälchen setzte ich verdünnte Salzsäure zu, welche in 2—3 Minuten den Schnitt wieder aufhellte, nach abermaligem Abwaschen wie oben setzte ich einen Tropfen Salmiakgeist zu, oder, um von den Ammoniakdämpfen später nicht mehr behelligt zu werden, legte ich einfach den Objektträger mit dem abgewaschenen Schnitte nach unten über den Hals der geöffneten Salmiakgeistflasche, worauf — bei genügender Konzentration der Flüssigkeit — die Rotfärbung der verholzten Elemente sehr rasch eintrat. Etwas rascher geht die Ausführung der Reaktion von statten, wenn der Schnitt in der Manganatlösung (am einfachsten auf dem Objektträger) bis zum Kochen erhitzt wird; dann darf das Manganat nur wenige Sekunden einwirken, da sonst bereits eine Zerstörung der färbbaren und der verholzenden Substanz eintreten würde.

Die Farbennüance, welche verholzte Elemente nach Ausführung der Manganat-Reaktion zeigen, ist nicht immer gleich, sie wechselt von weinrot bis tief karminrot, sie ist also der durch Phlorogluzin-Salzsäure hervorgerufenen Färbung ähnlich, ohne aber

jenen Stich ins Gelbliche (ziegelrot-orange) zu zeigen, der nach meiner Erfahrung bei der Phlorogluzin-Salzsäure-Färbung nie fehlt. Die Reaktion, für welche der Name Manganatreaktion wohl passend sein dürfte, ist, richtige Ausführung vorausgesetzt, mindestens so scharf und empfindlich wie die Phlorogluzinreaktion. Sie ist allerdings nicht ganz so einfach in der Ausführung wie diese, doch ist sie gar nicht zu verfehlen, ausserdem glaube ich, dass sie auch von praktischer Bedeutung sein wird, schon aus dem Grunde, weil zu ihrer Ausführung nur solche Stoffe erforderlich sind, welche stets leicht zu beschaffen sind. Ferner verdient die Manganatreaktion den Vorzug bei solchen Schnitten, welche — man denke an Querschnitte durch Nadeln, Blätter oder grüne Stengel — dicht mit Inhaltsstoffen erfüllte Zellen haben. Durch die Behandlung mit Manganat und Salzsäure wird der die Zellwände verdeckende Inhalt zum grössten Teil zerstört, wodurch die Membranen selber um so klarer hervortreten. Doch liegt die Hauptbedeutung der Manganatreaktion darin, dass sie auch dann noch eintritt, wenn die Phlorogluzin-Salzsäure- und andere Reaktionen versagen, weil der Träger derselben, das Hadromal, in der Membran zerstört ist.

Da höchst wahrscheinlich das Kaliumpermanganat seiner oxydierenden Wirkung halber bei der Reaktion eine Rolle spielt, so lag es nahe, zu untersuchen, ob nicht andere oxydierend wirkende Stoffe das Permanganat ersetzen könnten. Von dem Chlor ist ja längst bekannt, dass es das „Lignin“ in der verholzten Faser zerstört und letztere allmählich wie Manganat und Salzsäure in reine Zellulose überführt. Es war aber doch zu untersuchen, ob man nicht bei mässiger Einwirkung von Chlor eine Zwischenstufe in der Oxydation erhalten könne, welche der bei der Manganatreaktion entspricht. Um dies zu untersuchen, wurden Holzstücke von *Tilia parvifolia*, *Quercus pedunculata*, *Alnus glutinosa*, in der Dicke eines Streichholzes in sehr verdünntes Chlorwasser gelegt und nun die täglich fortschreitende Einwirkung desselben auf die Holzfasern untersucht. Stets war die Grenze dieser Einwirkung scharf zu ziehen. Der äussere Holzteil zeigte weder auf Zusatz von Ammoniak, noch auf Zusatz von Salzsäure und Ammoniak, noch auch auf Zusatz des Wiesnerschen Reagenzes, Rotfärbung, er zeigte überhaupt keine Holz-, sondern nur noch Zellulosereaktion,

während am inneren Teil keinerlei Einwirkung des Chlors wahrzunehmen war. So war also durch Chlor das Manganat nicht zu ersetzen. Ebensowenig hatten andere oxydierende Stoffe wie Wasserstoffsperoxyd, Salpetersäure, Kaliumdichromat, Chromsäure, einen ähnlichen Erfolg wie das Manganat. Auch konnte die Salzsäure durch keine andere Mineralsäure ersetzt werden. Dagegen konnte das Ammoniak durch Kali- oder Natronlauge ersetzt werden. Die Stärke der Färbung war von der Konzentration der Lauge abhängig. Die Farbennüance war bei Anwendung von Ammoniakdämpfen oder konzentrierter Kalilauge unter sonst gleichen Umständen meist etwas verschieden.

