Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KOHLEÄHNLICHE MASSE DER KOMPOSITEN

(CHEMISCHER TEIL)

VON

F. W. DAFERT u. R. MIKLAUZ

VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 3. FEBRUAR 1911

Das extrazellurare Auftreten tiefbrauner bis schwarzer Stoffe unbestimmter Natur und Bedeutung vornehmlich in der Fruchtwand zahlreicher Kompositen ist seit längerer Zeit bekannt, aber erst von T. F. Hanausek[1] eingehend studiert worden. Er wies nach, daß man es in der sogenannten »Kohleschicht« in der Regel mit einem Umwandlungsprodukt der Zellwandsubstanz zu tun habe, dessen außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien eine besondere Eigentümlichkeit bildet. Nur vereinzelt sind Vorkommen sekretalen [2] Ursprungs festgestellt worden, und zwar von braunen Massen, die ihrem Verhalten nach eine etwas abweichende Beschaffenheit erkennen lassen. [3] Die mikrochemische Prüfung all dieser Körper führte zu keinem übereinstimmenden Ergebnis, was angesichts unserer geringen Kenntnisse auf dem Gebiete der Chemie der hochmolekularen Pflanzenstoffe nicht wundernehmen kann. Daß es sich weder um gummi- noch um harzartige Stoffe handelt, unterliegt keinem Zweifel; im übrigen gehen die Ansichten weit auseinander. Am meisten Anhänger hat die Hypothese gefunden, daß »kohleähnliche« Massen vorliegen, deren Entstehung auf einen sehr rasch verlaufenden Humifikations- und Verkohlungsprozeß zurückzuführen sei. T. F. Hanausek[4] neigt zur Annahme, »daß die schwarze Masse eine der Kohle nahe verwandte Substanz enthalte und daß ihr ein sehr hoher Kohlenstoffgehalt zukommen müsse.« Ein genauerer Aufschluß war nach der ganzen Sachlage nur von einer makrochemischen Prüfung zu erwarten, die wir auf Anregung T. F. Hanausek's und mit seiner wertvollen Unterstützung hinsichtlich der Auswahl des Untersuchungsmateriales im Laufe des Jahres 1910 durchgeführt haben. Im folgenden berichten wir kurz über ihre Ergebnisse.

[1] T. F. Hanausek. Ber. d. D. Bot. Ges., 1902, XX, p. 450, und die im folgenden zitierten Abhandlungen.

[2] *Carthamus* scheidet ursprünglich ein echtes Sekret ab, das erst bei der Fruchtreife den Charakter der »kohleähnlichen« Masse annimmt.

[3] T. F. Hanausek. Denkschr. d. math.-naturw. Kl. d. kais. Akad., Bd. LXXXVII (bei *Carthamus*).

[4] Derselbe. Sitzungsber. d. kais. Akad., Wien, math.-naturw. Kl., CXVI, Abt. I, 1907, p. 14.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

1. Darstellung.

Der von T. F. Hanausek[1] eingeschlagene Weg zur Bloßlegung der »Kohleschicht« unter dem Mikroskope eignet sich auch zur Herstellung größerer Mengen der zu untersuchenden Substanz. Es ist dies die Behandlung der Samenschalen oder Samen mit der von J. Wiesner[1] zuerst empfohlenen Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung.

Wir arbeiteten mit Lösungen, die durch Sättigung von mäßig verdünnter Schwefelsäure (4 Teile Säure auf 1 Teil Wasser) mit Chromsäureanhydrid bereitet worden waren. Eine Erhöhung der Konzentration der Säure kürzt die erforderliche Einwirkungsdauer nicht unwesentlich ab, vermehrt aber auch die Neigung zum Eintritt stürmisch verlaufender Reaktionen, die beim Hantieren im größeren Stile nicht unbedenklich sind. Eine stärkere Verdünnung der Säure — und hielte sie sich auch in relativ bescheidenen Grenzen — verringert die Wirksamkeit der Mischung über das praktisch zulässige Maß hinaus; die Einwirkungsdauer wird ungebührlich verlängert, die Lösung »erschöpft« sich bald. Das Chromsäureanhydrid haben wir stets im Überschuß angewendet, so daß im Laufe der Behandlung dem fortschreitenden tatsächlichen Verbrauch entsprechend immer neue Mengen in Aktion treten konnten.

