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



gekennzeichneten und im wesentlichen auf die Zufuhr organischer Substanz aus den anderen Zweigen angewiesenen Hexenbesen verschiedener Holzgewächse die für die betreffende Art charakteristische Festigkeit der Ruhe vermissen lassen; sie sind leicht zum Austreiben zu bringen.[1])

---

## 60. Sven Odén: Zur Frage der Azidität der Zellmembranen.

(Eingegangen am 22. Oktober 1916.)

In bezug auf die Frage nach der Ursache jener bekannten sauren Reaktion, welche Zellmembranen z. B. gegenüber Jodkalium und Kaliumjodat sowie auf bestimmte Farbenreagenzien, wie Methylenblau, Safranin u. a., aufweisen, sind die Meinungen recht verschieden gewesen. Werden Gewebeschnitte mit Kupferoxydammoniak behandelt und dadurch die Zellulose aufgelöst, so bleibt nach dem Waschen mit Wasser ein Gerüst zurück, welches nicht die bekannte Chlorzinkjodreaktion auf Zellulose gibt, dagegen in Alkali löslich ist und als Pektinsäure bezeichnet wurde.

Während die ältere Forschung hier die Existenz bestimmter Säuren, Pektinsäuren, annahm, welche besonders in den Mittellamellen reichhaltig vorhanden sein sollten, hat man in der letzten Zeit die Säurenatur dieser Stoffe bestritten und an diese Phänomene eine rein kolloidchemische Betrachtungsweise angelegt.

Angeregt durch die Untersuchungen von A. BAUMANN und E. GULLYS[2]) hat A. WIELER[3]) vor einigen Jahren etliche Versuche über die Azidität der Zellmembranen ausgeführt, welche in diesen Berichten veröffentlicht wurden. Nach den Ansichten dieses Forschers sind alle Pflanzensubstanzen, wenigstens soweit sie aus Zellhäuten bestehen, wesentlich nur durch ihre kolloide Natur charakterisiert. Als solche kommt ihnen die Fähigkeit zu, Salzlösungen zu zerlegen,

---

1) Vgl. hierzu meine Ausführungen in meiner oben zitierten Arbeit S. 436 ff.

2) Mitt. d. k. bayr. Moorkulturanstalt 3, 4, 5 (1909—1913).

3) Bd. 30, 394—406 (1912).

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



indem sie die Basen adsorbieren, wodurch Säuren frei werden. Die ältere Ansicht, welche die Gegenwart von Säuren in der Pflanzensubstanz voraussetzte, sei unrichtig, und diese Stoffe seien an und für sich gar nicht sauer.

Es wurden dann verschiedene Pflanzenteile auf ihr Verhalten gegen Salzlösungen geprüft und dabei gefunden, daß z. B. Kalziumazetatlösungen nach Behandlung damit sauer reagierten. Anstatt Versuche anzustellen, ob hierfür nicht wirkliche, organische schwerlösliche Säuren verantwortlich sind, behauptet WIELER einfach: „Daß diese Reaktion etwa von der Gegenwart von organischen Säuren herrührte, war unwahrscheinlich, befanden sich doch unter dem untersuchten Material Blätter und Nadeln, die im abgestorbenen Zustande den Winter über auf der Erde zugebracht hatten, so daß durch das Regenwasser wohl alle leicht löslichen Stoffe ausgewaschen sein durften".

Dieser Schluß ist gänzlich unberechtigt, denn er setzt voraus, daß alle organischen Säuren löslich sind. Ganz abgesehen davon fand ja WIELER tatsächlich, daß nach Extraktion mit Wasser stets eine geringere Azidität vorhanden war, was ja mit seiner Adsorptionstheorie nicht in Einklang steht.

Von einer Kritik dieser Arbeiten im einzelnen sehe ich hier ab. Zur Klarlegung des Problems möchte ich von vornherein nur folgendes bemerken.

Die kolloide Natur ist ein Zustand, in dem ganz verschiedene Körper, sowohl Säuren, Basen, Salze als auch Elemente und indifferente organische Verbindungen, auftreten können. Der kolloide Charakter der Zellhaut schließt daher gar nicht, wie WIELER meint, aus, daß dieselbe auch Säurenatur haben kann.

Ferner hängt die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von der Löslichkeit und dem Dissoziationsgrad ab und WIELERs Schluß, daß, weil in den Extrakten keine elektrische Leitfähigkeit vorhanden war, „es sich also bei diesen sauren Stoffen nicht um Säuren handele, sondern um colloidale Substanzen", ist schwer zu verstehen. Kolloide Kieselsäure leitet den Strom sehr unbedeutend und dürfte dennoch eine Säure sein!