Die Manganatreaktion, angewendet auf trockene Hölzer, Zweige und grüne Stengel.

Um zu entscheiden, ob das im vorigen Abschnitt geschilderte Verhalten verholzter Membranen, das zuerst bei *Tilia parvifolia* u. a. konstatiert wurde, allgemeiner Natur sei, d. h. ob man es hier wirklich mit einer Reaktion auf verholzte Membranen überhaupt zu thun habe, habe ich eine grosse Zahl von trockenen, lange gelagerten Hölzern untersucht, zu welchem Zwecke ich die Sammlung von Nutzhölzern der Höheren Handelsschule Stuttgart verwendete. Dieselbe enthielt folgende Holzarten:

- Coniferae: *Abies alba* Mill.
Picea vulgaris Lk.
Pinus silvestris L.
Cedrus Libani Loud.
- Salicaceae: *Populus alba* L.
- Cupuliferae: *Betula alba* L.
Alnus glutinosa Gaertn
Fagus. silvatica L.
Carpinus Betulus L.
Quercus pedunculata Ehrh.
- Juglandaceae: *Juglans regia* L.
Juglans nigra L.

- Tiliaceae: *Tilia parvifolia* Ehrh.
 Rutaceae: *Citrus Limonum* Risso.
 Meliaceae: *Swietina Mahagoni* L.
 Cedrela spec.
 Aceraceae: *Acer campestre* L. *Acer saccharinum* L.
 Platanaceae: *Platanus spec.*
 Rosaceae: *Rosa canina* L.
 Pirus communis L.
 Pirus malus L.
 Oleaceae: *Fraxinus excelsior* L.
 Syringa vulgaris L.
 Olea europaea L.

Bei allen diesen Hölzern trat nach 5—10 Minuten langer Einwirkung der normalen Permanganatlösung die Rotfärbung ein.

Ausser diesen Hölzern kamen auch noch eine Anzahl weiterer Objekte zur Untersuchung, welche, wo nicht anders bemerkt, der lebenden Pflanze entnommen und frisch untersucht wurden. Zum Vergleich unterwarf ich dieselben Objekte auch der Einwirkung von Phlorogluzin-Salzsäure. Letzteres wurde aus der grossen Zahl der seitherigen Ligninreagenzien deshalb ausgewählt, weil die damit erzielte Färbung sehr charakteristisch ist, und weil Phlorogluzin- und Manganatreaktion sich leicht nach einander am gleichen Objekt vornehmen lassen; man kann auch bei Ausführung der Manganat-Reaktion statt Salzsäure Phlor.-Salzsäure nehmen. In manchen wichtigen Fällen habe ich auch noch die Heglersche Thallinsulfat-Reaktion oder die Färbung mit Anilinsulfat vorgenommen. Das Ergebnis ist in folgender Übersicht zusammengestellt, wobei Mn. und Phl. abgekürzte Bezeichnungen für die Manganat-, bzw. Phlorogluzin-Salzsäure-Reaktion sind.

Pteridophyten.

- Filicinae: *Dicksonia Barometz*, Blattstiel (Herbarmaterial).
 Phl. { Gefärbt erscheinen: die Gefässstränge, der äussere
 { Sklerenchymfaseriring, sowie die, die Gefässbündel
 Mn. { begleitende parenchymatische Zellschicht (letztere
 { nur schwach gefärbt).

Filicinae: *Polypodium vulgare* L., Rhizom (Herbarmaterial).
 Phl. } Gefärbt erscheinen: die Xylemstränge und der
 Mn. } Sklerenchymring.

Equisetinae: *Equisetum limosum* L., fertiler Halm (Alkoholmaterial).

Phl. { Es ist nichts gefärbt als die dünnen Spiral-
 Mn. { gefässtracheiden, auch diese nur sehr schwach,
 etwas deutlicher die Verdickungsringe derselben.

