

so neuartige Farbeffekte, wenn auch manche Eigenschaften, wie der Griff, leicht leiden; das Verfahren kann im wesentlichen nur bei kurzlebigen Modestoffen, nicht bei solchen aus wertvoller Wolle, von Bedeutung sein. Wichtiger könnte die Verwendung in der Baumwollindustrie werden.

Kurz, mit dem vergrößerten Umfang der Herstellung und der Erschließung neuer Gebiete sind neue technische Probleme aus wirtschaftlichen Motiven heraus entstanden. Hierbei hat sich zweifellos das Qualitätsniveau des Produktes stetig verbessert; vor allem gelang es, die Wasserfestigkeit erheblich zu steigern.

Aber die Problemstellung des Chemikers liegt darin, durch die tiefere Erkenntnis der Faserstruktur und ihrer physikalischen Bedeutung, durch Beherrschung der hochmolekularen Stoffe zur Faserstoffsynthese zu gelangen. Die komplizierte Feinstruktur der gewachsenen Faser in Pflanze und Tier ist mechanisch nicht nachzuahmen, beim Verfahren der Seidenspinner wird man bleiben; aber in der Erweiterung und der zielbewußten Schaffung neuer Fasersubstanzen liegt das Ziel.

\*

Seitdem die Industrie den Erfolg systematischer Laboratoriumsarbeit zur Überwindung technischer Hindernisse erfaßt hat, bedient sie sich dieses Hilfsmittels. Dort, wo sie das Problem der Faserstoffforschung zuerst in seinem Umfang begreift, wird sie einen wesentlichen Schritt in der Erkenntnis der organischen Naturstoffe tun, deren fortschreitende experimentelle Durchdringung den nächsten großen technischen Kulturfortschritt bilden könnte.

[A. 28.]

## Die Rauchgasschäden der Vegetation im Licht der Stoffwechselpathologie.

Von Prof. Dr. KURT NOACK.

Mitteilung aus dem botanischen Institut der Universität Erlangen.

(Eingeg. 10. Nov. 1925.)

Die zahlreichen Studien über die pflanzenschädliche Wirkung der Rauchgase, bzw. deren ausschlaggebender Komponente, der schwefligen Säure, haben nach der formalen Seite hin reichliches Material erbracht, geben jedoch keine Möglichkeit, eine lückenlose Kausalreihe vom Eindringen des Schwefeldioxyds in die Pflanze bis zum Eintritt pathologischer Erscheinungen oder des Todes herzustellen. Die Gründe hierfür sind folgende: 1. Meist wurden Pflanzen mit hoher Organdifferenzierung (Kräuter, ja ganze Bäume) untersucht, so daß nicht entschieden werden kann, welche der zahlreichen, tatsächlich nachweisbaren Einzelstörungen, wie Hemmung des Assimilations- und Atmungsstoffwechsels, Behinderung des Wassertransports, Bodenauslaugung usw. als unmittelbare Ursache des pathologischen Zustands anzusprechen ist. 2. Die im Experiment angewandten Beräucherungsmethoden waren wohl der Quantität, nicht jedoch der Einwirkungsdauer nach so beschaffen, daß sie die physiologische Herauslösung eines bestimmten Teilprozesses im pathologischen Geschehen ermöglicht hätten. Nur eines steht in dieser Hinsicht mit Sicherheit fest: Die belichteten grünen Pflanzen besitzen eine besonders große Empfindlichkeit gegen Rauchgase, wie auch die Kohlensäureassimilation der gegen Rauchgase empfindlichste Stoffwechselvorgang ist. Aber diese Feststellung gibt keine unmittelbare Kausalerklärung für die schweren sichtbaren Schädigungen, zumal diese so frühzeitig einsetzen, daß an ein durch die Assimilationssistierung bedingtes Verhungern der Pflanze nicht gedacht werden kann.

Ebenso kommt, wie nachher gezeigt wird, das bekannte Symptom der Chlorophyllausbleichung nur als Folgeerscheinung der Rauchgasvergiftung in Betracht.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Chemismus der Kohlensäureassimilation gelang es mir, die Vorgänge bei der Schwefeldioxydvergiftung der chlorophyllhaltigen Pflanzen dem Verständnis näher zu bringen<sup>1)</sup>.

