

## Ueber Huminsubstanzen.

Pflanzen oder Pflanzenteile, welche bei Gegenwart von Wasser und Luft der freiwilligen Zersetzung anheimfallen, verlieren mehr oder minder rasch die ihnen eigne Färbung und werden gelb, rot, schließlich braun, missfarben grau oder schwarz. So wechselnd das Bild dieser Verfärbungen auch sein mag, so beruhen sie gleichwohl im wesentlichen auf denselben Prozessen. Die herbstliche Zeichnung der Blätter, das Braunwerden des Holzes absterbender Aeste und der Baumrinde, das Auftreten dunkler Flecken auf angeschnittenen Knollen und Früchten, die Schwarzfärbung von Stämmen, welche in feuchter Erde oder in Wasser verweilen, kurz die augenfälligen Veränderungen jeder sich selbst überlassenen toten Pflanzenfaser oder Frucht sind lediglich oder doch hauptsächlich die Folge einer bestimmten chemischen Umwandlung der Kohlehydrate, welcher Umwandlung häufig eine von Farbstoffbildung begleitete Spaltung der Gerbsäuren vorausgeht oder sich zugesellt.

Dass die erwähnten Erscheinungen, insbesondere das Auftreten lebhafterer Farben, bei gerbstoffhaltigen Pflanzen und Pflanzenteilen zugleich durch Umsetzungen der Gerbsäuren verursacht werden, ist ganz zweifellos; entstehen doch die aus den Rinden und Borken extrahierbaren braunen und roten Farbstoffe allein durch Spaltung dieser Säuren. Die Mitwirkung der letztern kann aber nur da in Frage kommen, wo sie überhaupt vorhanden sind, und wemgleich sehr verbreitet im Pflanzenreich, fehlen sie doch in vielen Gewächsen, ohne dass durch ihre Abwesenheit das Bild der freiwilligen Zersetzung in ihrem ganzen Verlauf geändert würde.

Ganz allgemein und in erster Linie sind die Kohlehydrate an den Vorgängen in welkenden Pflanzen und verwesender Pflanzsubstanz beteiligt. Indem der Zucker und die Cellulose, und zwar zunächst in den oberflächlichen Gewebsschichten, einer eigenartigen Spaltung verfallen — unter der Einwirkung noch unbekannter Agentien, entstehen aus ihnen neben andern Verbindungen stark gefärbte Substanzen, welche schon in Spuren dem Auge bemerkbar werden. Anfänglich, nach dem Erlöschen des vegetativen Lebens, bilden sich diese braunen bis schwarzen Körper in sehr geringer Menge; mit fortschreitendem Zerfall des Pflanzenleibes wird ihre Quantität beträchtlicher und da, wo die Verwesung vollendet ist, bleiben sie als schwer zerstörbarer Rückstand übrig. Sie stellen alsdann lockere, erdige oder flockige, hygroskopische Massen dar, in Wasser kaum löslich, sehr widerstandsfähig gegen atmosphärische Einflüsse und indifferent gegen Mikroorganismen. Sie sind die nie fehlenden Endprodukte der Verwesung von Vegetabilien — ein Umstand, der die Schlussfolgerung nahe legen musste, dass die Stoffe, aus welchen sie entstehen, in allen Pflanzen vorhanden seien. So konnte a priori nur

von den Kohlehydraten der Ursprung jener Körper hergeleitet werden. Die chemische Untersuchung hat diese Annahme bestätigt; unauferklärt ist nur geblieben, auf welche Weise bei dem Verwesungsprozess die Umwandlung der Cellulose, des Zuckers, der Stärke u. ä. in die stark gefärbten Substanzen zustande kommt.

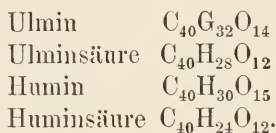
Einen reichen Vorrat an diesen Substanzen enthält der Torf, die Braunkohle, vor allem die Dammerde, und man hat die Gesamtheit der im Mutterboden vorfindlichen, nicht näher definierten organischen Körper, welche die Reste einer untergegangenen Pflanzenwelt darstellen, als Huminsubstanzen bezeichnet. Diese Bezeichnung fand indess lange eine unkontrollierte Anwendung auf ganz verschiedenartige braune oder schwarze Massen organischen Ursprungs. Sie galt nicht allein für die charakteristischen Bestandteile des Humus, sondern auch für gewisse Zersetzungsprodukte von Phenolen und organischen Säuren, für die braunen Niederschläge, welche sich spontan in Lösungen von Cyanverbindungen abscheiden, und für eine Reihe anderer bei chemischen Versuchen erhaltener unerquicklicher Massen, welche näher zu erforschen undankbar schien.

