© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at


# Mittheilungen.

## 36. C. Wehmer: Zur Charakteristik des citronensauren Kalkes und einige Bemerkungen über die Stellung der Citronensäure im Stoffwechsel.

Eingegangen am 18. Mai 1893.

Mit einem Holzschnitte.

Abspaltung freier organischer Säuren im Stoffwechsel von Fadenpilzen ist bisher mit Sicherheit nicht nachgewiesen, und nach den vorliegenden Angaben handelt es sich bei dem Auftreten von Säuren durchweg um Salze derselben bezw. um irgend welche mit Alkali titrirbare „saure" Producte. Bei Gelegenheit des Oxalsäure-Studiums wies ich dann nach, dass diese Säure thatsächlich recht verbreitet in freiem Zustande von Schimmelpilzen producirt wird, über die Möglichkeit einer nennenswerthen Ansammlung aber oft die besonderen Umstände entscheiden.

Neuerdings konnte ich nun Gleiches für eine zweite organische Säure constatiren, und diese Beobachtung erscheint für Beurtheilung gewisser Thatsachen nicht ganz unwesentlich. Es handelt sich um die reichliche Abscheidung freier Citronensäure aus den Hyphen einiger unserer sogenannten Schimmelpilze. An diese anderen Orts[1]) ausführlicher beschriebene Erscheinung, welche im Uebrigen durch Darstellung und Untersuchung der Säure selbst einwurfsfrei nachgewiesen, knüpfe ich hier einige weitere Bemerkungen, die sich insbesondere auf die charakteristische Natur des citronensauren Kalkes und die Stellung dieser Säure im Stoffwechsel beziehen.

Cultivirt man gewisse Hyphomyceten auf einer mit Nährlösung getränkten Unterlage von Kalkstein, und zwar dergestalt, dass die Zuckerlösung dauernd den Stein durchfeuchtet, so wird dieser durch die abgeschiedene freie Citronensäure alsbald corrodirt und oberflächlich an den von den Hyphen bedeckten Stellen ergiebig aufgelöst. Je nach den Umständen kommt es dabei zu einer unmittelbaren Citrat-Abscheidung, oder solches bleibt einstweilen noch innerhalb der Flüssigkeit gelöst und kann hier auf bekannte Weise nachgewiesen werden.

1) „Beiträge zur Kenntniss einheimischer Pilze, I. Zwei neue Schimmelpilze als Erreger einer Citronensäure-Gährung." Mit 2 Tafeln. Hannover 1893. Hahn'sche Buchhandlung.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



Unbeschadet der Lebensfähigkeit genannter Pilze kann das Culturgefäss austrocknen, und nach Wiederzufuhr von Feuchtigkeit beginnen alsbald Pilzwachsthum und Lösungsprocess von Neuem. Es wird hiermit die Frage nahegelegt, inwieweit auch sonst die bekanntlich sehr verbreitete Citronensäure an Corrosionsvorgängen (insbesondere auch bei kalksteinbewohnenden Organismen) betheiligt ist.

Wählt man die Versuchsanordnung so, dass der Kalkstein von der Nährlösung vollständig bedeckt ist, so breitet sich der Pilz vorzugsweise auf ihrer Oberfläche aus; daneben beobachtet man jedoch mehrfach, wie auch der Stein von auf demselben haftenden und mit dem anderen Ende frei flottirenden Fadenmassen umgeben ist. Er giebt somit auch unter diesen Umständen einen begünstigten Wohnort ab, obschon dem Pilz im Uebrigen eine submerse Lebensweise keineswegs zusagt.

Ganz besonders intensiv ist die Citronensäure-Production durch einige von mir als neu beschriebene Arten, denn solche vermögen innerhalb weniger Tage aus beispielsweise 40 *g* Zucker 20 *g* jener Säure zu bilden; ähnliche Zahlen ergaben auch Versuche in grösserem Massstabe, so dass z. B. in einem anderen Falle 11 *kg* Traubenzucker ca. 6 *kg* Citronensäure lieferten. Dass hieraufhin eine naheliegende technische Ausnutzung des Verfahrens, zwecks Gewinnung von „Gährungs-Citronensäure" bereits eingeleitet ist, sei nur beiläufig erwähnt[1]).

Beachtung verdient nun noch ein anderer Punkt, welcher Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse des Kalksalzes betrifft. Die hierüber nur sparsam vorliegenden Angaben der chemischen Litteratur habe ich bei dieser Gelegenheit in einigen Punkten ergänzt.