Zur Untersuchung verwandte ich das im Wasser untergetaucht lebende Moos *Fontinalis*, eine Pflanze, die schon häufig zu Assimilationsversuchen geeignet hat und die fast ausschließlich aus mikroskopisch dünnen, nur grüne Zellen enthaltenden Blättchen besteht. Dadurch fallen alle die Schwierigkeiten weg, die bei den üblichen Rauchgasversuchen mit Luftblättern durch deren Dicke, durch die Anwesenheit der schwer durchlässigen Epidermis und der sehr sensiblen Spaltöffnungsapparate, der Gaseintrittsporten, die Ergebnisse trüben. Außerdem erlaubt die genannte Versuchspflanze, die schweflige Säure in Form einer leicht dosierbaren Natriumbisulfitlösung anzuwenden und den Assimilationsgaswechsel, das heißt den hierbei ausgeschiedenen Sauerstoff in einfacher Weise nach dem Winkler-Romijnschen Verfahren zu bestimmen.

Vorversuche ergaben, daß eine Störung der Kohlensäureassimilation auch eintritt, wenn die Bisulfitbehandlung im Dunkeln vorgenommen wird und die anschließende Assimilationsuntersuchung in reinem, kohlen-säurehaltigem Wasser erfolgt; damit ist eine weitere Vereinfachung gegeben. Die Pflanzen wurden daher nach Bestimmung ihrer normalen Assimilationsleistung 24 Std. im Dunkeln mit einer 0,0005 % igen Natriumbisulfitlösung behandelt, 5 Std. gründlich ausgewaschen und hierauf mehrere Tage lang bei starker konstanter Belichtung und 10° auf ihre Assimilationsleistung untersucht. Gleichzeitig wurde an Dunkelkontrollen der Atmungs-gaswechsel bestimmt. Es zeigte sich, daß die Assimilation schon in den ersten, auf die Vorbehandlung folgenden Zeitabschnitten auf ein Minimum zurückging und vom dritten Tage an völlig sistiert war; vom vierten Tage an machte sich rasch fortschreitendes Ausbleichen und Absterben der Blätter unter steigender Sauerstoffabsorption bemerkbar. Der Gaswechsel der Dunkelkontrollen, d. h. die Atmung, nahm innerhalb der vier Tage nur unwesentlich ab; außerdem waren die Blätter in diesem Fall durchweg lebend und normal grün geblieben und zeigten, am fünften Tag belichtet, sogar noch Assimilationsfähigkeit. Dieser Grundversuch ergibt die Möglichkeit, den Komplex der Schwefeldioxydschädigung in einzelne Glieder zu zerlegen.

In Anbetracht der starken Beteiligung des Lichtes war zunächst mit der an sich unwahrscheinlichen Möglichkeit zu rechnen, daß die Giftigkeit der schwefligen Säure durch Belichtung eine unmittelbare Steigerung erfährt. Dies konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß sich mit einem von der schwefligen Säure stark verschiedenen und chemisch trägeren Stoff, dem Phenylurethan, genau die oben beschriebenen Wirkungen erzielen ließen. Diese Tatsache weist noch einen Schritt weiter; sie zeigt, daß die unmittelbare Ursache des Absterbens schwefligsäurekranker grüner Pflanzen im Licht nicht unmittelbar auf der Wirkung der schwefligen Säure beruhen kann; Phenylurethan ist eine verhältnismäßig ungiftige Substanz, deren ausgesprochene Wirkung auf den Assimilationsapparat (Hemmung der Assimilation) nach O. Warburg lediglich auf ihrer Oberflächenaktivität beruht. Wenn nun, wie ich feststellte, das Phenyl-

<sup>1)</sup> K. Noack, Z. f. Botanik 17, 481—548 [1925].

urethan bei längerer Belichtung außerdem eine Ausbleichung und Abtötung zur Folge hat, die ebenso mit schwefliger Säure erzielt werden kann, so muß gefolgert werden, daß sich zwischen die in beiden Fällen gleichartigen letzten Stadien des Krankheitsprozesses und ihren ersten Anlaß weitere Glieder einschoben, und daß das erste innere Glied der Kette lediglich in einer mit Phenylurethan oder schwefliger Säure erreichbaren Assimilationshemmung beruht, womit natürlich noch nicht gesagt ist, daß die beiden genannten Stoffe an demselben Punkt des komplizierten Assimilationsapparats angreifen, eine Frage, die hier nicht erörtert zu werden braucht.