Sehen wir von diesen prinzipiellen Fehlauffassungen ab, so sollte nach WIELER der wesentlichste Punkt betreffs Aziditätsreaktion der Zellmembranen der sein, daß die Kolloide infolge Adsorption die Salze zerlegen, indem sie die Base stärker als die Säure adsorbieren und dadurch Säure in Freiheit setzen.

Es ist vielleicht nützlich zu sehen, wie es sich bei den übrigen Kolloiden mit diesen „Adsorptionszersetzungen" verhält.

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



Es wäre zuerst daran zu erinnern, daß nach den Untersuchungen von BR. TACKE und H. SCHÜCHTING[1]) durch neutrale organische Kolloide, wie Stärke, Zellulose, Gelatine, keine nennenswerten Mengen Essigsäure oder Mineralsäuren aus den Alkali- oder Erdalkalisalzen dieser Säuren in Freiheit gesetzt werden. Wenn wir die anorganischen Kolloide betrachten, liegen dagegen mehrere Angaben einer Adsorptionszersetzung vor.

So fanden FR. WEPPEN[2]), ESPRIT[3]) u. a., daß mit Chlorwasserstoff ausgewaschene Tierkohle die Base adsorbiert und Säure in Freiheit setzt; R. WARRINGTON[4]), daß ausgefälltes Eisenoxyd und Aluminiumoxyd Säure adsorbieren. Aehnliches bemerkte D. TOMMASI[5]), welcher fand, daß blaues, aus Kupfersalzlösungen durch Alkali ausgefälltes Kupferoxyd aus Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumbromid u. a. die Säure adsorbiert.

Das durch Zersetzung von Manganisulfat durch Wasser nach E. FRÉMY[6]) dargestellte Mangansuperoxyd (wobei Schwefelsäure entsteht) adsorbiert dagegen nach J. M. VAN BEMMELEN[7]) aus Alkalisalzlösungen die Base.

Ein ins Auge fallender Zug aller dieser Untersuchungen ist, daß dasjenige Adsorbens, welches die Base adsorbieren und Säure in Freiheit setzen sollte, aus sauren Lösungen dargestellt oder mit Säure ausgewaschen ist, während dasjenige, welches Säure adsorbiert und die Base in Freiheit setzen sollte, vorher mit irgendeiner alkalischen Flüssigkeit behandelt war.

Es ist dies wohl kaum ein Zufall. In Anbetracht des exponentialen Charakters des Adsorptionsverlaufs, wobei bei weitgehender Verdünnung des zu adsorbierenden Stoffes die Adsorptionswirkung relativ größer wird, und ferner bei Berücksichtigung des Umstandes, daß es außerordentlich schwer ist, amorphe Fällungen und Kolloide im allgemeinen von adsorbierten Verunreinigungen nur durch Auswaschen zu befreien, liegt es sehr nahe, zu vermuten, daß die in Freiheit gesetzte Säure bzw. Base in Wirklichkeit der

---

1) Landw. Jahrb. 41, 717 (1911).

2) Liebigs Annalen d. Chem. und Pharm. 55, 241—245 (1845), 59, 354—358 (1846).

3) Journ. f. prakt. Chemie 48, 424—435 (1849).

4) Journ. f. prakt. Chemie 104, 316—318 (1868).

5) Compt. rend. 92, 453—455 (1881).

6) Compt. rend. 82, 475—476, 1231 (1876).

7) Landw. Versuchsstat. 35, 69 (1888). Siehe auch „Die Adsorption" (Dresden 1910), S. 93 u. f.

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



noch zurückbleibende adsorbierte Rest ist, welcher durch Zufügung eines zweiten adsorbierbaren Stoffes verdrängt wird[1]).

Wäre diese Auffassung richtig, so sollten demnach die Adsorptionszersetzungen in den meisten Fällen nur als Adsorptionsverdrängungen aufzufassen sein, wobei erst nach Zusatz eines zweiten Stoffes die letzten Spuren des ersteren Stoffes (Säure oder Base, von der Darstellung herrührend oder durch chemische Prozesse in der Pflanze gebildet) weggewaschen werden und daher der zugesetzten Salzlösung eine saure oder basische Reaktion verleihen.

Der folgende Versuch scheint dies zu bestätigen: wäscht man Tierkohle, welche vorher mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure extrahiert, dann einigemal dekantiert worden ist, mit reinem Wasser auf dem Filter aus, bis das Waschwasser auf Zusatz von Silbernitrat keine Chlorionen-Reaktion mehr gibt — was nach zirka 25 Auswaschungen mit je 100 ccm Wasser eintraf —, so sollte man vermuten, daß nur unbedeutende Mengen haften geblieben sind. Wäscht man nun mit völlig neutralem und chlorfreiem Natriumsulfat, so reagiert das Waschwasser schwach sauer. Aber gleichzeitig treten nun reichlich Chlorionen auf, welche mit Silbernitrat deutliche Trübung geben. Die saure Reaktion ist daher nicht der Zersetzung des Natriumsulfats zuzuschreiben, sondern rührt von durch Verdrängung ausgewaschener Chlorwasserstoffsäure her.