Das in Flüssigkeiten durch doppelte Umsetzung oder bei Einwirkung freier Säure auf Calciumcarbonat sich bildende Salz $[Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O]$[2]) pflegt gewöhnlich zu einem guten Theil zunächst in Lösung zu bleiben, aus der es durch Erhitzen direct fällbar ist. Andererseits scheidet es sich jedoch auch nach einiger Zeit freiwillig und zumal relativ schnell und reichlich aus gesättigteren Lösungen in der Kälte ab. Nunmehr zeichnet es sich aber durch eine weitgehende Unlöslichkeit aus, denn von der Flüssigkeit, aus der es durch Kochen oder

1) Die „Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse" zu Thann i. E., in welchen umfangreiche Versuche in dieser Richtung angestellt wurden und die auch Inhaber der bezüglichen Patente sind, beschäftigen sich bereits mit der künstlichen Darstellung von Citronensäure; man misst dem Verfahren in Fachkreisen eine nicht unbeträchtliche technische Bedeutung bei.

Die industrielle Verwerthung von Schimmelpilzen würde damit auch bei uns Eingang gefunden haben.

2) Neben diesem existiren nach älteren Angaben von Heldt und Kämmerer noch zwei andere, unter denen ein saures. Ausführlicher komme ich auf die rein chemischen Fragen a. a. O. zurück. Genauere Angaben auch über die Krystallformen liegen übrigens bisher so gut wie garnicht vor, und Aehnliches gilt für die Löslichkeitsverhältnisse.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at


Stehenlassen in der Kälte abgeschieden, wird es in der Gesammtmenge unter keinen Umständen wieder aufgenommen, und nur ein relativ kleiner Antheil unterliegt der lösenden Wirkung dieser wie auch der von Wasser- oder Salzlösungen im Allgemeinen. Wirksamer ist schon Essigsäure — obschon solche keineswegs als ein geeignetes Lösungsmittel gelten darf —, während Salzsäure sehr schnell die Gesammtmenge in Lösung bringt. Beides gilt für makro- wie mikrochemisches Arbeiten. Saugt man unter Deckglas verdünnte oder concentrirte Essigsäure eine Zeitlang über die Krystalle, so löst sich nur ein Theil langsam und allmählich, während ein anderer Theil auch bei minutenlanger Beobachtung noch rückständig ist; sofortiges Verschwinden findet jedoch auch hier nach Zutreten einer Spur Salzsäure statt. Wasser lässt sie ganz unverändert.

Ein anderer Punkt betrifft die Krystallform. Sowohl in der Wärme wie in der Kälte bei allmählichem Verlauf findet die Abscheidung vorzugsweise in charakteristischer Nadelform statt, die der des milchsauren Kalks sehr ähnlich ist. Gewöhnlich sind die Nadeln zu kleineren Gruppen, Bündeln, Krusten oder Sphaerokrystallen verschiedener Grösse verbunden. Im Einzelnen schwankt die Länge — wennschon meist gering — zwischen sehr weiten Grenzen (14—50 $\mu$ im Mittel); auch Abweichungen von der Form kommen mehrfach vor, so dass bald die Enden (einzeln oder beide) abgestumpft sind, bald eine Erweiterung des Durchmessers zu flachen und selbst tafelartigen Gebilden führt. Unter gewissen Umständen — und diese bestimmen auch hier naturgemäss die Krystallform — scheidet sich die Substanz auch in Gestalt von Körnchen mit mehr oder weniger gut entwickelten Flächen ab. Derartige Fälle bilden aber im Ganzen die Ausnahme. Gegen polarisirtes Licht entspricht das Verhalten dem des Oxalats.

Nadelbündel, die im Aussehen mit den bekannten Raphiden übereinstimmen, findet man reichlich in den Pilzdecken, und die diesen anhaftenden, sowie am Boden der Culturgefässe erscheinenden kugeligen Gebilde ähneln den als Oxalat beschriebenen Sphaerokrystallen aus den Zellen gewisser Phanerogamen. Es scheint also unter gleichzeitiger Erwägung jener relativen Widerstandsfähigeit gegen Essigsäure immerhin ein berechtigter Zweifel erlaubt, ob derartige bei Phanerogamen aufgefundene Gebilde thatsächlich oxalsaurer Kalk sind. Der Entscheid hierüber ist naturgemäss durch genauere Untersuchung der speciellen Fälle unter Vergleich mit notorischem Citrat zu erbringen. So ganz leicht ist er immerhin nicht, da selbst bei sorgfältiger Handhabung mikrochemische Methoden mit Unsicherheiten behaftet sind, und eine allein unbedingt sichere Auskunft gebende makrochemische Untersuchung kaum durchführbar erscheint.