Selaginellaceae: *Selaginella caesia*, Stengel.

Phl. { Gefärbt erscheinen die Xylemstränge
 Mn. { und der sklerenchymatische Teil des
 Parenchym.

Die Manganatreaktion zeigt eine ziemlich
 grössere Breite des Sklerenchymrings an als
 die Phl.-Reaktion.

Gymnospermen.

Coniferae: *Abies subalpina*, 1jähriger Zweig.

Phl. } Es färbt sich der Holzkörper, das Mark, ge-
 Mn. } wisse Schichten des Korks, sowie einzelne paren-
 chymatische Zellen der Rinde.

„ *Abies balsamea* L., mehrjähriger Zweig, trockenes
 Material.

Phl. } Gefärbt erscheint der Holzkörper, das Mark
 Mn. } und die Bastbündel.

„ *Picea orientalis* Lk., mehrjähriger Zweig, trockenes
 Material.

Phl. Es färbt sich der Holzkörper, das Mark nur
 schwach, gewisse Schichten des Korks.

Mn. Es färbt sich der Holzkörper und die Korkschichten.

„ *Pinus Mughus* Scop., Schnitte durch die Nadel;
 trockenes Material.

Phl. Es färben sich der Holzteil und das Verbindung-
 gewebe des doppelten Gefässbündels, ebenso die
 Verdickungsschichten der Epidermiszellen auf
 der nach innen liegenden Seite. Schwach färben

sich ausserdem noch die Mesophyllwände und die in das Innere der Mesophyllzellen einspringenden Zapfen.

Mn. Die Färbung wie oben mit Ausnahme der parenchymatischen Mesophyllwände und der Zapfen, welche nicht gefärbt werden konnten.

Coniferae: Juniperus communis L., 2jähriger Zweig, trockenes Material.

Phl. { Es färbten sich ausser dem Holzkörper und den
Bastbündeln noch gewisse, parallel zu den Bast-
Mn. { bündeln sich hinziehende parenchymatische Zell-
komplexe.

„ Taxus baccata L., mehrjähriger Zweig.

Phl. { Holz, Bast und Mark erscheinen gefärbt.
Mn. {

Monokotyledonen.

Palmae: Chamaerops humilis L., Blattstiel.

Phl. { Es färben sich die gesamten Gefässbündel mit Aus-
Mn. { nahme des Siebteils.

Während aber mit Phl. die Xylemente sich am intensivsten färbten, zeigte sich durch Mn. die Sklerenchymscheide am stärksten gefärbt.

Gramineae: Zea Mays L., Stengel; Herbariummaterial.

Phl. { Die Gefässbündel mit Ausnahme des Weich-
Mn. { basts sind gefärbt.

Liliaceae: Hyacinthus orientalis L., Blütenschaft.

Phl. { Die Spiralgefässe sind gefärbt.
Mn. {

Dikotyledonen.

Salicaceae: Salix viminalis L., 2jähriger Zweig.

Phl. Es färben sich Holzkörper und Bast, das Mark sehr schwach.

Mn. Holzkörper, Bast und Mark färben sich gleich intensiv.

Cupuliferae: *Fagus silvatica* L., 1jähriger Zweig.

Phl. { Intensiv gefärbt ist das Holz und die zahl-
Mn. { reichen Bastbündel, während das Mark nur
wenig gefärbt ist.

„ *Fagus silvatica* L., mehrjähriger Zweig.

Phl. { Holz und Bast wie oben; im Mark finden sich
Mn. { zahlreiche kleinere Elemente, die ebenso stark
gefärbt sind wie das Holz.

Moraceae: *Galactodendron utile* Kth., Blattstiel.

Phl. Die Gefäße färben sich sehr stark, weniger die
Holzfäsern; die Bastbündel färben sich äusserst
wenig. Ferner färben sich zahlreiche skleren-
chymatische Elemente im Collenchym.

Mn. Gefäße und Holzfäsern färben sich gleich stark,
ebenso auch die Bastbündel. Die sich färbenden
Elemente im Collenchym sind zahlreicher als bei
der Phl.-Reaktion.

Lauraceae: *Laurus nobilis* L., Blattstiel.

Phl. { Gefärbt erscheint der Xylemteil des Gefäß-
Mn. { bündelstrangs; die stark kutikularisierte Epi-
dermis ist nicht gefärbt.

