

— *Hydromys* —, sowie der *Canis Dingo* sind sicher erst zu Ende der Tertiärzeit in diesem Kontinent eingewandert und zwar von Asien her.

Ich kann nicht schließen, ohne auf die unendlichen Verdienste E. D. Cope's hinzuweisen, der das von Leidy begonnene Werk, die Untersuchung und ausführliche Beschreibung der zahllosen Wirbeltierreste des nordamerikanischen Tertiär mit so unendlichem Fleiße und so staunenswertem Geschick fortgeführt hat. Seine Entdeckung der in vorliegender Abhandlung so oft genannten *Condylarthra* und *Creodonta* hat uns ganz neue, ungemein wertvolle Hilfsmittel an die Hand gegeben für die Erkenntnis der verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen den verschiedenen Ordnungen der Säugetiere. Möge es dem unermüdlchen Forscher in Bälde vergönnt sein, seine Fachgenossen und alle Freunde der Wissenschaft mit der Fortsetzung seines großen Werkes — Tertiary Vertebrata — zu erfreuen. Möge es ihm gelingen den von allen Seiten Widerwärtigkeiten ihn umgebenden Hindernissen zu trotzen und sein Werk zum ersehnten Abschluss zu bringen.

Ueber Huminsubstanzen.

(Fortsetzung und Schluss.)

Die von Conrad und Guthzeit gefundene Zusammensetzung der Huminkörper aus Rohrzucker ist von Hoppe-Seyler bestätigt worden. In seiner kürzlich publizierten sehr eingehenden Untersuchung über Huminsubstanzen¹⁾, welche im wesentlichen alles umfasst, was wir gegenwärtig von dem chemischen Verhalten dieser Stoffe wissen, hat Hoppe-Seyler folgende Werte angegeben:

Humin aus Rohrzucker	63,88 % C	4,64 % H
Huminsäure aus Rohrzucker . .	64,39 " "	4,73 " "
Huminsäure aus Braunkohle . .	63,31 " "	4,53 " " 0,68 % N

Die Zersetzung des Zuckers geschah durch 22,5 prozentige Salzsäure. 1 kg Rohrzucker, mit 4 Liter dieser Säure 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, lieferte 63,3 g Huminsäure und 170 g Humin, außerdem Fettsäuren (Ameisensäure), Furfurol und eine beträchtliche Menge Levulinsäure.

In Uebereinstimmung mit Mulder und mit Sestini hat Hoppe-Seyler gefunden, dass aus Kohlehydraten bei Einwirkung von Mineralsäuren stets zwei Huminkörper oder zwei Körpergruppen entstehen, die in Alkalien lösliche Huminsäure und das unlösliche, in Alkali schlüpfzig aufquellende Humin; bei verschiedenem Ausgangsmaterial und bei wechselnden Versuchsbedingungen wird man auch in den einzelnen Gruppen noch gewisse Differenzen beobachten können, doch

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie, XIII, S. 66 fg.

ist kein Grund vorhanden, an diesen unbestimmten und als Merkmale wertlosen Unterschieden festzuhalten. Die Reaktion der Mineralsäuren ist unabhängig vom Luftsauerstoff; Alkalien dagegen bewirken nur bei Gegenwart von Sauerstoff die gleiche oder eine ähnliche Spaltung der Kohlehydrate.

Von den Huminsubstanzen aus den verschiedenen Zuckerarten weichen die braunen bis schwarzen Zersetzungsprodukte der Phenole, der Glykuronsäure und der Cyankörper in ihrer Zusammensetzung mehr oder minder ab. Glykuronsäure = $C_6H_{10}O_7$, jene in physiologischer Beziehung so interessante Verbindung, welche nach Eingabe gewisser Stoffe in Form gepaarter Säuren — Camphoglykuronsäure u. a. — im Harn auftritt, geht, wie Thierfelder¹⁾ zuerst experimentell feststellte, leicht in huminähnliche Materie über; neben letzterer liefert sie bei anhaltendem Kochen mit 7prozentiger Salzsäure eine der Levulinsäure nabestehende Säure von der Formel $C_5H_6O_3$ und Ameisensäure. Nach Hoppe-Seyler führt auch diese Umwandlung, welche dem Zerfall der Dextrose an die Seite zu stellen ist, zu zwei durch Alkali trennbaren Körpern. Dieselben zeigen gegen Lösungsmittel kein eigenartiges Verhalten, geben jedoch bei der Elementaranalyse Zahlen, welche sich von den oben erwähnten nicht unbeträchtlich entfernen:

Humin aus Glykuronsäure . . .	60,64% C	4,10% H
Huminsäure aus Glykuronsäure . .	60,64 „ „	4,13 „ „