Einige Wahrscheinlichkeiten für unsere Ansicht lassen sich allerdings bereits auf anderem Wege gewinnen. Als Charakteristicum des

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



Oxalats sieht man die hervorragende Resistenz gegen Essigsäure an, und man pflegt meist dieses Moment für den Entscheid kritischer Fälle heranzuziehen[1]). Ohne Frage wird aber ein in der Zelle eingeschlossenes Krystallaggregat von Citrat lösenden Einflüssen gegenüber noch mehr widerstehen als ein freiliegendes, unmittelbar von grösseren Mengen jener Säure umspültes.

Weiterhin erscheint es auffallend, dass oxalsaurer Kalk, welcher innerhalb der Pflanze doch recht häufig Nadelbündel- oder Kugelform aufweisen soll, weder bei makro- noch mikrochemischen Reactionen in dieser Gestalt auftritt, da es sich eben hier stets nur um Körnchen, Doppelpyramiden („Oktaëder"), anderweitige compacte Formen oder Drusen handelt, und eigentliche Nadeln oder aus diesen zusammengesetzte Gebilde nie zur Anschauung kommen. Es hat der Versuch, die chemische Natur der Raphiden aufzuklären, übrigens bereits vor langer Zeit den durch exacte Arbeiten über das Oxalat vortheilhaft sich auszeichnenden Holzner[2]) beschäftigt.

Diese Thatsache ist jedenfalls so eigenartig, dass sie an sich schon zu einigen Bedenken berechtigt; es ist eben nicht recht einzusehen, weshalb die Verhältnisse in der Zelle die Krystallgestalt in gewissen Fällen so erheblich modificiren sollen wo sie solche in anderen Fällen notorisch unbeeinflusst lassen.

Dazu kommt noch ein Drittes. Citronensaure Salze und wohl auch die freie Säure sind in Zellen von Phanerogamen sehr verbreitet, und die Möglichkeit zur Formirung des Kalksalzes ist somit in ähnlicher Weise wie beim Oxalat gegeben. Wenn nun auch das zunächst in Lösung gehaltene Citrat weiteren Beeinflussungen durch den Stoffwechsel unterliegen kann und wohl nicht selten in Oxalat übergeht, so ist damit die nach Obigem stets mögliche gelegentliche Abscheidung doch nicht ausgeschlossen, und dann dürfen wir für dasselbe unbedingt auch die genannte Resistenz gegen lösende Einflüsse in Anspruch nehmen. Da man überall nach ihm noch nicht gesucht, nimmt die Thatsache seines Nichtauffindens keineswegs Wunder.

Die Mehrzahl der Litteratur-Angaben und insbesondere die bezüglichen Untersuchungen der Chemiker lassen nun allerdings im All-

---

1) Unter Umständen wird selbst der durch Chlorcalcium erzeugte Niederschlag, gleichgültig welcher Form, als Oxalat betrachtet, — als ob es eben nur dies eine unlösliche (durch Essigsäure schwer angreifbare und Gypsnadeln liefernde) Kalksalz gäbe. Thatsächlich kommen hier neben anderen organischen selbst anorganische Säuren (Phosphorsäure) in Betracht, deren Niederschläge auch durch genaueres mikrochemisches Studium nur verhältnissmässig selten mit Sicherheit zu identificiren sind. Darauf wies ich bereits früher hin („Fehlen des Oxalats in jungen Frühjahrsblättern" etc. in Landw. Versuchsst. 1892, p. 120 u. f.).

Aus einer derartigen vieldeutigen Reaction auf das Vorhandensein von Oxalsäure gezogene Folgerungen entbehren demnach der sicheren Grundlage.

2) Flora 1864, p. 556; 1866, p. 413.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at


gemeinen nicht entscheiden, in welcher Form die Säure im Pflanzensaft vorlag, doch sind thatsächlich einige wenige darunter, aus denen unmittelbar hervorgeht, dass der citronensaure Kalk als solcher in dem Untersuchungsmaterial präexistirte. Von diesen sei hier nur die Angabe SCHRADER's[1]) erwähnt, welcher aus concentrirtem Rübensaft reichliche Mengen von Citrat sich ausscheiden sah und dessen Identität durch Darstellung und Analyse der freien Säure nachwies. In vielen anderen Fällen, so auch beim Saft der von ROCHLEDER[2]) und WILLIGK[3]) untersuchten Krappwurzel, muss die Sache zweifelhaft bleiben. Auch aus HUSEMANN's und HILGER's „Pflanzenstoffen" (2. Aufl. Bd. I, 1882, p. 217) ist hierüber Genaueres nicht zu entnehmen, doch giebt BEILSTEIN[4]) das Vorkommen von Kalkcitrat in den Blättern des Tabak und im Milchsaft von *Lactuca* an.