Es soll jedoch mit dem Gesagten nur die Existenz von Adsorptionszersetzungen in Abrede gestellt und darauf hingewiesen werden, daß sich aus den bis jetzt vorliegenden Fällen keine sicheren Schlüsse ziehen lassen. Bis daher einwandfreie und quantitative Untersuchungen auf diesem Gebiete vorliegen, dürfte der größte Teil der beobachteten sog. Adsorptionszersetzungen auf ungenügende Entfernung der vorhandenen Verunreinigungen zurückzuführen sein. Daß es der künftigen Forschung gelingen wird, solche einwandfrei darzulegen, ist ja möglich, meiner Meinung nach aber sind diese, wenn überhaupt nachweisbar, in quantitativer Hinsicht von einer noch kleineren Größenordnung als diejenigen Zersetzungen, welche jetzt als Adsorptionszersetzungen gedeutet werden.

Einem ganz anderen Typus von Reaktionen begegnen wir bei solchen Stoffen, welche, wie z. B. Eisenchlorid, in wässeriger Lösung schon durch Hydrolyse teilweise zersetzt sind. Die Zerlegung in Chlorwasserstoffsäure und kolloides Eisenoxyd ist ja schon durch das Wasser bewerkstelligt, und wenn wir diese Lösung mit einem Adsorbens zusammenbringen, wird der eine der vorhandenen Stoffe,

1) Vgl. G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 689—737 (1910).

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



das kolloide Eisenoxyd, seines kolloiden Charakters wegen viel stärker adsorbiert als die Chlorwasserstoffsäure. Aber die Zersetzung ist hier nicht einer Kolloidwirkung zuzuschreiben, sondern kommt infolge hydrolytischer Zersetzung durch das Wasser zustande.

Wenn wir nun die speziellen Verhältnisse hier berücksichtigen, so ist ja bekannt, daß im pflanzlichen Organismus eine Menge verschiedener organischer Säuren, wie Ameisensäure, Propionsäure, Zitronensäure u. a., entstehen, und bei der Zersetzung pflanzlicher Stoffe unter Mitwirkung von Pilzen und Bakterien entstehen ebenfalls Säuren, wie Oxalsäure, Äpfelsäure, Milchsäure[1]), weshalb es sehr wahrscheinlich ist, daß sich solche auch sowohl in lebendem Pflanzengewebe wie in Streu vorfinden.

Es ist klar, daß sich solche Säuren besonders stark an den kolloiden Stoffen adsorbieren müssen, und es dürfte außerordentlich schwer sein, diese durch einfache Auswaschung zu entfernen.

Sind nun außer diesen adsorbierten löslichen Säuren auch andere schwerlösliche Säuren vorhanden, welche mit den Kationen der Salzlösung reagieren können, was wohl beim Verwenden von Kalziumacetat nicht ausgeschlossen ist, so wird die Lösung natürlich noch mehr sauer reagieren.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen wollen wir auf die Frage nach der sauren oder nicht sauren Natur der Membranbestandteile ein wenig näher eingehen.

Denn durch das oben Angeführte ist natürlich nur auf die geringe Haltbarkeit der rein kolloidchemischen Theorie hingewiesen, dagegen die Säurenatur gewisser in Pflanzen vorkommenden Stoffe gar nicht erwiesen.

Hier soll von dem Vorhandensein leicht löslicher Säuren abgesehen werden, da solche ja schon von verschiedenen Forschern nachgewiesen wurden. Auch die Ergebnisse WIELER's, daß seine wässerigen Extrakte deutlich saure Reaktion zeigten, sprechen dafür.

Die Frage jedoch, ob wir die Pflanzen mit dem Vorhandensein schwerlöslicher Säuren, welche teilweise durch Kalk neutralisiert sind, zu rechnen haben, ist insofern von Bedeutung, als, wenn diese Frage bejaht wird, dieselben einen ganz bestimmten Einfluß auf die Azidität bzw. Alkalität der mit diesen in Berührung kommenden pflanzlichen Säfte ausüben müssen.

Zur experimentellen Beleuchtung dieses Problems habe ich es vorgezogen, anfangs diese Stoffe n i c h t zu isolieren, da bei

1) ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden 2, S. 24. f.; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon I, 2, S. 912 f; LÖHNIS, Handbuch der landwirtschaftl. Bakteriologie (Berlin 1910), S. 527 f., 543 f.