Der Kernpunkt bei der Untersuchung der Schwefeldioxydkrankheit grüner Pflanzen ist also in der Frage nach den Zwischengliedern gegeben. Die Annahme eines durch Assimilationssistierung bedingten Hungertodes scheidet, wie schon erwähnt, von vornherein aus, da zur Erreichung von Hungerzuständen ungleich größere Zeiträume als zur Erzielung einer Schwefeldioxydschädigung erforderlich sind. Dagegen ist ein Fingerzeig einmal in der Tatsache gegeben, daß das Licht eine wichtige Rolle spielt, zum zweiten darin, daß das Chlorophyll im Verlauf der Krankheit ausbleicht. Damit wird nun das Chlorophyll mit seinen photochemischen Eigenschaften in den Vordergrund gerückt.

Nachgewiesenermaßen enthalten die Assimilationsorgane der Zelle, die sogenannten Chloroplasten, das Chlorophyll in lebhaft rot fluoreszierendem Zustand. Damit wird der Anschluß an die Feststellung Tappeiners (1904) gefunden, wonach die fluoreszierenden organischen Farbstoffe bei Belichtung eine starke Giftwirkung auf das lebende Protoplasma ganz allgemein besitzen. Paramäcien z. B. sterben in einer besonnten Eosinlösung 1:10 000 in wenigen Sekunden ab, während sie im Dunkeln tagelang darin zu leben vermögen; für das Chlorophyll wurde von anderer Seite dieselbe Feststellung gemacht. Es steht daher nichts im Wege, dem fluoreszierenden Chlorophyll in den Chloroplasten der Pflanzenzelle dieselbe, von Tappeiner als photodynamisch bezeichnete Wirkung auf das Plasma der eigenen Zelle zuzuschreiben, vorausgesetzt, daß die Frage geklärt wird, warum dem Chlorophyll in normalen Zellen keine Giftwirkung auf das Plasma zukommt. Diese Klärung glaube ich dadurch erbracht zu haben, daß ich den Chemismus der photodynamischen Wirkung näher charakterisieren und ihn in Beziehung zum Assimilationsprozeß selbst setzen konnte.

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> wies ich nämlich nach, daß die photodynamische Wirkung der fluoreszierenden organischen Farbstoffe beliebiger Art in einer durch Belichtung bedingten Peroxydbildung besteht, die nicht näher definiert werden kann, sich jedoch keineswegs auf Bildung von Wasserstoffperoxyd beschränkt, da die peroxydische Wirkung solch belichteter Farbstofflösungen die des Wasserstoffperoxyds an Stärke übertrifft. Als Beweis für die Oxydationswirkung ist z. B. zu erwähnen, daß die photodynamische Wirkung auf Paramäcien durch Mangansalz als Sauerstoffüberträger stark beschleunigt, durch neutrales Natriumsulfit vollständig hintangehalten werden kann.

Um zum Chlorophyll zurückzukommen, so ist der entsprechende Nachweis insofern schwieriger, als dieser Farbstoff sich nach Willstätters Befunden in Wasser kolloidal löst und in diesem Zustand nicht fluoresziert und nur mit organischen Lösungsmitteln molekulardisperse, fluoreszierende Lösungen erhalten werden. Es ist