Immerhin dürfen diese Erwägungen eine genauere Untersuchung genannter Krystalle, an der Mangel geeigneten Materials mich selbst bisher verhindert, nahelegen. Unstreitig ist Kalkoxalat sehr verbreitet, aber zweifelhaft bleibt noch immerhin, ob alle beschriebenen Bildungen thatsächlich hierher zu rechnen sind[5]), und jedenfalls sind hierauf bezügliche Ermittelungen dankenswerther als unkritische Zusammenstellungen der zahlreichen, das Oxalat betreffenden alten und neueren Litteraturangaben. Beiläufig sei auch des „Krystallsandes" und der „Körnchenschläuche" der Kartoffel, deren Inhalt zu einer gewissen Zeit wieder in Lösung gehen soll (cf. auch Raphiden bei *Orchis*) gedacht. In vielen Fällen ist ein sicherer Nachweis der chemischen Natur dieser Gebilde unstreitig nur mühsam und schwierig oder auch überall nicht zu führen.

Umstehend seien einige Krystallformen und Aggregate notorischen Kalkcitrats wiedergegeben.

Wie seinerzeit die Ermittelungen über die Oxalsäure, so gaben neuerdings auch die beim Studium der Citronensäure-Gährung erhaltenen Resultate Veranlassung zu einer Discussion des Verhältnisses dieses Vorganges zur Athmung, welches hier noch in kurzen Zügen

---

1) Annal. d. Chem. B. 121, 1862, p. 370.

2) Sitzungsber. d. Wiener Akademie VI, April 1851, p. 433.

3) Ann. d. Chem. B. 81, 1852, p. 343.

4) Handbuch d. Organ. Chemie. 2. Aufl., Bd. I, p. 699.

Gerade dies nachgewiesene Vorkommen im Tabaksblatt erscheint mir bemerkenswerth. Charakteristische Oxalatkrystalle finden sich in demselben bekanntlich sehr selten und vereinzelt, vielmehr zeigen die reichlichen Abscheidungen eines organischen Kalksalzes meist die Form winziger, vorzugsweise in besonderen Zellen angehäufter Körnchen, und es erscheint mir denn doch der Nachweis, dass hier thatsächlich Oxalat vorliegt, noch nicht erbracht.

5) Für sehr zweifelhaft erachte ich das insbesondere für die mehrfach abgebildeten Sphaerokrystalle, die eben so gut wie ganz mit den für citronensauren Kalk charakteristischen Formen übereinstimmen. Vergl. auch die Abbildungen Fig. 3 und 6; desgl. die Figuren der Tafel in der Eingangs genannten Arbeit.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