In je $1^1/_2$ *l* des Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisches, das sich in 2*l* fassenden, durch Wasser von Zimmertemperatur gekühlten Bechergläsern befand, wurde der betreffende Rohstoff (Samen, Schalen u. dgl.) nach vorangegangener Reinigung portionenweise eingetragen. Es vergehen oft einige Stunden, bis die Reaktion einsetzt und die Masse unter Entweichen von Kohlensäure je nach der Natur des verarbeiteten Gutes mehr oder weniger lebhaft aufschäumt. Gleichzeitig erwärmt sich, wenn man nicht häufig umrührt und so für Kühlung sorgt, die Oberfläche der Flüssigkeit recht bedeutend. 1500 cm^3 des Chromsäure-Schwefelsäure-Gemenges reichen zur Aufschließung von 30 bis 55 *g* lufttrockener organischer Substanz aus, doch empfiehlt es sich, nicht mehr als 20—25 *g* aufzulösen, damit das Abfiltrieren vom unlöslichen, kohleähnlichen Rückstand nicht allzusehr erschwert wird. Nach einigen Tagen ist die Reaktion beendigt, die grüne Lösung kann nach dem Verdünnen mit Wasser und nach Zerstörung der freien Chromsäure mittels Alkohol durch einen großen Büchner'schen Filtriertrichter abgesaugt werden. Der Rückstand von der einmaligen Einwirkung des Säuregemisches enthält, namentlich wenn größere Substanzmengen auf einmal verarbeitet worden sind, neben den kohleähnlichen Substanzen, die wir der Kürze halber »Phytomelane« nennen wollen, noch andere mehr oder weniger widerstandsfähige Pflanzenteile. Diese Rückstände verschwinden jedoch bei der Behandlung mit frischem, ungeschwächtem Lösungsmittel schon nach wenigen Stunden. Im Gegensatz hiezu zeigen die Phytomelane auch nach monatelanger Einwirkung der Säure keinerlei Veränderung. Darum haben wir stets zweimal, und zwar das zweitemal mit einem großen Überschuß von Oxydationsgemisch aufgeschlossen; erst wenn sich bei der mikroskopischen Prüfung des Rückstandes seine völlige Einheitlichkeit ergab, gingen wir daran, ihn sorgfältig mit kaltem und heißem Wasser, mit verdünnter Ammoniaklösung, dann wieder mit Wasser und endlich mit Alkohol und Äther zu waschen. Ab und zu auftretende, mechanisch beigemengte mineralische Verunreinigungen lassen sich zum größten Teil durch Absieben, Schlemmen u. dgl. und vollständig mit Hilfe von Flußsäure beseitigen, doch wurde von der Anwendung des letzterwähnten Verfahrens Umgang genommen, weil die Anwesenheit selbst nur von Spuren freier Flußsäure möglicherweise zur Bildung von $SiFl_4$ und damit zu Fehlern bei der Elementaranalyse Anlaß gibt.

---

[1] Ebendort, p. 7.

[2] J. Wiesner, Einleitung in die technische Mikroskopie, Wien 1867, p. 38.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Zur Untersuchung gelangten die Früchte von:

Helianthus annuus L.
Tagetes patulus L.
— *erectus* L.
Ageratum mexicanum Sims.
Dahlia variabilis (W.) Desf.
Zinnia elegans Jacq.
Guizotia abyssinica (L.) Cass.
Coreopsis Drumondii Torr. et Gray.

nebst den Früchten von *Carthamus tinctorius* L.

Die Menge der bei 105° C getrockneten Phytomelane betrug, auf lufttrockene Substanz bezogen, bei:

Helianthus annuus L. (entkernt)	1·4%
Tagetes patulus L.	3·2%
— *erectus* L.	2·8%
Ageratum mexicanum Sims.	3·8%
Dahlia variabilis (W.) Desf.	3·2%
Zinnia elegans Jacq.	0·7%
Guizotia abyssinica (L.) Cass.	2·0%
Coreopsis Drumondii Torr. et Gray	1·9%
Carthamus tinctorius L.	6·9%

Die reichsten Ausbeuten liefern demnach *Ageratum mexicanum* Sims., *Dahlia variabilis* (W.) Desf. und die beiden Arten von *Tagetes*; doch eignen sich zur Darstellung größerer Mengen eigentlich nur die Samen von *Tagetes patulus* L. und *Tagetes erectus* L., die vom Oxydationsgemisch ungemein rasch aufgeschlossen werden. Auch bilden die Phytomelane dieser Pflanzen lange, schwarze, seidenglänzende Fasern, die sich unter dem Mikroskop als nach beiden Enden spitz zulaufende Platten erweisen. Sie lassen sich ebenso leicht von anhaftenden mineralischen Verunreinigungen trennen als rasch waschen und abfiltrieren.