Die ersten eingehenden Untersuchungen über Huminsubstanzen sind von Mulder<sup>1)</sup> ausgeführt. Vor ihm hatte Berzelius aus Dammerde zwei nicht näher charakterisierte Huminkörper, Gein und Geinsäure, isoliert, Braconnot aus Ruß durch Extrahieren mit Kalilauge und aus Sägespänen durch Kalischmelze amorphe, schwarze, in verdünnten Säuren unlösliche Verbindungen gewonnen und Boullay und Malaguti aus Rohrzucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure ähnliche Körper erhalten. Die Zusammensetzung dieser ihren Reaktionen nach offenbar einander verwandten Produkte entsprach annähernd der Formel  $C_{30}H_{30}O_{15}$ . Pélilot schrieb dem Braconnot'schen Körper die Zusammensetzung  $C_{27}H_{28}O_6$  zu, und Stein fand für die Huminsubstanz aus Zucker die Formel  $C_{24}H_{18}O_9$ . Waren die Resultate dieser Arbeiten auch unsicher, so konnte schließlich doch so viel als erwiesen gelten, dass die natürlichen Huminsubstanzen aus den Kohlehydraten der Pflanzen entstehen und dass künstlich aus den Glycosen, aus Stärke und Cellulose durch chemische Agentien die gleichen oder sehr ähnliche Substanzen dargestellt werden können. Von der Erforschung der künstlichen Huminsubstanzen ließen sich daher zugleich Aufschlüsse über die Entstehung der natürlichen erwarten.

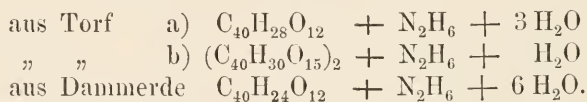
Mulder untersuchte zunächst die aus Zucker durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entstehenden Produkte. Er fand unter diesen neben Ameisensäure, Glucinsäure und Apoglucinsäure zwei braune — Ulmin und Ulminsäure — und zwei schwarze — Humin und Huminsäure — amorphe Körper. Die beiden Säuren lösten sich leicht in

1) Journal f. prakt. Chemie, XXI, 203 u. 321.

Kalilauge und bildeten Metallsalze, Ulmin und Humin nahmen zwar gleichfalls Alkali auf, wurden aber nicht löslich. Bei Anwendung stärkerer Mineralsäuren sowie nach längerem Kochen bildeten sich vorwiegend die schwarzen Körper. Damit stimmte überein, dass durch Oxydation Ulmin und Ulminsäure in Humin und Huminsäure übergeführt wurde. Die Mitwirkung des Luftsauerstoffs bei der Zersetzung des Zuckers hielt Mulder für zweifellos, nachdem er gefunden hatte, dass verdünnte Säuren in Vacuo den Zucker nicht veränderten und dass auch in Stickstoff- und Wasserstoffatmosphäre nur Ameisensäure, aber nicht Huminstoffe entstanden. Seine Analysen, zu welchen er die Präparate bei 160—190° trocknete, führten ihn zu folgenden Formeln:



Mit diesen, wie es schien, wohl definierten Produkten verglich Mulder die natürlich vorkommenden Huminsubstanzen. Durch Extrahieren von Torf, Garten- und Ackererde und Fällen der Extrakte mit Säuren isolierte er mehrere Körper, welche die Eigenschaften der künstlichen Huminsäure besaßen, aber stets Stickstoff, und zwar in der Form von Ammoniak, enthielten. Das Ammoniak war ihnen weder durch wiederholtes Auflösen und Fällen noch durch Kochen mit Natriumkarbonat zu entziehen; nur durch anhaltendes Erhitzen mit starkem Aetzkali wurde es ausgetrieben. Die Neigung, Ammoniak zu binden und hartnäckig festzuhalten, zeigte übrigens auch die künstliche Huminsäure. Wegen der Schwierigkeit, die natürlichen Säuren rein darzustellen, analysierte Mulder deren Ammoniumsalze, erhalten durch Uebersättigen der Säurelösung mit Ammoniak und Eindampfen zur Trockne, und fand für huminsaures Ammonium