Hydroxylverbindungen und Amine der aromatischen Reihe unterliegen bekanntlich an der Luft einer teilweisen Oxydation, ihre frisch bereiteten wasserklaren Lösungen bräunen sich spontan und scheiden allmählich dunkel gefärbte Materien aus. Bisher sind diese amorphen Niederschläge nicht näher untersucht worden. Um größere Quantitäten derselben zu gewinnen, überließ Hoppe-Seyler stark ammoniakalische Lösungen von Protocatechusäure und Pyrogallol monatelang in lose bedeckten Gefäßen der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs. Aus 20 g Protocatechusäure erhielt er auf diese Weise nach Verlauf von sieben Monaten neben 6,3 g einer krystallisierenden Verbindung 4 g huminähnliche Substanz, welche in Alkohol nur wenig löslich war, von Natronlauge leicht aufgenommen und durch Salzsäure gefällt wurde.

Mit besserer Ausbeute und rascher verlief die Zersetzung des Pyrogallols. 50 g dieses Phenols, in konzentriertem Ammoniak gelöst, gaben nach einem Monat 4,5 g alkohollösliche und 15 g alkoholunlösliche Huminsäure. Gleich andern Huminkörpern hielten diese Produkte hartnäckig Ammoniak zurück, sie wurden deshalb nicht analysiert, da zuverlässige Zahlen für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie, XI, S. 406.

nicht erwartet werden konnten. Dass sie in der That als Huminsubstanzen zu betrachten sind, geht, abgesehen von ihrem Verhalten gegen Reagentien, daraus hervor, dass sie beim Schmelzen mit Kali in derselben Weise umgewandelt werden wie die Huminstoffe aus Kohlehydraten. In der Kalischmelze hat Hoppe-Seyler ein Mittel kennen gelehrt, welches sich vortrefflich zur Prüfung der Huminsubstanzen eignet und anscheinend auch zu deren Reindarstellung verwertet werden kann. Besonderes Interesse verdient diese Operation im vorliegenden Falle ferner um deswillen, weil sie die ungewöhnliche Resistenz der Huminkörper aufs dentlichste illustriert, indem sie dieselben, bei einer Temperatur von 240—250°, nur zum kleinsten Teil völlig zerstört, zum größten sie einerseits intakt lässt, anderseits nur in nahe verwandte Stoffe von gleicher oder ähnlicher elementarer Zusammensetzung überführt. Sie ergibt fast immer im wesentlichen das gleiche Resultat: sowohl aus den Huminen wie aus den Huminsäuren entstehen wechselnde, im ganzen aber stets geringe Quantitäten von Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protocatechusäure und häufig Brenzeatechin und als Hauptprodukt — 40 bis 80% vom angewandten Material — ein huminartiger amorpher alkalilöslicher Körper, der sich von den meisten Huminsäuren durch seine verhältnismäßig große Löslichkeit in verdünntem Alkohol unterscheidet. Solche Körper hat Hoppe-Seyler aus allen von ihm dargestellten Huminsubstanzen mittels Kalischmelze gewonnen, und er hat die Gruppe dieser, wenn wir so sagen können, ersten Derivate der Huminsubstanzen unter den Namen Hymatomelansäuren zusammengefasst. Der Unterschied, welchen diese Bezeichnung konstatiert, kann vorläufig weniger in differenten Löslichkeitsverhältnissen als darin gefunden werden, dass die Bildungsweisen der Hymatomelansäuren und der Huminsubstanzen verschiedene sind. Die fortgesetzte Untersuchung wird lehren, ob nicht dessen ungeachtet beide Reihen von Produkten zu einer großen Körperklasse zu vereinigen sind.

Der Gehalt der Hymatomelansäuren an Kohlenstoff und Wasserstoff nähert sich bei den einen demjenigen der Huminsäuren, weicht dagegen bei andern beträchtlich davon ab, wie sich aus folgenden Beispielen erschen lässt:

Hymatomelansäure

aus Rohrucker-Humin	65,55 % C	4,70 % H
„ Rohrucker-Huminsäure	65,37 „ „	4,22 „ „
„ Glykuronsäure-Humin	64,87 „ „	4,34 „ „
„ Glykuronsäure-Huminsäure	58,80 „ „	3,64 „ „
„ Protocatechusäure - Huminsubstanzen	57,20 „ „	3,16 „ „