2. Eigenschaften und Zusammensetzung.

Das mikroskopische Bild, das die isolierten Phytomelane bieten, unterscheidet sich in nichts von dem der kohleähnlichen Ablagerungen im unberührten Perikarp. Der ursprüngliche zarte Bau, dessen Form mit der Pflanzenart wechselt, ist, von nebensächlichen Einzelheiten abgesehen, unverändert erhalten; man hat den Eindruck, daß die den Gegenstand der Untersuchung bildende Schicht tatsächlich aus ihrer Umgebung kunstvoll herausgeschält wurde. Selbst die feinen Abstufungen in der Farbe, vom Dunkelbraun der Ränder zum tiefen Schwarz der Kerne sind hier wie dort in gleicher Deutlichkeit wahrzunehmen. Äußerlich stellen die Phytomelane homogene schwarze, je nach der Größe und Form der Einzelelemente filzartige, schuppige, pulverige oder scheinbar aus Krystallnadeln zusammengesetzte Massen dar, die in ihren Eigenschaften einander ziemlich ähneln. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien, wie konzentrierte Schwefelsäure, Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, konzentrierte rauchende Salpetersäure, Bromwasser, Flußsäure, Kalilauge, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, ist außerordentlich groß. Wochenlange Behandlung mit kalter konzentrierter roter rauchender Salpetersäure ist ohne Erfolg, selbst kochende Schwefelsäure und Salpetersäure greifen die Phytomelane nur langsam an. Schmelzende Alkalien geben keine braun gefärbte Lösung, wohl aber werden die Phytomelane, was nicht wundernimmt, durch kochende Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

also durch ein Oxydationsmittel, dem selbst Graphit nicht zu widerstehen vermag, ziemlich leicht zerstört. Beim Erhitzen in einer Probierröhre tritt nach Erreichung einer bestimmten Temperatur unter Verpuffung eines Teiles der Substanz Aufglühen ein, eine Eigenschaft, die wohl auf Rechnung der oxydierenden Wirkung des Chromsäure-Schwefelsäure-Gemenges zu setzen sein dürfte. Die vor der Verpuffung unter dem Mikroskop stellenweise, und zwar besonders an den Rändern sichtbaren, mehr oder weniger braun durchscheinenden Stellen sind nach der Verpuffung verschwunden; die ganze Masse hat eine gleichmäßig schwarze Färbung angenommen. Dieser merkwürdige Vorgang erinnert lebhaft an das Verhalten der durch Oxydation des Graphits mit roter, rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat erhaltenen sogenannten Graphitsäure (Graphitoxyd), die ebenfalls beim Erwärmen verpufft und dabei einen schwarzen, kohleähnlichen Rückstand, die Pyrographitsäure oder das Pyrographitoxyd, hinterläßt.

Was die Zusammensetzung der Phytomelane betrifft, handelte es sich zunächst darum, den Einfluß festzustellen, den eine verlängerte Einwirkung des Oxydationsgemisches auf die isolierten Substanzen ausübt. Die mit *Tagetes patulus* L. und *Ageratum mexicanum* Sims. ausgeführten Versuche lieferten folgende Zahlen:

Pflanze	Einwirkungsdauer[1]	Mittlere Elementarzusammensetzung in %			Atomverhältnis		
		C	H	O	C	H	O
Tagetes patulus L.	nach 7 Tagen	71·81	3·44	24·75	3·87	2·21	1
detto	nach 1 Monat	71·76	3·40	24·84	3·85	2·17	1
detto	nach 5 Monaten	72·24	3·43	24·33	3·96	2·24	1
Ageratum mexicanum Sims.	nach 3 Tagen	71·32	3·06	25·62	3·71	1·90	1
detto	nach 17 Tagen	70·83	3·33	25·84	3·66	2·04	1
detto	nach 5 Monaten	71·65	2·92	25·43	3·76	1·82	1

Die wahrgenommenen geringen Schwankungen in der Elementarzusammensetzung erklären sich aus der nicht vollkommenen Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials. Jedenfalls sind die Phytomelane nach höchstens drei Tagen von allen sie begleitenden Verunreinigungen befreit und werden bei Zimmertemperatur vom Oxydationsgemisch nicht mehr verändert.

Stickstoff ist nur in Spuren vorhanden; der Aschengehalt beträgt, wenn nicht mit Flußsäure behandelt wurde (p. 2 [144]), im Mittel ungefähr 0·8%, andernfalls sinkt er bis auf einige Hundertel Prozente herab. Wir haben ferner festgestellt, daß bei normaler, lang fortgesetzter Einwirkung des Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisches die chemische Zusammensetzung der Phytomelane zwar konstant blieb, daß jedoch ihre Menge abnahm. Der Gewichtsverlust betrug nach dreimonatlicher Einwirkung ungefähr 6% vom ursprünglichen Gewicht der Trockensubstanz.