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



den hierzu erforderlichen chemischen Eingriffen, Extraktion der Zellulose, Kochen mit Lauge usw., stets der Einwand erhoben werden kann, daß die Säuren erst durch diese Behandlung entstehen. Da aber anderseits das natürliche Pflanzenmaterial zur besseren Handlichkeit bei messenden Untersuchungen in irgendeine Form gebracht werden mußte, bin ich auf den Gedanken gekommen, dasselbe durch fortgesetzte Zerkleinerungen direkt in wässerige Suspension überzuführen und die Eigenschaften dieser Suspensionen zu studieren, um vielleicht hieraus gewisse Schlüsse auf das Ursprungsmaterial ziehen zu können.

Da sich die spätere Untersuchungsmethode der Leitfähigkeitsmessungen bedient, war es, um nicht durch eventuell vorhandene lösliche Stoffe, welche Elektrolyte sind, irregeführt zu werden, notwendig, das Material erst durch Auswaschung von diesen Stoffen zu befreien.

Zu diesem Zweck wurde das erst ziemlich grob zerkleinerte Pflanzenmaterial auf einem gehärteten Filter mit warmem (ca. 50 °igem), gewöhnlich destilliertem Wasser ausgewaschen, sodann in einen großen Achatmörser gespült und mit Leitfähigkeitswasser sorgfältig verrieben. Hierbei wurden ab und zu die kleinsten Teilchen abdekantiert und der gröbere Bodensatz aufs neue mit Wasser verrieben.

Anfangs benutzte ich für diese Zerkleinerungen Quarzsand oder Schmirgel als Reibmittel. Es stellte sich jedoch dabei heraus, daß dieses sehr schwer aus dem Material zu entfernen war, weshalb ich später ohne irgendwelche Zusätze die Zerkleinerung ausführte. Nach mehrstündiger Behandlung ist das Material im allgemeinen so fein, daß man es ohne weiteres in Wasser leicht suspendieren kann. Diese Suspension wird trotz der Auswaschung des Materials im allgemeinen noch eine nicht unbedeutende elektrische Leitfähigkeit aufweisen, ein Zeichen des Vorhandenseins von Elektrolyten. Um diese zu entfernen, könnte man an Dialyse der Suspension denken, aber ich habe es vorteilhafter gefunden, das Material durch intensive Zentrifugierung zu reinigen. Die Teilchen sind im allgemeinen größer als 5 $\mu$ im Durchschnitt, und wenn man mit einer elektromotorisch betriebenen Zentrifuge von ca. 3000 Drehungen pro Minute (bei einem Radius von 20 cm) arbeitet, gelingt es ohne besondere Schwierigkeiten, die Hauptmasse des Materials am Boden der Zentrifugenröhre zu sammeln. Wird nun der Bodensatz allmählich unter tropfenweisem Zusatz von Leitfähigkeitswasser verrieben, bekommt man wieder eine Suspension, welche aufs neue zentrifugiert wird usw.

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



Auf diese Weise kann man Suspensionen pflanzlicher Gewebeteile mit einer Leitfähigkeit von $K = 1-2 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm leicht erhalten.

Die auf eben beschriebene Weise dargestellten Suspensionen enthalten, mit Ausnahme sämtlicher leichtlöslicher Körper, die im Ausgangsmaterial vorhandenen Stoffe in feiner Zerteilung. Wenn darunter irgendwelche Säuren vorhanden sind, so läßt sich dies nicht ohne weiteres durch die bekannten Reaktionen nachweisen, denn diese hängen ja von dem Vorhandensein bestimmter Mengen abgespaltener Wasserstoffionen ab, und da sämtliche Körper schwer löslich sind, können diese nur in ganz geringer Zahl vorhanden sein. Gegen Lackmus oder Methylorange reagieren sie daher neutral.

Erst wenn Hydroxylionen mit ins Spiel kommen und mit diesen wenigen vorhandenen Wasserstoffionen unter Wasserbildung reagieren, können wir erwarten, daß die Säuren in Lösung gehen. Haben wir es dabei mit einer weitgehend dissoziierten Base, z. B. NaOH, zu tun, so muß sich die Leitfähigkeit des gemischten Systems vermindern, weil die schnell beweglichen $OH'$-Ionen durch die weniger beweglichen Anionen der Säure ersetzt werden. Aber wir können aus einem solchen Resultat in bezug auf die Säurenatur keine sicheren Schlüsse ziehen, da die Leitfähigkeitsverminderung ebenso gut durch Verminderung der Ionenzahl infolge adsorptiver Bindung seitens der suspendierten Körper verursacht werden konnte.

Nehmen wir dagegen als Base eine verdünnte wässerige Ammoniaklösung, so gestaltet sich die Sache anders. Wir haben hier vor dem Zusatz der Suspension folgendes Gleichgewicht:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH'_4 + OH',$$

welches nach links ziemlich stark verschoben ist. Ist die Konzentration 0,1 normal, so beträgt der ionisierte Teil z. B. nur zirka 5 Prozent.