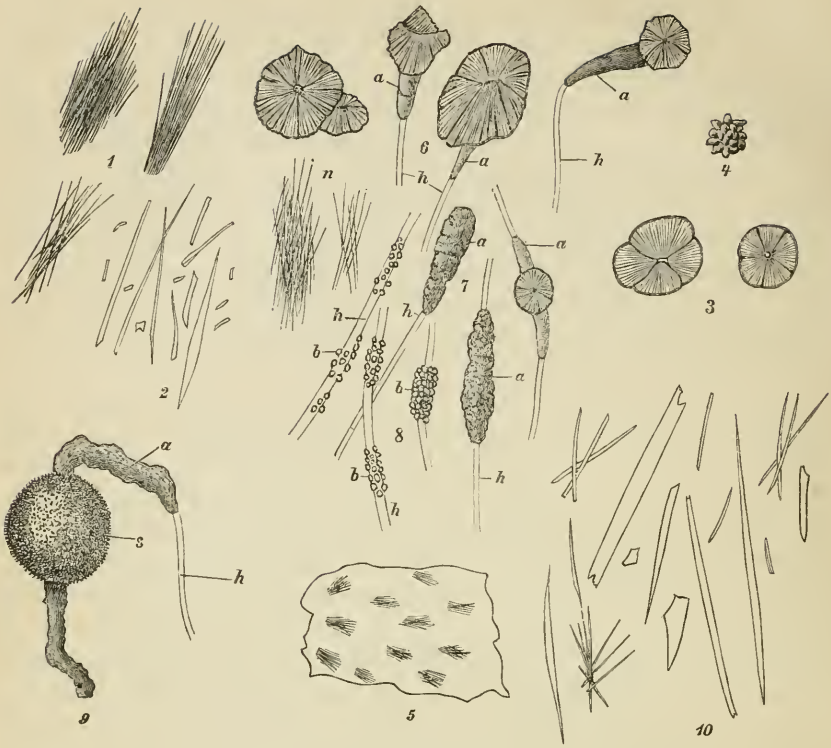


Fig. 1. Nadelbündel von citronensaurem Kalk aus einer Cultur des *Citromyces Pfefferianus* nov. gen. et spec. auf Zuckerlösung mit Kreidezusatz. Der gesammte Bodensatz besteht aus derartigen Gebilden. Vergr. 800. In starker Essigsäure liegend gezeichnet.

„ 2. Einzelne Nadeln und Bruchstücke, desgl. in Essigsäure liegend.

„ 3. Sphaerokrystalle von Ca-Citrat aus Kreide und 10 procentiger Citronensäure unter Deckglas gebildet und in gleicher Weise auch in Pilzculturen auftretend. Vergr. 800 (opt. Durchschn.).

„ 4. Drusenartiges Gebilde von Ca-Citrat neben Fig. 3 entstanden.

„ 5. Stück einer Pilzdecke mit zahlreichen Nadelbündeln von citronensaurem Kalk, schwach vergrössert.

„ 6. Sphaerokrystalle von Citrat, Pilzhyphen (*h*) anhängend, aus einer Cultur auf Zuckerlösung mit Kreidezusatz (opt. Durchschn.), neben ihnen Nadelbündel (*n*) und körnig-krustige Umscheidung der Hyphen.

„ 7. Pilzhyphen (*h*) mit krustiger Hülle (*a*) von Citrat aus der gleichen Cultur wie 6.

„ 8. Unregelmässige körnige Gebilde (*b*) von Citrat, den Hyphen anhängend, wie auch folgende aus der gleichen Cultur.

„ 9. Eine Pilzhyphe mit körniger compacter Hülle und aus Nadeln zusammengesetzter Kugel (*s*) von Citrat (Aussenansicht).

„ 10. Stärker vergrösserte Nadeln von Kalkcitrat.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at


berührt werden mag. Thatsächlich werden wir uns ja zwecks Erlangung eines näheren Einblicks an derartige einfache Organismen mit relativ durchsichtiger Sachlage zu halten haben, und jenen nicht aus Kohlensäurebestimmungen mit grünen Pflanzentheilen zu gewinnen versuchen.

Wie von WARBURG[1]) bereits für die sogenannten Fettpflanzen eingehender dargelegt wurde, besteht ein sehr enges Verhältniss zwischen deren Säure und dem inspirirten Sauerstoff einerseits, sowie zu der ausgeschiedenen Kohlensäure andererseits. Es führt die Entsäuerung zur Kohlensäure-Entbindung, während die unter Sauerstoffverzehr verlaufende Ansäuerung die Gasproduction herabsetzt, so dass der Genannte die Säuren gleichsam als Zwischenproducte des Athmungsprocesses ansieht. Gleichzeitig nimmt derselbe als wahrscheinlich an, dass ihr Wiederverschwinden in bestimmten Fällen auf eine directe Oxydation zurückzuführen ist. Eine Erörterung dieser Fragen wurde übrigens bekanntlich auch bereits von DE VRIES, G. KRAUS u. A. angebahnt.

Gegenüber dieser durch ganz bestimmte Momente gestützten Annahme bedarf somit jene physiologische Hypothese, welche die Gesammtmenge der Athmungskohlensäure aus den Molekülen der zerfallenden organisirten Substanz (Eiweissmolekülen) herleitet, einstweilen und jedenfalls für die genannten Fälle einer etwas genaueren Prüfung, denn nur ungern wird man sich bei solch relativ einfacher Sachlage zur überdies nicht leicht zu begründenden Annahme weiterer Complicationen verstehen. Wennschon sich auch PFEFFER[2]) auf Grund gewisser Ueberlegungen im Ganzen für diese ausspricht, so wird erstere Möglichkeit doch keineswegs von demselben als undiscutirbar zurückgewiesen, und es erscheint mir dies Moment, dem gegenüber die einfache Aufstellung von Hypothesen wenig in's Gewicht fällt, denn doch nicht ohne Bedeutung. Unstreitig liegen die Verhältnisse derart, dass es fraglich ist, ob je der sichere Entscheid für das eine oder andere möglich ist, da eben der in die Kette der Vorgänge selbst nicht eindringenden Beobachtung nur Anfangs- und Endglied zugänglich sind, so dass als constatirbar nur das Verschwinden der organischen Säure und das Auftreten der Kohlensäure dasteht. Es scheint denn aber doch Manches auf die Möglichkeit einer directeren Verknüpfung hinzuweisen. Wennschon nun Aehnliches für alle Säure abspaltenden Pflanzen sich ergiebt, so ist doch damit nicht gesagt, dass die Gesammtmenge der Kohlensäure einer Weiterzersetzung (Oxydation oder Zerspaltung) organischer Säuren entstammen muss, vielmehr würde hierfür wohl eine ganze Reihe theilweise sehr verwickelter Processe und unter Anderem auch ein Eiweisszerfall in Betracht zu ziehen sein.