Auf Grund dieser Vorversuche verfuhren wir in der Folge zum Zweck der Reindarstellung möglichst großer Mengen von Phytomelanen aus den verschiedenen Pflanzen so, daß wir das Säuregemisch nicht länger einwirken ließen, als zur Erzielung der konstanten Elementarzusammensetzung notwendig war.

[1] Die als Einwirkungsdauer angegebenen Zeiträume beziehen sich auf bereits isolierte Phytomelane, also auf solche, die durch eine vorausgegangene dreitägige Behandlung mit Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung aus den entsprechenden Samen gewonnen worden waren.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Untersuchung der erhaltenen Produkte lieferte im Mittel mehrerer untereinander gut übereinstimmender Analysen folgende Zahlen:

Pflanze	Farbe	Mittlere Elementarzusammensetzung in %			Atomverhältnis		
		C	H	O	C	H	O
Carthamus tinctorius L.	braun	67·10	4·67	28·23	3·18	2·63	1
Helianthus annuus L.	braun bis schwarz	69·76	3·51	26·73	3·48	2·08	1
Tagetes erectus L.		70·70	3·47	25·83	3·65	2·13	1
Zinnia elegans Jacq.		70·99	3·50	25·51	3·71	2·18	1
Quizotia abyssinica (L.) Cass.		71·05	3·44	25·51	3·72	2·14	1
Ageratum mexicanum Sims.		71·32	3·06	25·62	3·71	1·90	1
Tagetes patulus L.		71·81	3·44	24·75	3·87	2·21	1
Coreopsis Drumondii Torr. et Gray	schwarz	76·08	3·38	20·54	4·94	2·61	1
Dahlia variabilis (W.) Desf.		76·47	3·35	20·18	5·05	2·64	1

Es ist nun zunächst die Frage aufzuwerfen, auf was sich die im vorstehenden mitgeteilten Zahlen eigentlich beziehen. Hat das tief eingreifende Verfahren, dem wir die Ausgangsmaterialien bei der Herstellung der Phytomelane unterwerfen mußten, die in der Pflanze sichtbare »kohleähnliche Masse« verändert oder nicht? Solange es kein anderes Mittel zur Beseitigung der nicht kohleähnlichen Bestandteile der Gewebe usw. gibt als die gleichzeitig entwässernde und oxydierende Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung, wird es nicht möglich sein, in dieser Richtung sichere Schlüsse zu ziehen. Am ehesten versprach noch das Studium verwandter oder ähnlicher Pflanzenstoffe Anhaltspunkte für die Beurteilung der ursprünglichen Natur der Phytomelane zu liefern.[1] Vor allem eigneten sich zu einem Vergleich Steinkohle,[2] Anthracit und Graphit, weil sie gegen die Säuremischung ebenfalls sehr widerstandsfähig sind.

Wir behandelten Steinkohlen verschiedener Herkunft, Anthracit und Graphit genau so wie die Phytomelane bis zu ihrer Abscheidung und verfolgten soweit als möglich analytisch die eingetretenen Veränderungen. So haben wir z. B. 1·5166 *g* einer feingepulverten, mit Alkohol und Äther ausgezogenen 2 Stunden lang bei 105° C. getrockneten Steinkohle *A*, die 1·3204 *g* organische Substanz enthielt, 2 Monate hindurch mit 100 cm^3 Säuremischung unter häufigem Umrühren bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die tiefdunkelgrün gewordene Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt, dann mit Alkohol versetzt und schließlich durch ein bei 105° C. getrocknetes und gewogenes Filter filtriert. Das Gewicht des sorgfältig gewaschenen, hierauf getrockneten und schließlich gewogenen Rückstandes betrug 1·3179 *g*, woraus sich nach Abzug der Asche ein Gehalt an organischer Substanz von 1·1862 *g* berechnete. Es sind demnach 1·3204—1·1862 = 0·1342 *g* = 10·16% organische Substanz zerstört worden. In einem anderen Versuch mit 0·866 *g* der Steinkohle *B* und 100 cm^3 Säuremischung

[1] Das schwarze Pigment des Ebenholzes wird vom Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch vollständig zerstört, ist also kein Phytomelan.