mir nun neuerdings gelungen, auch in fluoreszierenden Chlorophyllösungen bei Belichtung peroxydische Reaktionen nachzuweisen. Alkoholische Chlorophyllösungen vermögen auch in starker Verdünnung (1 : 500 000) Benzidin in intensivem Licht zu einer über das Benzidinblau hinausgehenden violetten Oxydationsstufe zu oxydieren, wobei es sich vermutlich um eine holochinoide Diphenochinon-diimoniumverbindung handelt. Die oxydierende Wirkung kommt sämtlichen untersuchten fluoreszierenden Chlorophyllderivaten in organischen Lösungsmitteln zu, nicht dagegen dem Kupferchlorophyll, das auch in organischen Lösungsmitteln keine Fluoreszenz zeigt. Beiläufig sei erwähnt, daß die Benzidinoxidation auch durch Eosin im Licht bewirkt werden kann, und zwar wird die Reaktion bei Anwendung wässriger Lösungen durch Zusatz von Mangansalzen deutlich beschleunigt und kann bei Gegenwart größerer Halogensalzmengen längere Zeit auf der Stufe des Benzidinblaus festgehalten werden; z. B. färbt sich eine wässrige Benzidinlösung, mit Eosinnatrium 1 : 10 000 + 10% Natriumchlorid + etwas Mangansulfat versetzt, im Sonnenlicht blitzartig blau.

Die photooxydative Wirkung des Chlorophylls auf Benzidin tritt nun auch auf, wenn sich der Farbstoff am natürlichen Ort seines Vorkommens, in den Chloroplasten, befindet. Werden durch Trocknen oder Abbrühen getötete, oder auch frische Blätter in Benzidinlösung belichtet, so färben sich die Chloroplasten, und zwar lediglich diese, nach einiger Zeit braunviolett, während die Dunkelkontrollen rein grün bleiben. Daraus geht hervor, daß dem Chlorophyll auch am Ort seines natürlichen Vorkommens starke photooxydative Wirkung zukommt und es kann kein Zweifel bestehen, daß diese Eigenschaft in irgendeinem, noch nicht näher definierbaren Zusammenhang mit der biologischen Funktion des Chlorophylls, der Reduktion der Kohlensäure zur Oxydationsstufe des Formaldehyds, stehen muß.

Damit ist nun der Anschluß an die Verhältnisse bei der Rauchgasschädigung gefunden, betreffs derer weiter oben die Frage offen gelassen werden mußte, warum dem Chlorophyll erst nach Sistierung der Assimilation eine Giftwirkung zukommt. Die Antwort lautet nun: Im normalen Zustand findet die photochemische Energie des Chlorophylls ihren Acceptor in der Kohlensäure, die dadurch reduziert wird. Sowie aber aus irgendeinem Grunde, vorliegendenfalls infolge der Schwefeldioxydeinwirkung, dieser Acceptor nicht mehr mit dem durch die Lichtwirkung entstandenen, seiner Konstitution nach unbekannten Peroxyd reagieren kann, tritt eine Ablenkung auf einen anderen Acceptor ein, auf das Protoplasma; d. h. es kommt nun zu einem Angriff auf die lebende Zelle im Sinn der photodynamischen Wirkung Tappeiners, wie sie von außen her durch belichtetes Eosin ebenso erreicht werden kann und die nach dem oben gesagten als Oxydation zu betrachten ist. Die grüne Pflanze besitzt daher in ihrem wichtigsten Ernährer, dem Chlorophyll, zugleich ein tödliches Gift. Das gesuchte Zwischenglied bei der Rauchgasvergiftung grüner Pflanzen ist somit in der photooxydativen Wirkung des Chlorophylls gefunden, wodurch sich die besonders hohe Schwefeldioxydempfindlichkeit belichteter grüner Pflanzen erklärt. Selbstverständlich findet ein so aktiver Stoff wie die schweflige Säure auch noch andere Angriffspunkte in der lebenden Zelle als den Assimilationsapparat. Jedoch können die anderen Giftwirkungen vorläufig nur unter den Begriff einer allgemeinen Plasmanschädigung gebracht werden, lassen sich aber, wie ich eingangs gezeigt habe, durch geeignete Dosierung derart in den Hintergrund drängen, daß die Schädigung des

<sup>2)</sup> Z. f. Botanik 12, 273 [1920].

höchst empfindlichen Assimilationsapparats mit ihren Folgen das Krankheitsbild beherrscht.