---

1) „Ueber die Bedeutung der organischen Säuren für den Lebensprocess der Pflanzen (spec. der sogen. Fettpflanzen)". Tübinger Untersuchungen 1886, p. 53—150.

2) Oxydationsvorgänge, p. 493 u. f.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at


Der genaue Verfolg der Citronensäure- und Oxalsäure-Bildung legt es weiterhin nahe, ob denn die Relation dieser Säuren zu dem verarbeiteten Kohlenhydrat nicht thatsächlich eine etwas directere ist, so dass wenigstens die Annahme unbekannter stickstoffhaltiger Verbindungen als Mittelglieder entbehrlich wird, und wir im Ganzen nur eine mehr oder weniger complicirte, unter Sauerstoffverzehr und ohne chemische Mitwirkung des Plasmas sich abspielende Reaction vor uns haben. Auch das ist freilich ein Punkt, für den einstweilen die schon angedeutete Reserve noch empfehlenswerth ist, für dessen Entscheid in anderer Richtung jedoch auch anderweitige Momente, als eben der Hinweis auf die innerhalb der lebenden Zellen bestehenden complicirten Verhältnisse, kaum vorliegen. Ob wir die hiermit aufgestellte Schranke nun unter allen Umständen als eine vollberechtigte anerkennen, hängt wohl zum guten Theile von dem subjectiven Ermessen ab, da aber die innerhalb der Zelle sich abspielenden Vorgänge ihrer Natur nach chemische sind, so hat der Versuch einer unbefangenen Deutung gemäss der über den Verlauf chemischer Processe gesammelten Erfahrungen unstreitig einige Berechtigung, und in gewissen Fällen wird diese fruchtbarer sein, als der nicht unbefangene Hinweis auf doch immerhin noch mehr oder weniger dunkle Hypothesen, sofern diesen eine sachgemässe Erwägung oder genauere Motivirung nicht zu Theil wird. Zur Zeit liegen wenigstens keinerlei bestimmte Gründe dafür vor, die Entstehung freier organischer Säuren auf Spaltungsprocesse eiweissartiger Verbindungen zurückzuführen, denn einmal ergeben diese bei ihrem künstlich herbeigeführten Zerfall — sofern wir solchen als massgebend ansehen — stets andersartige Substanzen, und fernerhin müsste bei der überall noch näher zu erklärenden thatsächlichen Abspaltung einer freien Säure zur Herstellung des status quo ante im Molekül doch Regeneration durch eine solche stattfinden, so dass diese somit zuvor wieder zu formiren wäre; Kohlenhydrat-Gruppen, die hierzu Veranlassung geben könnten, haben wir aber nach heutigem im Eiweissmolekül nicht anzunehmen. Es wären bei der Discussion dieser Verhältnisse aber so mancherlei Complicationen und Schwierigkeiten zu erörtern, dass zumal kurze Bemerkungen eine Erschöpfung nicht geben können, und ich mich einfach mit dem Hinweise auf zwei bestimmte Punkte begnüge.

Es ist bekanntlich eine nicht allgemein getheilte Auffassung, dass Stoffzertrümmerungen nur in den Molekülen der lebenden Substanz verlaufen — für manche Fälle nehmen wir vielmehr unmittelbar das Gegentheil an —, und so spricht sich beispielsweise auch FLÜGGE[1]) dahin aus, dass ein erheblicher Antheil des umgesetzten organischen Materials nicht den Weg über organisirte Elemente nimmt, sondern in Berührung mit

1) Fermente und Mikroparasiten. Leipzig 1883, p. 191.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at


dem Plasma zerfällt, wie diese Möglichkeit ja auch von anderen Seiten hervorgehoben wurde. Auch im Plasma fein vertheilt wird dasselbe naturgemäss in den Stoffwechsel gezogen, und letzteres ist nach den Darlegungen PFEFFER's[1]) ja überall die Vorbedingung für die Möglichkeit des Eingriffes molecularen Sauerstoffes.