[2] Wiesner, Über den mikroskopischen Nachweis der Kohle in ihren verschiedenen Formen. Sitzungsberichte, der Wiener Akad., mathem.-naturw. Kl., CI, Abt. I, 1892, p. 371 ff.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

betrug der Verlust an organischer Substanz 25·13%. Im folgenden seien die Ergebnisse der Elementaranalyse, bezogen auf die vorhandene organische Substanz, angeführt:

Ausgangsmaterial	Behandlung	Mittlere Elementarzusammensetzung in %			Atomverhältnis		
		C	H	O[1]	C	H	O[2]
Steinkohle A	unbehandelt	82·56	4·83	12·61	8·730	6·128	1
	$1^1/_2$ Monate lang behandelt	75·50	4·39	20·11	5·006	3·493	1
	$2^1/_2$ Monate lang behandelt	70·75	3·89	25·36	3·720	2·455	1
Steinkohle B	unbehandelt	80·41	4·83	14·76	7·264	5·235	1
	2 Monate lang behandelt	73·72	4·38	21·90	4·489	3·200	1
	5 Monate lang behandelt	66·76	3·88	29·36	3·032	2·114	1
Anthracit	unbehandelt	92·35	3·24	4·41	27·925	11·756	1
	$2^1/_2$ Monate lang behandelt	84·21	2·95	12·84	8·744	3·676	1

Die analytische Verfolgung der Veränderungen, die der Graphit erleidet, bot so große technische Schwierigkeiten, daß wir von ihr absahen. Kurz erwähnt sei jedoch das eigenartige Verhalten verschiedener Graphitsorten zur Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung. Verrührt man 3 bis 4 *g* der feingepulverten Substanz mit soviel Säure, daß ein ganz dünnflüssiger Brei entsteht, und überläßt diesen sich selbst, so kann man bei manchen Graphitsorten nach zwei- bis dreitägiger Einwirkung ein Erstarren des Gemenges zu einer steifen Gallerte und gleichzeitig ein teilweises Verschwinden der freien Chromsäure bemerken. Fein geschlemmter Graphit aus Budweis zeigte diese Reaktion äußerst schön, ebenso Ceylongraphit, dagegen lieferte ein Graphitmuster aus Mühldorf an der Donau keine Gallerte. Die Suspension wurde in diesem Falle nur etwas dickflüssiger. Es handelt sich dabei offenbar um denselben Vorgang, den Brodie[3] bereits beschrieben hat; nur ließ dieser Forscher die Oxydationsmittel, Mischungen von Schwefelsäure mit Salpetersäure, Kaliumchlorat oder Kaliumchromat, in der Wärme einwirken und erhitzte dann die ausgewaschenen Produkte. Die entstandene Gallerte bildet nach dem Verdünnen mit Wasser eine feine Suspension, die wir leider nicht zu filtrieren vermochten. Es bleibt daher die interessante Frage, ob sich der Graphit etwa durch Sauerstoffeintritt chemisch verändert hat, vorläufig offen.

Das Studium der Verschiebungen, die das Atomverhältnis bei den verschiedenen Materialien unter dem Einfluß des Säuregemisches erleidet, lehrt:

1. Daß die Phytomelane keine Ähnlichkeit mit Steinkohle und Anthracit haben. Jene sind unveränderlich, diese werden langsam in, verglichen mit der ursprünglichen Substanz, kohlenstoff- und wasserstoffärmere Körper verwandelt. Bei den Steinkohlen gelangten wir schließlich zu Reaktionsprodukten, die ihrer Zusammensetzung nach mit den Phytomelanen in Beziehung gebracht werden könnten. Zugunsten einer solchen, wenn auch nur generellen Beziehung sprach die Erwägung, daß die Phytomelane offenbar die unter den gegebenen Verhältnissen höchste erreichbare Oxydationsstufe einer

[1] Einschließlich geringer Mengen Stickstoff.

[2] Der vorhandene Stickstoff als Sauerstoff in Rechnung gestellt.

[3] Annales de Chimie et de Physique, 45 (1855), p. 351.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

— wenn der Ausdruck gestattet ist — hypothetischen Stammsubstanz (Zellulose?) darstellen, aus der sie hervorgegangen sind. Man vermochte sich nun ohneweiters zu denken, daß andere pflanzliche Stoffe verwandten Ursprungs unter denselben Verhältnissen als höchste Oxydationsstufe ähnliche Körper liefern würden, eine Annahme, die zu weiteren Versuchen zwang, auf die wir noch zurückzukommen haben.