Betrachten wir jetzt die elektrische Leitfähigkeit dieses Systems, so wird der Elektrizitätstransport durch die Ionen $NH'_4$ und $OH'$ besorgt. Da jedoch die Zahl der Ionen relativ klein ist, wird die Leitfähigkeit im Vergleich mit einer Ammoniumsalzlösung gleicher Normalität, bei der die Dissoziation ziemlich vollständig ist, trotz der großen Beweglichkeit der vorhandenen $OH'$-Ionen ziemlich klein ausfallen. Versetzt man nun einerseits eine wässerige Suspension irgendeines Körpers, andererseits ein gleiches Volumen Wasser mit gleichen Volumina Ammoniak, so können beim Vergleich der beiden Systeme folgende 3 Fälle eintreten.

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



I. Die Base bleibt ohne Einwirkung auf den suspendierten Körper. — In diesem Falle ist die Leitfähigkeit beider Systeme: der Suspension und der wässerigen Lösung, dieselbe, vorausgesetzt, daß man bei der Suspension die ursprünglich vorhandene Leitfähigkeit in Abzug bringt.

II. Der suspendierte Körper adsorbiert die Base, wobei die Leitfähigkeit der Suspension kleiner wird als die der wässerigen Ammoniaklösung.

III. Der suspendierte Körper ist eine Säure und bildet mit dem Ammoniak ein Salz. — Dabei muß eine Steigerung der Leitfähigkeit im Vergleich mit der der wässerigen Lösung eintreten, weil, trotzdem die sehr beweglichen OH′ Anionen durch wenig beweglichere Anionen ersetzt werden, das gebildete Salz viel weitgehender dissoziiert ist als die Base.

Die experimentelle Prüfung wurde nun durch Messung der Leitfähigkeit in gewöhnlicher Weise mit Wechselstrominduktorium und Brückenanordnung vorgenommen. Sämtliche Versuche wurden im Thermostaten bei einer auf 0,02° C konstant gehaltenen Temperatur ausgeführt.

In den folgenden Tabellen 1—4 sind einige Versuchsergebnisse wiedergegeben. Es zeigt sich, daß in sämtlichen Fällen tatsächlich eine Steigerung der Leitfähigkeit stattgefunden hat, was uns den obigen Ausführungen gemäß zu dem Schlusse berechtigt, daß in den Suspensionen Säuren vorhanden sind, welche mit Ammoniak lösliche Ammoniumsalze bilden. Tatsächlich kann man auch, wenn man nach beendigtem Versuch die jetzt alkalische Suspension wiederum kräftig zentrifugiert, und den vom Alkali nicht angegriffenen Teil der Pflanzensubstanz als Bodensatz entfernt, aus der abgeheberten Lösung durch vorsichtige Ansäuerung mit Chlorwasserstoffsäure einen gelatinösen Körper ausfällen, welcher die Eigenschaften einer Pektinsäure zeigt.

Sind nur ganz geringe Säuremengen vorhanden und besteht die Suspension ihrer Hauptmasse nach aus indifferentem Material, so wird anfangs der durch die Säuren bedingte Zuwachs der Leitfähigkeit durch die Adsorption des Ammoniaks seitens der Hauptmasse der suspendierten Teilchen verdeckt. Da diese Adsorption dem exponentialen Charakter des Adsorptionsverlaufs gemäß besonders bei den kleinsten Ammoniakkonzentrationen sich relativ am stärksten bemerkbar macht, so wird hier die Leitfähigkeit der Suspension gemäß Fall 2 kleiner als die der wässerigen Lösung. Je mehr Ammoniak aber zugesetzt wird, desto mehr nähern wir uns dem Maximum der Adsorption; der adsorbierte Teil des

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



Ammoniaks (oder $NH'_4$ und $OH'$ionen) wird prozentual geringer, und dank dem gleichzeitig infolge Vorhandenseins der Säure gebildeten weitgehend dissoziierten Ammoniumsalz ist die Leitfähigkeit der Suspension jetzt größer als die der wässerigen Lösung.

Einen solchen Fall haben wir in Tabelle 5, wo das Material aus lebenden *Sphagnum acutifolium*-Pflanzen bestand. Wir sehen dort, daß die beiden Versuchsreihen nach Zusatz von 10 ccm Ammoniak fast dieselbe Leitfähigkeit aufweisen (205,3 resp. 204,0) und man könnte, falls nur diese Konzentration berücksichtigt würde, vermuten, daß hier der 2te Fall vorliege, während die Werte am Ende der Reihe deutlich anzeigen, daß Säuren, wenn auch in kleiner Menge, vorhanden sind. Es ist deshalb bei Versuchen dieser Art notwendig, sich nicht auf ein oder zwei Konzentrationswerte zu beschränken, sondern eine ganze Reihe Messungen auszuführen.