Die niedrigen Zahlen bei der Hymatomelansäure aus Protocatechusäure, mit welchen auch die Zahlen bei dem Pyrogallolderivat über-

einstimmen, sind jedenfalls darauf zurückzuführen, dass die Huminbildung in Lösungen aromatischer Verbindungen ein ganz anderer chemischer Vorgang ist als die durch Säuren bewirkte Zersetzung der Kohlehydrate. Bei ersterer ist Sauerstoff das wirksame Agens, bei letzterer hat der selbe auf die Reaktion der Mineralsäure keinen Einfluss. Wenn aber die Huminsubstanzen aus aromatischen Verbindungen ihre Entstehung einem Oxydationsprozess verdanken, so können wir annehmen, dass sie im Vergleich mit den Huminsubstanzen aus Kohlehydraten nur höhere Oxydationsstufen gleichartiger Atomkomplexe darstellen, welche mit größerem Sauerstoffgehalt geringern procentischen Kohlenstoffgehalt zeigen, und dass demgemäß auch in den von ihnen abstammenden Hymatomelansäuren die entsprechend höher oxydierten Glieder ein und derselben Körpergruppe vorliegen. Ist diese Auffassung richtig, so wird es vielleicht gelingen, durch oxydierende Agentien die Huminsäuren und Hymatomelansäuren aus Kohlehydraten u. ä. in Körper überzuführen, welche identisch sind mit den gleichnamigen Säuren aromatischen Ursprungs.

Mit Hilfe der Kalischmelze lässt sich leicht der Nachweis erbringen, dass die brannen Ausscheidungen in Lösungen von Cyankörpern keineswegs als Huminsubstanzen in dem üblichen Sinne dieser Bezeichnung anzusehen sind. Frisch bereitete Azuhsäure (durch Einleiten von Cyangas in konzentriertes Ammoniak) löst sich nur teilweise in Natronlauge. Mit Kali geschmolzen entwickelt der lösliche wie auch der unlösliche Anteil reichlich Ammoniak; die Schmelze enthält beträchtliche Mengen Cyankalium, dagegen keine Protocatechusäure und kein Brenzcatechin, und das der Hymatomelansäure entsprechende Produkt ist in Alkohol unlöslich.

Aus den natürlichen Huminsubstanzen resultieren bei der Kalischmelze Hymatomelansäuren von denselben Eigenschaften, wie sie die Säure aus Rohrzucker aufweist. Die Schmelze gibt gute Ausbeuten. 51 g Braunkohle-Huminsäure, in kleinen Portionen (6–7 g) mit Kali bis 245° erhitzt, lieferten 41,3 g Hymatomelansäure; von diesen 41,3 g blieben 34 g unverändert übrig, als die Säure von neuem mit Kali geschmolzen wurde. Unter den Nebenprodukten fanden sich geringe Mengen der nie fehlenden Fettsäuren und Protocatechusäure.

Wie bereits Mulder festgestellt hat, enthalten die natürlichen Huminsubstanzen stets Ammoniak, und zwar so fest gebunden, dass es noch nicht gelungen ist, die aus ihnen extrahierten Huminsäuren von Stickstoff völlig zu befreien. Bei der Kalischmelze entweicht jedoch das Ammoniak vollständig, die Hymatomelansäuren sind daher, gleichviel aus welchem Material sie gewonnen wurden, stets stickstofffrei.

Werden die Alkali-Extrakte toter Pflanzenteile (Hoppe-Seyler: Nadeln von *Pinus Strobus excelsa*, Wedel von *Corypha australis*, Blätter

von *Ficus elastica*) mit Salzsäure versetzt, so bilden sich Niederschläge, die durch schmelzendes Kali ebenfalls in Hymatomelansäuren übergeführt werden können. Nun bestehen diese Niederschläge nur zum Teil aus Huminsubstanzen, bisweilen nur zu einem minimalen Teil, während rote oder rotbraune Materien überwiegen. Für das Ergebnis der Kalischmelze sind diese wechselnden Verhältnisse gleichgiltig: auch die heller und intensiver gefärbten Körper, die sogenannten Gerbstoffrote, werden zu Hymatomelansäuren umgewandelt. Dadurch bestätigt sich, was schon aufgrund früherer Forschungen nicht mehr zweifelhaft war, dass die Huminsubstanzen in naher Beziehung stehen zu den in absterbenden Pflanzenteilen sich bildenden Gerbsäurederivaten. Bei umfassender Betrachtung der Vorgänge, welche das Erlöschen des Lebens und die Verwesung pflanzlicher Gebilde begleiten, beansprucht die Umwandlung der Gerbsäure und das Verhalten der Gerbstoffrote kaum geringeres Interesse als die Zersetzung der Kohlehydrate. An dieser Stelle näher darauf einzugehen würde zu weit führen; es mag genügen, auf die Ueberführung der Gerbstoffrote in Hymatomelansäuren hingewiesen zu haben.