2. Das Verhalten der Phytomelane gegen die Säuremischung macht es mehr als wahrscheinlich, daß sie schon in der Pflanze präexistieren, d. h. daß die von uns untersuchten Körper mit den kohleähnlichen Massen Hanausek's wenigstens in der Hauptsache wirklich identisch sind. Wir haben die Phytomelane durch eine Behandlung mit der Säuremischung in der Dauer von wenigen Tagen abgeschieden, eine Frist, die nach den vorliegenden Erfahrungen viel zu kurz ist, als daß sie ausreichen könnte, andere organische Stoffe in eine durch die Säuremischung nicht mehr angreifbare Form zu verwandeln. Nur die Tatsache, daß die Phytomelane wie einzelne Oxydationsprodukte des Graphits teilweise sogar mit allen Zeichen einer Entflammung »krepieren« (p. 4 [146]), kann unter gewissen Voraussetzungen gegen ihre Unversehrtheit im eben entwickelten Sinn ins Feld geführt werden. Leider haben wir von der wahren Natur dieser Vorgänge derzeit keine rechte Vorstellung. Das Aufflammen tritt sowohl im luftleeren Raum als auch im Stickstoffstrom ein, was beweist, daß es sich um einen intramolekularen Zerfall und um keine Entzündung gewöhnlicher Art handelt.

Zwecks Aufklärung der oben besprochenen Frage nach der Identität der bei Einwirkung des Säuregemisches auf Steinkohle entstehenden Produkte mit den Phytomelanen haben wir Abbauversuche angestellt, die aber bis auf eine Ausnahme negativ verliefen. Nur die Jodwasserstoffsäure greift die Phytomelane unter gewissen Bedingungen an. Ihre reduzierende Wirkung kann dazu benutzt werden, die neue Körpergruppe weiter zu kennzeichnen. Das Verhalten der aus Steinkohle gebildeten Substanzen, verglichen mit dem der Phytomelane, ist in dieser Hinsicht so verschieden, daß es eine Identität beider völlig ausschließt.

Läßt man auf Phytomelane im Einschlußrohr mehrere Stunden hindurch in Gegenwart von rotem Phosphor Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·75 einwirken, so erhält man je nach der Herkunft der Phytomelane, ohne daß ihre Struktur verändert würde, Produkte von grünlichgelber bis dunkelbrauner Farbe. Je niedriger der Kohlenstoffgehalt der Phytomelane ist, umso leichter werden sie angegriffen. Das Phytomelan aus *Dahlia variabilis* (W.) Desf. erleidet beispielsweise fast keine sichtbare Veränderung, während sich das aus *Tagetes patulus* L. und *erectus* L. nach mehrtägiger Behandlung in eine grünlichgelbe Masse verwandelt. Das Sekret aus *Carthamus tinctorius* L. zeigt insofern ein abweichendes Verhalten, als es sich unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure verhältnismäßig leicht in ein hellgelbes, fast weißes Produkt verwandelt. Bemerkenswert ist ferner, daß alle diese durch Reduktion erhaltenen Substanzen gegenüber Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung ebenso widerstandsfähig sind wie ihre Muttersubstanzen. Sie lösen sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel auf und haben die Eigenschaft, beim Erhitzen im Kölbchen aufzuflammen, verloren. Bei der Verbrennung geben sie reichlich Destillationsprodukte.

Die aus den Steinkohlen entstehenden widerstandsfähigen schwarzen Substanzen liefern, wenn sie mit der fünffachen Menge ihres Gewichtes Jodwasserstoffsäure und der halben Menge roten Phosphors 20 bis 30 Stunden lang im Einschlußrohr auf 160 bis 170° C. erhitzt werden, entweder vollkommen geschmolzene oder blasig aufgetriebene schwarze bis braune Massen, die sich zwar in der Hitze ebenfalls größtenteils verflüchtigen, aber in Chloroform, Benzol, Äther leicht löslich sind. Durch Alkohol werden daraus Körper gefällt, die nach dem Waschen und Trocknen noch etwas Jod enthalten und ein hellgelbes oder braunes Pulver bilden. Die durch Alkohol nicht fällbaren Anteile der Lösung in Chloroform sind höher jodierte Produkte, auf die wir zunächst nicht weiter Rücksicht genommen haben. Beim Öffnen der Einschlußröhren ist stets deutlicher Petroleumgeruch wahrnehmbar. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit bemerkt man eine dünne irisierende Ölhaut, doch waren die erhaltenen Mengen zu gering, um nähere

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Untersuchungen ausführen zu können. Offenbar bilden sich aus der Kohle neben Substanzen, die bei unseren Versuchen zunächst noch geringe Mengen Sauerstoff im Molekül enthalten, verschiedene Kohlenwasserstoffe. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei fortgesetzter Behandlung mit Jodwasserstoffsäure die Steinkohle glatt in Kohlenwasserstoffe übergeht. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen nach von uns vorgenommenen Versuchen übrigens auch Braunkohle, Zellulose, Stärke usw.