Weiterhin bliebe es dahingestellt, wie wir bei anderer Auffassung u. a. die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak — eines analogen Vorganges — uns verständlich machen, und es sei endlich auf die zahlreichen Synthesen (so z. B. Zuckerbildung im grünen Blatt), deren Zustandekommen wir doch wohl vorzugsweise auf verwickelte chemische Processe innerhalb des Plasmas (zwischen den Molekülen) zurückführen, verwiesen, denn diese legen — soweit sie mit Reductionen verbunden sind — von vornherein schon den gleichzeitigen Verlauf von Oxydationen am selben Orte nahe[2]). Dass beispielsweise die Kohlensäure in der grünen belichteten Zelle zunächst Bestandtheil plasmatischer Moleküle wird, dass die von Pilzen assimilirte Essigsäure, Weinsäure, Glycerin, Fett etc. unverändert zunächst in solche eintreten, ist theilweise unwahrscheinlich, theilweise direct widerlegt, und es bleibt uns auch hier nur die Annahme einer zuvorigen, erst weiterhin zu Baustoffen führenden irgend wie verlaufenden Umformung, als Product von Wechselwirkungen complicirter Art. Wo wir aber derartiges allgemeiner für den Umsatz von Kohlenstoff-Verbindungen annehmen — und es handelt sich in der pflanzlichen Zelle um einen continuirlichen Kreislauf des Kohlenstoffes, einem Lösen und Wiederbinden seiner Valenzen — liegt kaum ein triftiger Grund vor, die Phasen des absteigenden Stoffwechsels, so sehr uns im Uebrigen ein näherer Einblick auch noch fehlt, einzig in die Moleküle des Plasmas zu verlegen, da eben weiterhin von vornherein eine Reihe der innerhalb der Zelle sich abspielenden chemischen Processe schon das Endproduct der regressiven Stoffmetamorphose (in der Form von Kohlensäure) ergeben kann. Eine anderweitige, dieses letztere nur als Zerfallsproduct von Eiweissstoffen erwägende Hypothese trägt somit in sich bereits eine geringe Wahrscheinlichkeit. Es ist das auch wohl die Anschauung, wie sie allgemeiner und auch von solcher Seite, die den Thatsachen eine sachgemässe Erwägung zukommen liess, getheilt wird[3]).

Wende ich mich noch kurz zu einem concreten Fall.

Eine ergiebige Citronensäure-Bildung ist an den gleichen, unter Sauerstoffverzehr verlaufenden Zuckerumsatz gebunden, und augenscheinlich ist die chemische Constitution seines Moleküls für den

1) Beiträge zur Kenntniss der Oxydationsvorgänge. Leipzig 1889, p. 493.

2) Vergl z. B. die Lichtentsäuerung bei den Fettpflanzen (WARBURG l. c.).

3) Vergl. u. a. PFEFFER, Pflanzenphysiologie I. p. 369. FRANK, Lehrb. d. Botanik 1892, Bd. I. p. 501.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at


Process wesentlich bestimmend, so dass die Annahme einer engeren Beziehung beider recht nahe liegt. Trotzdem schliesst aber die Constitution der Säure die Wahrscheinlichkeit einer glatten Oxydation aus, und offenbar ist der Vorgang etwas verwickelterer Art, ohne dass solches aber gerade dazu berechtigt, unter Verzicht auf eine naheliegende und sinngemässe Erklärung, nun kurzerhand auf die Eiweissmoleküle zurückzugreifen[1]).

Je nach den gewählten Bedingungen treten nun weiterhin zwei Fälle ein. Einmal wird die Gesammtmenge der Säure wieder zerstört, ein anderes Mal bleibt sie erhalten, und in beiden Fällen wird das Wachsthum dadurch nicht nachweislich beeinflusst. Das erste Mal werden z. B. 40 *g* Zucker vom Pilze glatt verbraucht, das zweite Mal bleiben 20 *g* Citronensäure als Rest. Daraus ergiebt sich auch ohne weitere Rechnung unmittelbar, dass der Kohlenstoff dieser Säurequantität im ersten Falle — als belanglos für Stoffbildungsvorgänge — so gut wie ganz im Athmungsstoffwechsel zertrümmert wurde, und somit an jener Kohlensäureentbindung sehr wesentlich betheiligt war. Wollen wir nun wiederum — im Uebrigen ja immerhin vorstellbare — complicirte Beziehungen zwischen Citronensäure und Kohlensäure aufsuchen, so ist dem ja an sich nichts entgegenzuhalten, aber berechtigte Anhaltspunkte sehe ich einstweilen kaum, und wenn wir gleichzeitig die für die Oxalsäure gesammelten Erfahrungen heranziehen, so liegt wohl im Ganzen nichts näher als eine directe Verknüpfung, wie sie für letztere übrigens auch bereits von Pfeffer[2]) als muthmasslich zutreffend angesehen wurde.