Ueberblicken wir, von den Mulder'schen Untersuchungen anfangend, das Ziel und die Ergebnisse aller bisher besprochenen Einzel Forschungen, so zeigt sich, dass sämtliche Versuche immer nur darauf ausgingen, die Eigenschaften und Umsetzungen der Huminsubstanzen nach verschiedenen Richtungen hin aufzuklären und diese Stoffe künstlich durch kontrollierbare, womöglich rasch verlaufende Reaktionen darzustellen. So haben wir eine Reihe wertvoller Aufschlüsse über die chemische Natur der Huminsubstanzen gewonnen. Wie dagegen deren Bildung in den Pflanzen zustande kommt, wie die freiwillige Zersetzung der Kohlehydrate sich einleitet, von welchen Bedingungen sie abhängt, darüber wissen wir nichts. Hoppe-Seyler ist diesen Fragen näher getreten, indem er an Cellulose den Prozess der Humifizierung dadurch hervorzurufen versuchte, dass er dieselbe längere Zeit in Flussschlammwasser verweilen ließ. Bei Anwendung energischer Agentien bietet die Umwandlung der Cellulose in Huminsubstanz keine Schwierigkeit; sie erfolgt z. B. beim Kochen mit Säuren, beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° im geschlossenen Rohr, sowie beim Schmelzen mit Kali ohne Luftabschluss — unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure (und Protocatechusäure). Anderseits ist bemerkenswert, dass reines Filtrierpapier durch konzentrierte Kalilauge bei Zimmertemperatur nach tagelanger Einwirkung nicht gebräunt wird und dass es sich darin bei 220—240°, wenn nur Sauerstoffzutritt abgeschnitten ist, ohne Verfärbung löst.

Die Versuche, an Cellulose in Flussschlammwasser eine Humifizierung einzuleiten, fielen negativ aus. Filtrierpapierschnitzel, die in einem lose bedeckten Gefäß mit Schlammwasser übergossen 3 Monate stehen blieben, enthielten noch keine Huminsubstanz. Auch als zur Erhöhung

der Sauerstoffwirkung das Gefäß mit dem Papier täglich mehrere Stunden geschüttelt wurde, blieb das Resultat sich gleich.

Aus diesen negativen Resultaten kann vorerst für die Frage nach der Entstehung der Huminsubstanzen nichts gefolgert werden. Doch ist klar, dass ihre Lösung auf dem betretenen Wege zu versuchen ist: die Bedingungen, unter welchen sich die Umwandlung der Kohlehydrate u. a. in Huminsubstanzen vollziehen soll, sind den in der Natur gegebenen nachzuahmen. Hierin liegt allerdings eine nicht geringe Schwierigkeit, da wir weit entfernt sind, die Gesamtheit der in einer absterbenden Pflanze geltend werdenden Einflüsse zu kennen.

Was die rein chemischen Vorgänge betrifft, so kann die Anschauung, dass dieselben durch direkte oder indirekte Einwirkung des Sauerstoffs und des Wassers hervorgerufen werden, nicht deshalb unhaltbar scheinen, weil wir in wässerigen Lösungen oder Aufschwemmungen von Kohlehydraten bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderungen eintreten sehen. Denn erstens enthalten die Pflanzen das Grundmaterial der Huminsubstanzen in Modifikationen, die von unsern Präparaten mehr oder minder verschieden sind, und außerdem kommt in ihnen nicht allein die Wirkung des Luftwasserstoffs zur Geltung, sondern im Verein damit die sekundären Wirkungen aller chemischer Prozesse, welche der Zerfall der in den Pflanzensäften enthaltenen unbeständigen organischen Substanzen auslöst.

Oskar Schulz (Erlangen).

Aus den Verhandlungen gelehrter Gesellschaften.

Kais. Akad. der Wiss. in Wien. Math.-naturw. Klasse.

Sitzung vom 25. Oktober 1888.

Herr Dr. M. Kronfeld in Wien überreicht eine Abhandlung: „Ueber die biologischen Verhältnisse der *Aconitum*-Blüte“. Ausgehend von den morphologischen Verhältnissen der *Aconitum*-Blüte wird in dieser Arbeit bewiesen, dass *Aconitum* in analoger Weise von der Gattung *Bombus* abhängig ist, wie dies Darwin für den roten Klee feststellte. Diese Tatsache erhält ihre beste Illustration in dem Umstande, dass der Verbreitungskreis von *Aconitum* vollständig in denjenigen von *Bombus* hineinfällt, nirgends also Eisenhut blüht, wo nicht Hummeln schwärmen. — Nebst einer Kartenskizze (geographische Verbreitung von *Aconitum* und *Bombus*) ist der Arbeit eine Tafel beigegeben, welche die wichtigsten anatomischen und morphologischen Details der *Aconitum*-Blüte zur Darstellung bringt.

K. k. zool.-bot. Gesellschaft zu Wien.

Sitzung vom 2. Mai 1888.

Herr Dr. C. Fritsch hielt einen Vortrag: „Zur Phylogenie der Gattung *Salix*“. Die Ordnung der Salicaceen zeigt zu keiner andern nähere

ZOBODAT - 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. 631-636](#)