Aus den im nachfolgenden zusammengestellten Ergebnissen der Elementaranalyse erhellt der Einfluß, den die Jodwasserstoffsäure einerseits auf die Phytomelane, andrerseits auf die untersuchten Abkömmlinge der Steinkohle und vergleichsweise auch auf die vermutliche Stammsubstanz beider, auf die Zellulose, ausübt, und zwar haben wir für diesen Zweck typische Beispiele gewählt. Die Berechnungen gehen von der Annahme aus, daß der Reduktionsprozeß glatt verläuft. In Wirklichkeit dürfte dies aber nur bei den Phytomelanen der Fall sein; bei Steinkohle und Zellulose tritt anscheinend nebenher ein teilweiser Abbau und Jodierung ein. Die analysierten Produkte überwiegen indessen ihrer Menge nach so bedeutend, daß man sie wohl als jeweiliges Hauptergebnis der Reaktion ansprechen darf.

Substanz	Vor der Einwirkung der HJ						Nach der Einwirkung der HJ						Anmerkung
	Elementarzusammensetzung in %			Atomverhältnis			Elementarzusammensetzung in %			Atomverhältnis			
	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O	
Steinkohle A (nach $1^1/_2$ Monate dauernder Einwirkung der Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung)	75·50	4·39	20·11[1]	5·01	3·47	1[2]	76·95	8·19	14·86[1]	6·90	8·75	1[2]	Auf 1 Atom Sauerstoff, das ausgetreten ist, sind 12·65 Atome Wasserstoff eingetreten!
Phytomelan aus *Tagetes patulus* L. (nach 1 Monat dauernder Einwirkung der Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung)	71·76	3·40	24·85	3·86	2·17	1	81·70	9·03	9·27	11·74	15·45	1	Auf 1 Atom Sauerstoff, das ausgetreten ist, sind 4·34 Atome Wasserstoff eingetreten!
Zellulose (Filtrierpapier)	44·40	6·20	49·40	1·200	2·000	1	88·30	9·92	1·78	66·99	89·46	1	Es ist Wasser- und Sauerstoff im Verhältnis 2 : 5 ausgetreten

Wir sehen, daß sich die durch Einwirkung des Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisches veränderte Steinkohle gegen Jodwasserstoffsäure auch hinsichtlich der Sauerstoffabspaltung und Wasserstoffaufnahme anders verhält als das Phytomelan. Ihr Molekül schließt offenbar sehr viele doppelte oder mehrfache Bindungen ein, deren Sprengung den Eintritt und die Anlagerung einer zwei- und einhalbmal so großen Zahl von Wasserstoffatomen für je ein Sauerstoffatom erlaubt als beim Phytomelan aus *Tagetes patulus* L. Ganz anders reagiert die Zellulose; die gefundenen Werte deuten auf eine geringe

[1] Einschließlich geringer Mengen Stickstoff.

[2] Der vorhandene Stickstoff als Sauerstoff in Rechnung gestellt.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Wasserabspaltung, verbunden mit glatter Eliminierung des Sauerstoffs ohne jede merkbare Wasserstoffaufnahme. Das Verhältnis zwischen dem abgespaltenen Wasser und dem abgespaltenen Sauerstoff ist hier etwa 1 : 4, und zwar erwies es sich in verschiedenen Stadien des Abbaus bisher als konstant, eine Tatsache, die verdient, weiter verfolgt zu werden.

3. Zusammenfassung.

Aus unseren Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die bei gewissen Kompositen auftretenden, überaus widerstandsfähigen, kohleähnlichen Massen, die wir mit dem Sammelnamen »Phytomelane« bezeichnen, sind komplizierte, stickstofffreie, organische Verbindungen; ihre Isolierung gelang anscheinend ohne wesentliche Veränderung der ursprünglichen Zusammensetzung. Das aus *Carthamus tinctorius* L. abgeschiedene Produkt ist am kohlenstoffärmsten und sauerstoffreichsten. Die Phytomelane aus *Coreopsis Drumondii* Torr. et Gray und *Dahlia variabilis* (W.) Desf. sind dagegen am kohlenstoffreichsten und sauerstoffärmsten; alle anderen analysierten Körper zeigten in ihrer Elementarzusammensetzung eine unleugbare Ähnlichkeit. Diese Ähnlichkeit ist mit Rücksicht auf die relativ große Zahl der Fälle bei völlig verschiedener Herkunft der Präparate sehr auffallend und spricht dafür, daß wir es in den Phytomelanen aus *Helianthus annuus* L., *Tagetes erectus* L., *Zinnia elegans* Jacq., *Guizotia abyssinica* (L.) Cass., *Ageratum mexicanum* Sims. und *Tagetes patulus* L. mit den typischen Vertretern der ganzen Körpergruppe, in den übrigen drei Fällen aber mit Körpern von etwas abweichendem Verhalten zu tun haben. Für das Präparat aus *Carthamus tinctorius* L. ist eine Ausnahmestellung schon genetisch anzunehmen.[1] Keinesfalls lassen sich die kohlenstoffreichen Phytomelane aus *Coreopsis Drumondii* Torr. et Gray und *Dahlia variabilis* (W.) Desf. als Endglieder einer Reihe auffassen, die, vom kohlenstoffärmsten Produkt ausgehend, ihr Entstehen ein und demselben chemischen Prozeß verdankt. Träfe dies zu, so könnte das H : O-Verhältnis nicht so schwanken, wie es tatsächlich der Fall ist.