Nymphaeaceae: *Nymphaea alba* L., Stengel; Alkohol-
material.

Phl. { Die engen Spiraltracheiden färben sich
Mn. { nur wenig, sehr stark aber die in die
Intercellularräume ragenden Idioblasten.

Ranunculaceae: *Helleborus niger* L., Infloreszenzachse.

Phl. { Gefärbt sind nur die wenigen, engen Spiral-
Mn. { gefäße.

Rosaceae: *Rosa canina* L., 2jähriger Zweig.

Phl. { Gefärbt ist der Holzkörper, die zahlreichen Bast-
Mn. { fäsern und das Mark, namentlich die kleineren
Elemente des letzteren.

Papilionaceae: *Robinia Pseudacacia* L., 3jähriger Zweig.

Phl. { Holz, Bastbündel und Mark sind gefärbt.
Mn. {

- Aquifoliaceae:** *Ilex Aquifolium* L., 3jähr. Zweig.
 Phl. { Gefärbt ist der Holzkörper, der breite Bast-
 Mn. { gürtel und der Kork.
 Die Färbung mit Mn. ist wesentlich intensiver als die mit Phl.
- Buxaceae:** *Buxus sempervirens* L., 1jähriger Zweig.
 Mn. { Der Holzkörper und das aus kleinen paren-
 Phl. { chymatischen Zellen bestehende Mark färben sich
 gleich intensiv; ebenso färben sich die 4 Bastbündel.
- Vitaceae:** *Ampelopsis quinquefolia* R. Sch., 2jähr. Zweig.
 Phl. { Gefärbt sind Holzteil, Bast und Kork.
 Mn. {
- Araliaceae:** *Hedera Helix* L., 1jähr. Zweig.
 Phl. { Gefärbt ist der Holzteil mit Ausnahme der
 Mn. { Harzzellen, sowie der Bast.
- Ericaceae:** *Rhododendron spec.*, 1jähriger Zweig.
 Phl. { Holz- und Bastbündel sind gefärbt, ebenso die
 Mn. { aus kleinen Elementen bestehende Hauptmasse
 des Marks. Der Kork ist nur sehr wenig gefärbt.
- Apocynaceae:** *Vinca minor* L., Stengel.
 Phl. { Gefärbt ist der Holzteil des Gefäßbündel-
 Mn. { rings, während Bast und Mark sich nicht färben.

Der Unterschied zwischen der Manganatreaktion und den bisherigen sogenannten Ligninreaktionen.

Die Übersicht im vor. Abschnitt zeigt deutlich, dass zwar in den meisten Fällen die Phlorogluzinreaktion und die Manganatreaktion an denselben Objekten in gleicher Weise eintreten, dass aber in manchen Fällen bei bestimmten Elementen mit Phlorogluzin die Färbung unterbleibt, oder doch nur sehr schwach eintritt, während die Manganateinwirkung eine intensive Färbung hervorruft und umgekehrt. Deutet schon dieser Umstand darauf