Tab. 1.

Buchenlaub,
winterdürr vom Baum gepflückt.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß abgemessene Volumina 0,2 normal. Ammoniak einerseits zu 50 ccm der Buchenlaubsuspension (mit 2,4 Proz. Trockensubstanz), andererseits zu reinem Wasser zugesetzt wurden und die resp. Leitfähigkeiten im Thermostaten bei 20° gemessen wurden.

| Zugesetztes Volumen $NH_4OH$ ccm | Leitfähigkeit in rez. Ohm | | Differenz $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| | der wäss. Lösung | der Suspension | |
| 0 | $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $14{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $+ 12{,}8 \cdot 10^{-6}$ |
| 1 | $60{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $130{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $+ 70{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| 2 | $87{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $222{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $+ 135{,}4 \cdot 10^{-6}$ |
| 3 | $107{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $289{,}0\ 10^{-6}$ | $+ 181{,}8 \cdot 10^{-6}$ |
| 4 | $126{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $333{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+ 207{,}4\ 10^{-6}$ |
| 5 | $141{,}3\ 10^{-6}$ | $386{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $+ 245{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| 6 | $155{,}9\ 10^{-6}$ | $433{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $+ 277{,}1 \cdot 10^{-6}$ |
| 7 | $169{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $473{,}4\ 10^{-6}$ | $+ 304{,}4\ 10^{-6}$ |
| 8 | $182{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $501{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $+ 319{,}7 \cdot 10^{-6}$ |
| 9 | $193{,}7 \cdot 10^{-6}$ | $532{,}6\ 10^{-6}$ | $+ 338{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 | $205{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $563{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+ 358{,}1 \cdot 10^{-6}$ |
| 11 | $217{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $587{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+ 370{,}2\ 10^{-6}$ |
| 12 | $227{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $609{,}8\ 10^{-6}$ | $+ 382{,}7 \cdot 10^{-6}$ |
| 13 | $238{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $629{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $+ 391{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| 14 | $248{,}9 \cdot 10^{-6}$ | $654{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $+ 405{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| 15 | $257{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $683{,}0\ 10^{-6}$ | $+ 425{,}8 \cdot 10^{-6}$ |

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



Tab. 2.

Tannennadeln,
frisch im Winter eingesammelt.

Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise wie die in Tab. 1 ausgeführt. Die Suspension enthielt 7,3 Proz. Trockensubstanz. Die Versuchstemperatur war jetzt 25° C.

| Zugesetztes Volumen $NH_4OH$ ccm | Leitfähigkeit in rez. Ohm | | Differenz $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| | der wäss. Lösung | der Suspension | |
| 0 | $3{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $27{,}3\ 10^{-6}$ | $+\ 24{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| 1 | $70{,}6\ 10^{-6}$ | $136{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 65{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| 2 | $100{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $213{,}2\ 10^{-6}$ | $+\ 112{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| 3 | $121{,}5\ 10^{-6}$ | $300{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 178{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| 4 | $141{,}3\ 10^{-6}$ | $298{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 257{,}1 \cdot 10^{-6}$ |
| 5 | $158{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $449{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 291{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 6 | $174{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $496{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 322{,}7 \cdot 10^{-6}$ |
| 7 | $191{,}0\ 10^{-6}$ | $540{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 349{,}8 \cdot 10^{-6}$ |
| 8 | $207{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $578{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 370{,}4 \cdot 10^{-6}$ |
| 9 | $222{,}8\ 10^{-6}$ | $609{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 387{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 | $237{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $633{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 395{,}8\ 10^{-6}$ |
| 11 | $250{,}9\ 10^{-6}$ | $658{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 407{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| 12 | $266{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $677{,}2\ 10^{-6}$ | $+\ 411{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 13 | $279{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $696{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 417{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| 15 | $305{,}7 \cdot 10^{-6}$ | $717{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 411{,}7 \cdot 10^{-6}$ |

Tab. 3.

Luzernenmehl
aus Stengeln und Blättern. Das bekannte Ersatznährstoffpräparat von Prof. Dr. H FRIEDENTHAL, Berlin-Nikolassee.

Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise wie die in Tab. 1 ausgeführt. Die Suspension enthielt 1,15 Proz. Trockensubstanz. Die Versuchstemperatur war 20° C.

| Zugesetztes Volumen $NH_4OH$ ccm | Leitfähigkeit in rez. Ohm | | Differenz $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| | der wäss. Lösung | der Suspension | |
| 0 | $1{,}8\ 10^{-6}$ | $21{,}7 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 19{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| 1 | $60{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $93{,}7 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 33{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| 2 | $87{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $152{,}8\ 10^{-6}$ | $+\ 65{,}4 \cdot 10^{-6}$ |
| 4 | $126{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $193{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 67{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| 5 | $141{,}3\ 10^{-6}$ | $219{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 77{,}9\ 10^{-6}$ |
| 8 | $182{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $271{,}6\ 10^{-6}$ | $+\ 89{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 | $205{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $301{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 95{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| 15 | $257{,}2\ 10^{-6}$ | $351{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $+\ 93{,}8 \cdot 10^{-6}$ |

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



Tab. 4.

Haferstrohmehl.

Probe von Professor H. FRIEDENTHALs Ersatzmehl[1]).

Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise wie die in Tab. 1 ausgeführt. Die Suspension enthielt 1,02 Proz. Trockensubstanz. Die Versuchstemperatur war 20° C.

| Zugesetztes Volumen $NH_4OH$ ccm | Leitfähigkeit in rez. Ohm | | Differenz $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| | der wäss. Lösung | der Suspension | |
| 0 | $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $+ 6{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 1 | $60{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $61{,}4\ 10^{-6}$ | $+ 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| 2 | $87{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $100{,}3\ 10^{-6}$ | $+ 12{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| 4 | $126{,}0\ 10^{-6}$ | $150{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $+ 24{,}2\ 10^{-6}$ |
| 5 | $141{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $173{,}1\ 10^{-6}$ | $+ 31{,}8\ 10^{-6}$ |
| 8 | $182{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $227{,}9 \cdot 10^{-6}$ | $+ 45{,}8\ 10^{-6}$ |
| 10 | $205{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $261{,}8\ 10^{-6}$ | $+ 56{,}5 \cdot 10^{-6}$ |

Tab. 5.

*Sphagnum acutifolium.*

Die Versuche wurden in ganz ähnlicher Weise wie die in Tab. 1 ausgeführt. Die Suspension enthielt 1,6 Proz. Trockensubstanz.

Die Versuchstemperatur war 20° C.

| Zugesetztes Volumen $NH_4OH$ ccm | Leitfähigkeit in rez. Ohm | | Differenz $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| | der wäss. Lösung | der Suspension | |
| 0 | $1{,}8\ 10^{-6}$ | $2{,}9 \cdot 10^{-6}$ | $+ 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ |
| 1 | $60{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $12{,}8 \cdot 10^{-6}$ | $- 47{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| 2 | $87{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $22{,}7\ 10^{-6}$ | $- 64{,}7 \cdot 10^{-6}$ |
| 3 | $107{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $33{,}9\ 10^{-6}$ | $- 63{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| 4 | $126{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $72{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $- 53{,}9\ 10^{-6}$ |
| 5 | $141{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $107{,}7 \cdot 10^{-6}$ | $- 33{,}6\ 10^{-6}$ |
| 8 | $182{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $169{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $- 13{,}1\ 10^{-6}$ |
| 10 | $205{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $204{,}0\ 10^{-6}$ | $- 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| 12 | $227{,}1 \cdot 10^{-6}$ | $230{,}2\ 10^{-6}$ | $+ 3{,}1\ 10^{-6}$ |
| 13 | $238{,}2\ 10^{-6}$ | $246{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+ 8{,}2\ 10^{-6}$ |
| 15 | $257{,}2 \cdot 10^{-6}$ | $268{,}4 \cdot 10^{-6}$ | $+ 11{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| 18 | $279{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $292{,}6 \cdot 10^{-6}$ | $+ 13{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| 20 | $295{,}0 \cdot 10^{-6}$ | $320{,}0\ 10^{-6}$ | $+ 25{,}0 \cdot 10^{-6}$ |

1) Für die große Liebenswürdigkeit, mir Proben seiner bekannten Präparate zur Verfügung zu stellen, möchte ich hier Herrn Professor Dr. FRIEDENTHAL bestens danken.

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



Es ist übrigens von Interesse, daß die verschiedenen Präparate einen augenscheinlich ganz verschiedenen Gehalt an diesen schwerlöslichen Säuren aufweisen. Die letzte Kolumne der Tabellen enthält ja die Differenz $\Delta$ zwischen der Leitfähigkeit der ammoniakalischen Suspension und der reinen Ammoniaklösung und kann als ein Maß für die Menge der gebildeten Salze aufgefaßt werden, wenngleich natürlich von einer Proportionalität gar keine Rede sein kann. Der prozentische Gehalt an Trockensubstanz war ja bei den verschiedenen Versuchen nicht derselbe, aber man erkennt doch aus den Zahlen der $\Delta$-Reihe, daß die Buchenblätter viel reicher an Säuren sind als die übrigen Präparate.