2. Die typischen Phytomelane enthalten den Wasserstoff und Sauerstoff sehr annähernd in gleichem Atomverhältnis wie Kohlehydrate, sind aber viel kohlenstoffreicher als diese. Während sich z. B. in der Zellulose das Atomverhältnis C : H : O auf 1·2 : 2 : 1 beläuft, stellt es sich bei den typischen Phytomelanen auf 3·7 : 2·1 : 1. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß es sich um hochmolekulare und für alle üblichen Untersuchungsmethoden unzugängliche Körper handelt, bei denen weder von einer vollständigen Reinigung noch von der Aufstellung bestimmter chemischer Formeln die Rede sein kann. Immerhin gestattet ein Vergleich des Atomverhältnisses bei den Phytomelanen mit jenem ihrer vermutlichen Stammsubstanz,[2] der Zellulose, den Schluß, daß der Prozeß, dem sie ihr Entstehen verdanken dürften, allem Anschein nach jenem ähnelt, den Croß und Bevan[3] für die Entstehung des Lignins und Tollens[4] für die Bildung der Pentosane annehmen, einer regressiven Stoffmetamorphose durch Wasseraustritt nach dem Schema:

$$x(C_6H_{10}O_5) - yH_2O.$$

3. Bei den Phytomelanen besteht nach den von uns gemachten Beobachtungen ein deutlicher Zusammenhang zwischen Farbe, Kohlenstoffgehalt und Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure. Die Farbe wird mit steigendem Kohlenstoffgehalt dunkler. Jodwasserstoffsäure bewirkt in kohlenstoffarmen Phytomelanen rascher Aufhellung als in kohlenstoffreichen. Ein Vergleich mit Steinkohle macht es sehr wahrscheinlich, daß die mehr oder minder starke Anlagerung von Wasserstoff bei der Reduktion gleichfalls mit

---

[1] T. F. Hanausek, Untersuchungen über die kohleähnliche Masse etc. Diese Denkschriften, Bd. LXXXVII.

[2] T. F. Hanausek, Sitzungsberichte d. Akad. d. Wiss., Bd. 116, Abt. I, 1907, p. 24 ff.

[3] Croß und Bevan, Cellulose and outline of the chemistry etc. London 1895, p. 111.

[4] Tollens, Journ. f. Landw., 1896, p. 171.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

der Farbe und dem Kohlenstoffgehalt in fester Beziehung steht. Daraus ergibt sich, daß wir die vorhandenen Träger untereinander doppelt oder mehrfach gebundener Kohlenstoffatome als die eigentlichen chromophoren Gruppen anzusehen haben.

4. Die mit Hilfe der Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung hergestellten Phytomelane haben die Eigenschaft oder enthalten einen Körper, der die Eigenschaft hat, sich beim Erwärmen unter Entflammung zu zersetzen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Tatsache und die bekannte Neigung der sogenannten Graphitsäure beim Erhitzen zu verpuffen, verwandte Erscheinungen sind.

5. Die untersuchte Steinkohle und übrigens auch andere organische Stoffe gingen unter der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure im Einschlußrohr zum Teil in Kohlenwasserstoffe über, die den Charakter und die Eigenschaften des Petroleums zeigen. Diese Beobachtung lehrt, daß es in Gegenwart stark reduzierender Agenzien weder einer besonders hohen Temperatur noch eines starken Druckes bedarf, um aus pflanzlichen Stoffen Erdöl zu bilden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Denkschriften der Akademie der Wissenschaften.Math.Natw.Kl. Frueher: Denkschr.der Kaiserlichen Akad. der Wissenschaften. Fortgesetzt: Denkschr.oest.Akad.Wiss.Mathem.Naturw.Klasse.

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: 87

Autor(en)/Author(s): Dafert Franz Wilhelm von Senseltimmer, Miklauz R.

Artikel/Article: Untersuchungen über die kohleähnliche Masse der Kompositen (Chemischer Teil). 143-152