hin, dass beiden Reaktionen nicht derselbe Bestandteil der verholzten Membran zu Grunde liegen kann, so wird der Unterschied noch deutlicher, wenn man Hölzer verwendet, welche nach der Methode Seliwanoffs ¹⁾ vorher in eine Lösung von Hydroxylamin gelegt worden waren. Schon Seliwanoff fand, dass derartige Hölzer die Anilinreaktion (also auch die Phlorogluzinreaktion) nicht mehr zeigten und schloss daraus auf die Aldehydnatur der färbaren Substanz. Wenn auch dieser Schluss, wie Czapek ausführte ²⁾, noch nicht ganz begründet war, so darf doch jetzt, nachdem eben Czapek diese Substanz thatsächlich in Form eines Aldehyds isoliert hat, angenommen werden, dass das Hydroxylamin seine Aldehyde zerstörende Natur auch im Holz offenbart, dass also das Unterbleiben der Phlorogluzinreaktion in diesem Fall auf eine Zerstörung des Aldehyds zurückzuführen ist und nicht, was ja möglich wäre, auf das Auftreten einer andern Verbindung im Holz, zumal auch in solchem Holz, das lange Zeit zum Auswaschen im Wasser gelegen hatte, und in dem das Hydroxylamin nachträglich wieder durch oxydierende Substanzen zerstört wurde, die Phlorogluzinreaktion nicht wieder eintrat. Bei derartig behandelten Hölzern tritt aber die Manganatreaktion in genau derselben Weise ein, wie beim entsprechenden normalen, nicht mit Hydroxylamin behandelten Holze. Legt man nämlich Schnitte der verschiedensten Hölzer (*Tilia*, *Salix*, *Rosa*, *Quercus*, *Juglans* etc.) etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stunde in eine ziemlich konzentrierte Lösung von Hydroxylamin und setzt nach längerem Auswaschen so lange verdünnte Kaliumpermanganatlösung zu, bis keine momentane Entfärbung dieser Lösung mehr eintritt, bis also alles Hydroxylamin wieder zerstört ist, so zeigen solche Schnitte selbst nach stundenlangem Liegen in Phlorogluzin-Salzsäure keine Rotfärbung mehr, während die Manganatreaktion in der früher angegebenen Weise leicht auszuführen ist und dieselbe Farbe ergibt wie bei den normalen Kontrollschnitten. Es ist indessen gar nicht nötig, das Hadromal durch Hydroxylamin zu zerstören. Bei der Ausführung der Manganatreaktion an und für sich wird durch die Einwirkung des Manganats dieser Aldehyd schon von selber zerstört. Bringt man 5—10 Minuten in der Manganatlösung liegende

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c., p. 150.

Schnitte (Rosa, Fagus, Robinia, Ephedra, Tilia u. a.) statt in reine Salzsäure in konzentrierte Phlorogluzin-Salzsäure, welche normales Holz fast momentan rot färbt, so werden die Schnitte gar nicht, oder doch nur schwach gefärbt. Bei längerer Einwirkung des Manganats zeigen die Schnitte nicht die geringste Spur der Hadromal-Reaktion mehr. Diese Schnitte zeigen aber auf Zusatz von Ammoniak noch sehr intensive Rotfärbung (das vorher einwirkende Phlorogluzin ist ohne Einfluss auf die Manganatreaktion). So geht die Vorbereitung des Schnittes für die Manganat-Reaktion mit der Zerstörung des Hadromals Hand in Hand; tritt die Phlorogluzinreaktion deutlich ein, so unterbleibt die Manganatreaktion, und umgekehrt erreicht letztere meist ein Maximum, wenn alles Hadromal zerstört ist. Bei Schnitten von ungleicher Dicke kann man durch abwechselndes Zusetzen von Phlor.-Salzsäure oder von Ammoniak bald die eine, bald die andere Reaktion hervorrufen. Aber diese Beziehung zwischen dem Hadromal und der Manganatreaktion ist nicht so zu verstehen, als sei etwa ein Zersetzungsprodukt des ersteren Ursache der Reaktion. Dagegen spricht schon der Umstand, dass bei den mit Hydroxylamin behandelten Objekten, ferner bei solchen, welche, wie die Bastbündel im Blattstiel von Galactodendron utile, kein oder wenig Hadromal enthalten, trotzdem die Manganatreaktion intensiv sich zeigt. Asa foetida, sowie das Wundgummi, von welchem letzterem Molisch ¹⁾ angenommen hat, dass es den mit Phlorogluzin-Salzsäure färbbaren Holzbestandteil ebenfalls enthält, zeigen die Rotfärbung nach Einwirkung der Manganatlösung nicht.

Die Dauer der Einwirkung der Permanganatlösung.

Die Dauer der Einwirkung der Manganatlösung, welche nötig ist, um bei den verschiedenartigen verholzten Elementen die Rotfärbung hervorzurufen, ist der Natur der Objekte nach verschieden. Auch bei einem und demselben Schnitt ist für verschiedene Elemente die Dauer der günstigsten Einwirkung verschieden. Bei kurzer

¹⁾ Molisch, Zur Kenntnis der Thyllen, nebst Beobachtungen über Wundheilung in der Pflanze. Sitzber. der K. Akad. der Wiss. zu Wien. Math. Nat. Cl. Bd. 97, I, p. 150.