Von diesem Standpunkt aus rückt die bekannte Erscheinung der durch Rauchgase bewirkten Chlorophyllausbleichung für die Kausalerklärung in den Hintergrund, läßt sich jedoch ohne weiteres in den gegebenen Rahmen einfügen. Viele fluoreszierende organische Farbstoffe sind bei Sauerstoffgegenwart sehr lichtempfindlich und können, wie ich besonders beim Eosin und Chlorophyll nachwies, durch geringe Mengen neutralen Natriumsulfits lange Zeit vor Ausbleichung geschützt werden; hierbei wird das Sulfit in titrimetrisch meßbarem Maße zu Sulfat oxydiert. In diesem Fall stellt das Sulfit den Acceptor für die photooxydative Energie dar; fehlt dieses, so wird der Farbstoff selbst zum Acceptor, d. h. er bleicht infolge Oxydation aus. Daß die Chlorophyllausbleichung in der Pflanzenzelle auf dieselbe Weise zustande kommt, konnte ich wie folgt zeigen: Grüne Blätter, die auf irgendeine Weise abgetötet werden, bleichen in starker Belichtung in kurzer Zeit aus; damit ist eine meßbare Sauerstoffabsorption verbunden derart, daß Ausbleichgeschwindigkeit und Sauerstoffverbrauch in streng linearer Proportion zu der vorhandenen Sauerstoffmenge stehen. Kolloidale, d. h. nicht fluoreszierende Chlorophyllösungen haben eine ungleich geringere Ausbleichgeschwindigkeit wie molekulardisperse, fluoreszierende.

Werden diese Befunde auf die Ausbleichung schwefeldioxydkrankter Blätter übertragen, so ergibt sich, daß dieses Symptom seine Ursache analog der Protoplasmaschädigung in der Ablenkung der mittels des Chlorophylls zustande gekommenen Photooxydationsenergie auf den Farbstoff selbst hat, wobei übrigens die Carotine in die Oxydation mit hineingerissen werden. Damit wird auch erwiesen, daß die Ausbleichung nicht durch direkte Einwirkung der schwefligen Säure auf das Farbstoffmolekül zustande kommt, eine oft schon geäußerte Ansicht, die im übrigen schon dadurch widerlegt ist, daß, wie eingangs gezeigt wurde, im Dunkeln keine Ausbleichwirkung in grünen Zellen durch Bisulfit eintritt.

Somit stellen Plasmaschädigung und Chlorophyllausbleichung zwei getrennte Folgeerscheinungen der Assimilationshemmung dar, die ihrerseits ihre Ursache in der Einwirkung der schwefligen Säure hat. Häufig liegen Zelltod und Chlorophyllausbleichung zeitlich nahe beieinander; ebenso häufig erblickt man jedoch an rauchkranken Blättern abgestorbene, noch grüne Partien, eine Erscheinung, die auf sekundäre Ursachen, wie lokalen Wassermangel, zurückgeführt werden kann. Ebenso muß die verschiedene Rauchgasresistenz der einzelnen Pflanzenarten auf sekundäre, zum Teil im anatomischen und morphologischen Aufbau begründete Momente zurückgeführt werden.

Die Folgen der Schwefeldioxydeinwirkung auf grüne Pflanzen stellen nach alledem keinen pathologischen Einzelfall dar: dieselben Symptome müssen bei jeder Art von Hemmung der Kohlensäureassimilation auftreten, solange eine Lichteinstrahlung in die grüne Zelle erfolgt. Im vorstehenden habe ich dies für die Entwicklung von Phenylurethan gezeigt, dem sich sicher noch eine Reihe anderer Substanzen anschließen werden. Am einfachsten kann eine Assimilationshemmung durch Kohlensäureentzug bei Fortdauer der Belichtung erzielt werden; es ist schon lange bekannt, daß grüne Blätter unter diesen Umständen rasch absterben. Schon Jost (1895) hat diese Erscheinung vermutungsweise auf eine Vergiftung durch das Chlorophyll zurückgeführt.