Die übliche Auffassung des Athmungsvorganges ist ja auch nicht gerade die, dass die Kohlensäure nun nothwendig aus Eiweissmolekülen entstammt, sondern allgemeiner aus dem Zerfall spaltbarer unter Sauerstoffverzehr gebildeter Producte resultirt; derartige haben wir u. a. aber auch stets da vor uns, wo es z. B. zum intermediären Auftreten sauerstoffreicher Säuren kommt. Das ist im Uebrigen die gleiche Anschauung, wie ich sie bei Gelegenheit der Oxalsäure-Discussion bereits näher ausführte, und welche auch mit bekannten Thatsachen nicht in Widerspruch steht. —

Der nähere Verfolg der Citronensäure producirenden Schimmelpilze gab naturgemäss Veranlassung zu einem genaueren Vergleich derartiger Species, und beiläufig sei hier darauf hingewiesen, dass in nicht wenigen Fällen, wo man Decken des „*Penicillium glaucum*“ vor sich zu

---

1) Vielmehr wäre eine von Zerspaltungen und secundären Reactionen begleitete Sauerstoff-Uebertragung zu erwägen, wie solche auch von Pfeffer als discussionsfähig bezeichnet wurde („Oxydationsvorgänge“ p. 491).

2) S. B. d. Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. Math.-phys. Classe 1891 p. 26.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



haben glaubt, eine oft schon mikroskopisch leicht erweisbare Täuschung besteht. Eine ganze Reihe anderer grüner Arten ist makroskopisch nicht von dieser zu unterscheiden, und in zahlreichen Versuchen habe ich reine Vegetationen des genannten Pilzes verhältnissmässig selten vorgefunden. Dieser Punkt wurde dann weiterhin für mich Anstoss zu einem genaueren Studium zunächst der verschiedenen grünen Schimmelarten und in oben genannter Arbeit versuche ich in engerem Anschluss an die bereits vorliegende Litteratur gleichzeitig den ersten Beitrag zu einer vergleichenden Bearbeitung derselben zu geben. Es ist bekannt, und ein Einblick in die bezüglichen systematischen Werke lehrt dies unmittelbar, dass unsere Bekanntschaft mit den bisher beschriebenen, zum Theil zweifelhaften Species — mit sehr wenigen Ausnahmen — eine verhältnissmässig unvollkommene ist, obschon gerade diese allgemein verbreiteten Schimmelformen ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen und ihnen dieses, von einem allgemeineren Gesichtspunkte betrachtet, in gleicher Weise wie den gewöhnlichsten Phanerogamen zukommt. Wir befinden uns freilich zur Zeit in der unerfreulichen Lage, dass selbst dem Versuch der „Bestimmung" einer ganz gemeinen *Penicillium*- oder *Aspergillus*-Art — wie sie doch oft wünschenswerth und bei Benutzung für physiologische Zwecke überall nicht zu vermeiden — Mangels eines allgemeiner zugänglichen[1]) vollständigen systematischen Werkes sich meist erhebliche Weitläufigkeiten entgegenstellen.

Hannover, Mai 1893.
Chemisch-Technisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

---

1) SACCARDO's „Sylloge" ist nur im Besitz relativ weniger Universitäts- resp. Instituts-Bibliotheken (Berlin; fehlt dagegen in Göttingen, Strassburg, München u. a.). WINTER's „Pilze" in RABENHORST's „Kryptogamenflora", 2. Aufl., ermangeln u. a. noch der „Fungi imperfecti", so dass bisher die Gattung *Penicillium* nur mit einer Art vertreten ist. In der COHN'schen „Kryptogamenflora Schlesiens", Pilze von SCHRÖTER, fehlen die Ascomyceten gleichfalls noch. LEUNIS-FRANK „Synopsis" beschränkt sich auf die bekannteren deutschen Arten. Die zahlreichen kleineren Werke lassen in der Behandlung mikroskopischer Formen erklärlicherweise eine noch weitergehende Reduction eintreten.

# 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): Wehmer Carl Friedrich Wilhelm

Artikel/Article: Zur Charakteristik des citronensauren Kalkes und einige Bemerkungen über die Stellung der Citronensäure im Stoffwechsel. 333-343