Einwirkung ist in der Regel das Frühjahrsholz zuerst gefärbt, während das Herbstholz noch eine gelbliche Farbe zeigt. Allmählich verbreitet sich die Färbung auch über letzteres und erreicht nach einiger Zeit ein Maximum, das mehr oder weniger lange andauert. Bei noch längerer Einwirkung des Manganats geht die Färbung an manchen Stellen ins Bräunliche über (namentlich beim Koniferenholz). Hierauf lösen sich die gefärbten Stoffe in der Ammoniakflüssigkeit auf, so dass letztere rot gefärbt, die Membranen aber ziemlich entfärbt erscheinen. Am frühesten tritt diese Entfärbung in den sekundären Verdickungsschichten der verholzten Membranen, am spätesten (*Rosa*, *Quercus*, *Iuglans*, *Plex*) in den Markstrahlen ein.

Obwohl nun die Dauer der einzelnen Phasen natürlich auch von der Dicke der Schnitte abhängt, so werden doch einige Zahlenangaben in dieser Hinsicht, die sich sämtlich auf Schnitte von gewöhnlicher Dicke beziehen, nicht unangebracht sein.

Bei *Selaginella caesia* färbt sich zuerst der äussere Sklerenchymring nach $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung; etwas später, nach 2 bis 5 Minuten, färben sich auch die Gefässtracheiden. Die Färbung der letzteren geht bei längerer Einwirkung ins Bräunliche über, während der Sklerenchymring noch lange seine rote Farbe behält. Letzterer ist nach 3stündiger Einwirkung der Lösung noch rot gefärbt.

Ein ganz besonderes Verhalten zeigen die Koniferen. Anfangs, bei Anwendung von heisser Manganatlösung, war es mir überhaupt nicht möglich, eine Rotfärbung zu erzielen, so dass es schien, als mache das Koniferenholz in Bezug auf die Manganatreaktion eine Ausnahme. Bei kürzerer Einwirkung von kalter Lösung zeigte sich indessen die Färbung auch bei diesen Objekten, wenn auch nicht in so hervorragender Weise wie bei den Angiospermen. Die Koniferen zeigen auch insofern ein abweichendes Verhalten andern Hölzern gegenüber, als die Zerstörung des Hadromals in den Membranen sowohl durch Hydroxylamin als durch Kaliumpermanganat ungleich langsamer erfolgt. Schnitte von *Abies balsamea*, *Abies subalpina* zeigten nach $\frac{3}{4}$ stündigem Liegen in einer ziemlich konzentrierten Hydroxylaminlösung die Färbung mit Phlorogluzin-Salzsäure noch deutlich, wenn auch schwach, während Schnitte von *Tilia parvifolia*, *Salix viminalis* schon nach

$\frac{1}{4}$ stündigem Liegen in derselben Lösung keine Spur von Färbung mehr zeigten. Ebenso war bei der Behandlung mit Normal-Manganat nach $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung das Hadromal in den Koniferen noch deutlich nachzuweisen. Der Harzgehalt des Koniferenholzes, von dem man vielleicht eine Verhinderung des Eindringens der Lösung vermuten könnte, ist hiebei nicht von grosser Bedeutung, denn Schnitte von *Abies balsamea* zeigten nach 2 stündiger Behandlung mit heissem Alkohol kaum ein anderes Verhalten. Auch das Verhalten der harzfreien Konifere war durchaus dem anderer Koniferen entsprechend.

Der Verlauf der Manganatreaktion bei einigen Koniferen-hölzern (meist 1—3 jährigen Zweigen) welche mir in dieser Hinsicht typisch, zu sein scheinen, zeigt die kleine Tabelle auf Seite 182.

Das Maximum der Färbung tritt also zwischen 6 bis 10 Min. ein; im übrigen ist das Koniferenholz dadurch charakterisiert, dass bald nach dem Überschreiten des Maximums die Schnitte zwar sich noch färben, dass aber die Farbe rapid gelöst wird, so dass es sich empfiehlt, erst unter dem Mikroskop den Ammoniakzusatz vorzunehmen. Man sieht dann, genügende Einwirkung des Manganats vorausgesetzt, wie zuerst das Frühjahrsholz sich färbt, wie die intensive Färbung nach und nach auch auf das Herbstholz übergeht, während aber meist gleichzeitig im Frühjahrsholz wieder Entfärbung eintritt. Es ist somit nicht gerade leicht für einen bestimmten Schnitt die Dauer derjenigen Einwirkung zu treffen, die eine durchaus gleichmässige Färbung liefert.