Mit diesen Zahlen fielen die aus den übrigen Analysen berechneten Werte zusammen; nur der nie analytisch, sondern allein mit Hilfe einer Formel bestimmte Wassergehalt schwankte. Zwischen ihnen und der Formel der Huminsäure aus Zucker bestand eine so geringe, überdies leicht erklärbare Differenz, dass, da zugleich Reaktionen und Eigenschaften in demselben Sinne entschieden, die Identität der natürlichen und künstlichen Säure sehr wahrscheinlich wurde; die unerheblichen Abweichungen ließen sich durch die Annahme erklären, es existierten verschiedene Modifikationen der einfachst zusammengesetzten Huminsäure, und diese Modifikationen seien nichts weiter als verschiedene Hydratationsstufen der Grundsubstanz.

Die in Alkali unlöslichen Anteile der natürlichen Huminstoffe hat Mulder nicht näher untersucht. Dagegen hat er noch von der Säure  $C_{40}H_{24}O_{12}$  nachgewiesen, dass sie sich sowohl im Ruß wie im zersetzten Protein vorfände. Das aus Ruß dargestellte huminsäure Ammonium enthielt der Elementaranalyse zufolge 1 Mol. Naphtalin, war also =  $C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + C_{10}H_8$ .

Bemerkenswert ist sein Versuch mit Eiereiweiß<sup>1)</sup>. Wenn er Protein, das durch Essigsäure aus einer alkalischen Eiweißlösung niedergeschlagene Alkali-Albuminat — bekanntlich der Ausgangspunkt der Mulder'schen Theorie der Eiweißkörper — längere Zeit mit stärkerer Chlorwasserstoffsäure in der Wärme digerierte, so entstand unter völliger Zersetzung des Eiweißes eine schwarze Masse, von welcher sich ein Teil in Kalilauge löste. Aus dieser Lösung wurde durch Säuren eine ammoniakhaltige Huminsäure gefällt, die in ihren Eigenschaften mit der Huminsäure aus Zucker völlig übereinstimmte. Für das Ammoniumsalz ergab sich die Formel  $C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 + H_2O$ .

Auch bei der Fäulnis des Proteins beobachtete Mulder die Bildung von Huminsubstanzen; infolge der gleichzeitigen reichlichen Ammoniakentwicklung blieben dieselben gelöst. Er glaubte hieraus schließen zu dürfen, dass die Düngung des Ackers mit faulenden stickstoffhaltigen Stoffen deshalb von so großem Einfluss auf die Fruchtbarkeit sei, weil in demselben Maße, als durch die Zersetzung des Düngers der Ammoniakgehalt des Bodens steige, auch die Menge der gelösten Huminsäure und damit die Menge des leicht assimilierbaren Nährmaterials der Pflanzen zunehme.

So weit die Untersuchungen von Mulder. Obschon nicht in sich abgeschlossen und in analytischen Einzelheiten offenbar unzuverlässig oder inkorrekt, sind sie gleichwohl in ihren experimentellen Ergebnissen mehrere Dezennien hindurch unangefochten geblieben.

**Oskar Schulz** (Erlangen).

(Fortsetzung folgt.)

## Die Malaria und die Mittel zu ihrer Bekämpfung.

Lange vor dem sichern Nachweis der parasitären Natur vieler Infektionsstoffe war für die Malaria die Ueberzeugung allgemein verbreitet, dass sie von der Einwanderung eines Infektionsstoffes tierischer oder pflanzlicher Natur bewirkt sein müsse. Dafür sprachen so viele Eigentümlichkeiten in der Art der Ansteckung, der Verbreitung und des Verlaufs der Krankheit, dass diese Ueberzeugung bei den Pathologen Geltung gewann, ehe man noch die Mittel besaß, sie einer wissenschaftlichen Prüfung zu unterziehen. Ihr gegenüber stand

1) Journal f. prakt. Chemie, XXI, 344.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Biologisches Zentralblatt](#)

Jahr/Year: 1888-1889

Band/Volume: [8](#)

Autor(en)/Author(s): Schulz Oskar

Artikel/Article: [Ueber Huminsubstanzen. 564-567](#)