Das Luzernenmehl und Strohmehl enthält etwa gleich große Säuremengen, die Sphagnen dagegen nur ganz unbedeutende, und nur bei größeren Ammoniakkonzentrationen kommt ihre saure Natur zum Vorschein.

Diese Ergebnisse stehen mit den Befunden der Extraktionen mit Ammoniak in Einklang. Wurden nämlich die Präparate während einer Woche mit 4 normalem Ammoniak extrahiert und dann die Pektinsäuren mit Chlorwasserstoffsäure ausgefällt, erhielt man

| | | |
|---|---|---|
| aus Buchenlaub . . . . . | 14 | Proz. |
| Luzerne . . . . . | 9,5 | „ |
| Haferstroh . . . . . | 8 | „ |
| *Sphagnum acutifolium* . . | 0,8 | „ |

Teilweise sind diese Pektinsäuren jedoch mit Kalk neutralisiert, was daraus ersichtlich ist, daß, wenn das Material zur Zersetzung der Kalziumpektinate vorher mit Chlorwasserstoffsäure behandelt war, man dann größere Mengen Pektinsäuren mit Ammoniak extrahieren konnte. So bekam man in diesem Fall [1]) folgende Pektinsäuremengen aus:

| | | |
|---|---|---|
| Buchenlaub . . . . . | 18,1 | Proz. |
| Luzerne . . . . . | 22,8 | „ |
| Hafer . . . . . | 12 | „ |
| *Sphagnum acutifolium* . . | 2,45 | „ |

Es scheint mir, daß man durch die eben erwähnten Eigenschaften: ausgeprägte Säurenatur und außerordentlich geringe Löslichkeit, dazu eine gewisse Neigung zum Auftreten als gelatinöse Kolloide, eine bestimmte Gruppe pflanzlicher Kohlenhydrate abgrenzen kann, welche Substanzen im Anschluß an frühere Forschungen als Pektinsubstanzen bezeichnet werden können.

---

1) Näheres hierüber ist aus einer später erscheinenden Arbeit zu ersehen.

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



Eine Anzahl von Pflanzenschleimen und Gummiarten würde sich dann auch hieran anschließen, sofern ihre Säurenatur erwiesen ist und sie geringe „echte" Löslichkeit besitzen.

Es ist dies nicht nur ein Versuch, die bis jetzt weniger scharf begrenzte Pektingruppe näher zu definieren; denn diese überall in den Zellwänden vorhandenen, in der Pflanze durch Kalk teilweise neutralisierten Säuren von geringer Löslichkeit scheinen auch für die Pflanze außer ihrer Rolle als Bindemittel eine ganz bestimmte physiologische Rolle zu spielen, nämlich als Regulator für den Wasserstoff- und Hydroxylionengehalt der zirkulierenden Lösungen, soweit diese mit den Pektinkörpern in Berührung kommen. Denn angenommen, eine alkalische Lösung durchströmt ein Gewebe, in dem Pektinsäure eingelagert ist, so muß sich folgendes abspielen:

Die vorhandenen H-Ionen der Pektinsäure, wenn auch in kleiner Konzentration vorhanden, geben mit den zugeführten $OH'$-Ionen Wasser, und es entsteht eine gewisse Menge von Pektinat, löslich oder unlöslich, je nach dem Kation des Alkalis.

Es muß offenbar für die Pflanze von Nutzen sein, hier eine schwer lösliche Säure zur Verfügung zu haben, welche nicht weggespült wird und zugleich als Stütz- und Bindesubstanz dienen kann.

Strömt dagegen eine saure Flüssigkeit durch das Gewebe, in dem Kalziumpektinat vorhanden ist, und erreicht der $H'$-Ionengehalt einen höheren Grad als der durch das Löslichkeitsprodukt der Pektinsäure bedingte $H'$-Ionengehalt, so muß das Pektinsäureanion des Kalziumpektinats (das ebenfalls in einer, wenngleich kleinen Konzentration vorhanden ist) mit den Wasserstoffionen undissoziierte schwerlösliche Pektinsäure bilden, und es entsteht ein Kalksalz der Säure, löslich oder unlöslich, je nach der Natur des Säureanions.

Wie groß diese Azidität ist, wird von dem bis jetzt nicht bekannten Löslichkeitsgrad und der Dissoziationskonstante der Pektinsäuren abhängen. Jedenfalls werden die abgelagerten Pektinsäuren die Pflanze gegen das Auftreten einer alkalischen Reaktion schützen und den Gewebeflüssigkeiten, soweit sie mit den Pektinkörpern in Berührung kommen, eine neutrale bis schwach saure Reaktion sichern.

Uppsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Oktober 1916.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: 34

Autor(en)/Author(s): Oden Sven

Artikel/Article: Zur Frage der Azidität der Zellmembranen. 648-660