Für monokotyle und dikotyle Hölzer ist die Dauer des Maximums der Färbung beträchtlich grösser, so dass es fast unmöglich ist, die Reaktion zu verfehlen. Die Färbung zeigt sich bei manchen Hölzern (*Ampelopsis*, *Salix* etc.) schon nach einer drei Minuten langen Einwirkung des Manganats. Bei anderen, namentlich harten Hölzern (*Fagus*, *Ilex*, *Quercus*) ist eine etwas längere (5—6 Min.) Einwirkung nötig. Nach ungefähr 10 Minuten ca. beginnt das Maximum, das nun längere Zeit andauert: bei *Ampelopsis*, *Hedera*, *Acacia* z. B. über $\frac{1}{2}$ Stunde, bei *Alnus*, *Rosa*, *Ilex*, *Quercus* über 1 Stunde. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden löst sich die gefärbte Substanz in den sekundären (Verdickungs)Schichten der verholzten Membranen bei *Fagus* und *Alnus* auf, bei *Ilex* noch nicht. Nach zweistündiger Einwirkung löst sich bei *Fagus* die

Einwirkung d. Mangans	Picea orientalis.	Taxus baccata.	Abies balsamea.
2 Minuten	keine Färbung.	Frühjahrsholz schwach gefärbt.	Frühjahrsholz schwach gefärbt.
4 "	Frühjahrsholz deutlich, Herbstholz schwach gef.	Frühjahrsholz schwach gefärbt.	Alles Holz deutlich gefärbt.
6 "	Alles Holz samt Mark und Kork gef.	Frühjahrsholz deutlich gefärbt.	Maximum d. Färbung.
8 "	Maximum schon über- schritten.	Auch Herbstholz beginnt sich zu färben.	Braunfärbung.
10 "	Deutliche Braunfärb.	Maximum d. Färbung.	Beginnende Ent- färbung.
15 "	Schmitt fast ganz entfärbt.	Entfärbung im Früh- jahrsholz.	Frühjahrsholz entfärbt. Herbstholz noch deut- lich gefärbt.

Dr. C. Mäule,

Farbe auf dem ganzen Schnitt, mit Ausnahme der Markstrahlen, bei Ilex tritt kaum Entfärbung ein. Bei weiterer Einwirkung des Manganats werden die Schnitte sehr spröde und zerbröckeln leicht, doch zeigte sich Ilex nach vierstündiger Einwirkung intensiv gefärbt. Ebenso waren Quercus, Juglans nach dieser Zeit noch gefärbt, die gefärbte Substanz war aber leicht löslich. Auch in diesen Fällen erhielt sie sich am längsten in den Markstrahlen.

Das merkwürdige Verhalten des Koniferenholzes gegenüber der Einwirkung von Kaliumpermanganat legt die Annahme nahe, dass dieses Holz einen wesentlich geringeren Prozentsatz von der, durch die Manganatreaktion färbbaren Substanz enthalte als angiosperme Hölzer. Da, wie Czapek (l. c., p. 144) im Anschluss an Tollens und Wheeler anführt, das Koniferenholz auffallend wenig von dem durch Natronlauge in Lösung gehenden Xylan enthält, so erschien es von Interesse, auch auf solches, vom Xylan durch Kochen in Natronlauge befreites Holz die Manganatreaktion anzuwenden. Es wurden zu diesem Zweck kleine Zweigstücke von Rosa, Ligustrum, Ribes, Abies in einer Lösung von 15 gr Na_2O auf 150 ccm Wasser bis zu 3 Stunden erhitzt und von Zeit zu Zeit an Schnitten durch die Zweigenden die Manganatreaktion vorgenommen. Eine Abnahme der Intensität der Färbung trat nicht ein, und obgleich gegen den Schluss des Versuchs bereits die Membranen stark zu verquellen begannen, war der einzige Unterschied zwischen den mit heisser NaOH behandelten und normalen Membranen nur eine geringe Löslichkeit der gefärbten Substanz in den verquellenden Membranen.

Das Verhalten der verholzten Membran zu Kupferoxydammoniak und Chlorzinkjod nach der Manganatreaktion.