In diesem Zusammenhang mag noch eine Beobachtung an den hochorganisierten Blättern einer Landpflanze

geschildert werden: Zur Untersuchung kamen die abgeschnittenen Blätter der Liliaceenpflanze *Hemerocallis*, bei der die eine Blathälfte rein weiß, die andere normal grün war. Die Blätter kamen kurze Zeit in eine Atmosphäre mit geringem Schwefeldioxydgehalt, wurden dann unter der Luftpumpe von überschüssigem Schwefeldioxyd befreit und nach 24 stündigem Aufenthalt im Dunkeln, wo sich keine Schädigungssymptome bemerkbar machten, zum Teil in diffuses Tageslicht gestellt, zum Teil im Dunkel belassen. Nach 3–6 Tagen zeigten die grünen Hälften der Lichtblätter deutliche Schädigung in Form fleckiger Schrumpfung, während die weißen Hälften bis zu drei Wochen vollständig frisch blieben, so lange wie die Dunkelkontrollen, deren gesamte Blattoberfläche bis zu diesem Zeitpunkt normal geblieben war. Der Einfluß des Chlorophylls machte sich also entscheidend bemerkbar.

Ich glaube daher, die inneren Ursachen der besonders starken Giftigkeit der schwefligen Säure für belichtete grüne Pflanzen erklären zu können: Es liegt eine Kette einzelner Prozesse vor, derart, daß die eigentliche Wirkung der schwefligen Säure lediglich in einer Hemmung der Kohlensäureassimilation besteht; dadurch wird die photooxydative Energie des Chlorophylls, die normalerweise in der Kohlensäure ihren Acceptor findet, auf andere Acceptoren abgelenkt. Diese sind einmal im Protoplasma als Ganzem, ferner im Chlorophyll selbst gegeben, so daß Zelltod und Chlorophyllausbleichung die Folgen eines oxydativen Eingriffs darstellen, während die schweflige Säure selbst an den Prozessen nur mittelbar beteiligt ist.

Für die Land- und Forstwirtschaft bedeutet dieser Befund eine grundsätzliche Erhärtung der bislang mehr als Erfahrungstatsache gewerteten Feststellung, daß die Rauchgaseinwirkung bei Sonnenschein *ceteris paribus* schwerere Folgen nach sich zieht als bei bedecktem Himmel. Denn es zeigt sich im Experiment, daß die photooxydative Wirkung des Chlorophylls in direktem Sonnenlicht derjenigen im diffusen Tageslicht um ein Vielfaches überlegen ist. [A. 213.]

## Neuere Untersuchungen zum Wachstum und zur Auflösung von Kristallen.

Von Prof. Dr. K. SPANGENBERG, Kiel.

Referat über einen am 28. Jan. 1926 vor dem Bezirksverein Schleswig-Holstein des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag.

(Eingeg. 11. Febr. 1926.)

Nach der Erkenntnis des strukturellen Aufbaues der kristallisierten Materie wird die Lösung der Frage nach Werden und Wachsen der Kristalle immer dringender notwendig. Trotz der mannigfachen Probleme, die ihre Entstehung, d. h. die Keimbildung, birgt, führt die Notwendigkeit makroskopisch messender Untersuchungsweise zunächst zur Lösung der Frage nach den Wachstumsvorgängen, bzw. ihrer Umkehrung, den Auflösungsvorgängen, die sich an großen Kristallen verfolgen lassen.

Die eigentlichen experimentellen Arbeiten zu dieser Frage beginnen mit F. Becke<sup>1)</sup> und führten A. Johnson<sup>2)</sup> in konsequenter Durchführung des angenommenen Prinzips der konstanten Verschiebungsgeschwindigkeiten der vom „Lösungsmittel angetriebenen“ Flächen zu seiner kinematischen Theorie des Kristallwachstums. Der Vortr. erläuterte an Beispielen die Grundzüge und Folgerungen

<sup>1)</sup> F. Becke, *Tscherm. Mitt.* 11, 349 [1890].

<sup>2)</sup> A. Johnson, *Wachstum u. Auflösung der Kristalle*. Leipzig 1910.