Nach den Ergebnissen Czapeks ¹⁾ bildet das Hadromal nur einen sehr geringen Prozentsatz der Trockensubstanz des Holzes. Es ist daher a priori nicht wahrscheinlich, dass wir in dieser Substanz wirklich das hypothetische Lignin, den verholzenden Stoff vor uns sehen. Das folgt auch ganz klar aus dem Verhalten der mit Hydroxylamin- oder (kurze Zeit) mit Manganatlösung behandelten Holzfasern, in welcher das Hadromal als zerstört anzu-

¹⁾ l. c., p. 165.

nehmen ist, und welche trotzdem sich in Kupferoxydammoniak nicht löst und mit Chlorzinkjod gelb färbt. Auch bei *Galactodendron utile* ist der Hadromalgehalt in den Bastbündeln so minimal, dass, wie wir gesehen haben, die Phlorogluzinreaktion kaum eintritt; trotzdem ist die Membran ihrem Verhalten nach als verholzt anzusehen, im Gegensatz z. B. zu den Bastbündeln bei *Vinca*, welche durch ihre leichte Löslichkeit in Kupferoxydammoniak das Nichteintreten der Holzreaktionen rechtfertigen. So müssen wir im Hadromal einen zwar ständigen Begleiter der verholzten Substanz ansehen, ohne dass aber diesem Stoff die verholzende Wirkung zugeschrieben ist. Czapek erwähnt zwar ¹⁾, dass das mit Zinnchlorür extrahierte Holz sich mit Chlorzinkjod violett färbt und an Kupferoxydammoniak lösliche Substanz abgibt; indessen ist hierin, ganz abgesehen davon, dass Zellulose durch letzteres Mittel ganz in Lösung geht, kein Beweis für die Ligninnatur des Hadromals zu erblicken, da durch die Behandlung mit kochender Zinnchlorürlösung auch noch andere Stoffe als das Hadromal extrahiert worden sein können. Czapek selber, der seine Untersuchung betitelt hat: „Über die sogenannten Ligninreaktionen“ — dürfte derselben Ansicht sein.

Wenn nun im Hadromal das hypothetische Lignin nicht zu erblicken ist, so erhebt sich die Frage, ob vielleicht die durch die Manganatreaktion färbbare Substanz als dieses Lignin oder ein Derivat desselben betrachtet werden darf. Dass man es hier nicht mehr mit der ursprünglichen Substanz zu thun hat, ist nach dem ziemlich starken Eingriff mit Manganat und Salzsäure selbstverständlich. Diese Einwirkung hat nun allerdings ein allmähliches Überführen der verholzten Membran in Zellulose zur Folge. Sowie die Reaktion ihr Maximum erreicht hat, beginnt eine Verquellung der Membran in Kupferoxydammoniak.

Hat die Einwirkung des Manganats so lange gedauert, dass die färbbare Substanz sich ganz löst, so erfolgt nach Zusatz von Chlorzinkjod sofortige Dunkelblaufärbung, so dass kein Zweifel über den Zellulosecharakter herrschen kann. Allein lange vorher schon, noch ehe eine Spur der gefärbten Substanz sich löst, ist die Holzmembran vollständig in Kupferoxydammoniak löslich. Das ist nicht nur bei den dikotylen Hölzern der Fall, bei denen eine

¹⁾ l. c., p. 165.

immerhin längere Einwirkung des Manganats nötig ist, sondern auch bei den Koniferen, bei denen schon eine 10—15 Minuten andauernde Einwirkung genügt, um die färbbare Substanz in Lösung zu bringen und die Membran in Zellulose überzuführen. So ist allgemein mit Abnahme der Färbung eine Zunahme des Zellulosecharakters der Membran zu konstatieren. Allein diese Thatsache genügt noch lange nicht, auf die Natur der durch die Manganatreaktion färbbaren Substanz einen Schluss zu ziehen. Dass dies bis jetzt nicht möglich ist, wird niemand wundern, der bedenkt, dass seit der Entdeckung der Phlorogluzinreaktion durch Wiesner mehr als zwei Jahrzehnte verflossen sind, bis der diese Reaktion bedingende Stoff durch Czapek wirklich dargestellt wurde.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Beiträge zur Wissenschaftlichen Botanik](#)

Jahr/Year: 1901

Band/Volume: [4](#)

Autor(en)/Author(s): Mäule C.

Artikel/Article: [Das Verhalten verholzter Membranen gegen Kaliumpermanganat, eine Holzreaktion neuer Art 166-185](#)