

sichtiger wird.“ Auch Schendell<sup>69</sup>) ist der Ansicht, daß das Vorhandensein des elektrischen Feldes nicht unbeachtet bleiben darf. Stäger<sup>70</sup>) ist nicht der Ansicht, daß ein Einfluß des elektrischen Feldes stattfindet. Er weist auf die Versuche von Rodman<sup>71</sup>), der bei Versuchen mit hohen Periodenzahlen (bis zu 1 000 000) und hohen Spannungen (bis 100 000 Volt) keinen Einfluß erhielt, und Crago und Hoduette<sup>72</sup>), die ebenfalls die Zusammenhänge zwischen Schlammbildung bzw. Ölzersetzung und elektrischem Feld untersuchten, hin. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß das elektrische Feld bis zur Koronaposition keinen Einfluß auf das Öl ausübt. Bei Erreichen der Koronaposition traten jedoch Ionisationserscheinungen auf. Auch Stäger selbst hat bei Versuchen keine Änderung der Verschlammung festgestellt, nur der an den Wicklungen abgesetzte Schlammi wurde rasch aufgelockert.

Andersen<sup>73</sup>) gibt an, daß in Gegenwart von Kupfer und Eisen bei der dort angewandten Prüf-

<sup>69</sup>) Elektrizitätswirtschaft 1927, 316.

<sup>70</sup>) Sonderheft des D.V.M., S. 11. <sup>71</sup>) Electric Journ. 1923.

<sup>72</sup>) Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 44, 219 [1925].

<sup>73</sup>) Asea Tidning 16, 92 [1924].

methode die Schlammbildung um 100%, die Bildung von Säure- und löslichen Teerstoffen und Harzen um 35% höher war, wenn das elektrische Feld angelegt wurde. Das elektrische Feld hatte eine durchschnittliche Stärke von 10 000 Volt.

Ob es sich bei den von Andersen beobachteten Erscheinungen nicht vielleicht nur um eine durch den Strom verursachte Wärmewirkung handelt, bleibe hier dahingestellt<sup>74</sup>). Es muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß verschiedene Öle verschieden auf den Strom reagieren; aus diesem Grunde kann sich die von Andersen vorgeschlagene Prüfung vielleicht als nützlich erweisen; allerdings ist ja im allgemeinen kein sehr großes elektrisches Feld im Transformator vorhanden.

Damit sind die Faktoren, die die Veränderungsvorgänge des Transformatorenöls beeinflussen, wohl zu einem wesentlichen Teil erörtert worden, und es werden in einer weiteren Arbeit die gebildeten Veränderungsprodukte und die Schutzmaßnahmen, die zur Verlängerung der Lebensdauer der Ölfüllung der Transformatoren dienen sollen, besprochen werden.

[A. 136.]

<sup>74</sup>) Vgl. Heyd, Petroleum 1926, 551.

## Die Pufferung als biologisches Prinzip.

Von Dr. VIKTOR BERMANN, Olmütz.

(Eingeg. 28. November 1928.)

Eine Fülle von Erscheinungen, die mit Lebensvorgängen in der Natur im Zusammenhang stehen, findet ihre teilweise Erklärung in jener interessanten Eigenschaft, die man gewöhnlich als Pufferung bezeichnet. Man versteht darunter die manchmal ganz bedeutende Resistenz von Stoffen oder Lösungen gegenüber Änderungen ihrer aktuellen Acidität. Diese Eigenschaft ist von fundamentaler Bedeutung und, da sie überall und auf allen Gebieten organischen Lebens anzutreffen ist, wird man ihre Existenz als eine unbedingt notwendige Voraussetzung für eine normale Lebenstätigkeit ansprechen und ihr die Kennzeichnung als biologisches Prinzip mindestens in demselben Maße zubilligen müssen als etwa der Bakterientätigkeit oder dem Liebigschen Minimumgesetze für den Aufbau der höheren Pflanzen.

In folgendem soll ein kurzer Überblick über die Pufferung (7) in verschiedenen Gebieten und die daraus folgenden praktischen Resultate gegeben werden.

Es liegt nahe, daß das Studium der Pufferung biologisch besonders vorteilhaft an niederen Pflanzen, z. B. der Hefe, erfolgen wird. Man kann hierbei sowohl die Einwirkung verschiedener gepufferter Nährlösungen auf die Hefe als auch umgekehrt die Beschaffenheit der Gärmedien durch die Lebenstätigkeit der Hefe studieren. Als technisches Beispiel der ersten Art möge die Preßhefefabrikation herangezogen werden. Hier dient die gut gepufferte Melasselösung, die mit Nährsalzen versetzt ist, als Nährlösung für die Hefe. Ist die Melasse nicht genügend gepuffert, so degeneriert die Hefe. Eine solche Melasse kann aber durch Zufügung gut puffernder Stoffe unschädlich gemacht werden. Dieses Verhalten ist in der Praxis wiederholt beobachtet und die Gegenmaßnahmen sind in der angegebenen Richtung mit Erfolg angewandt worden.

Mißt man die Titrieracidität während einer normalen Hefegärung, so beobachtet man ein Ansteigen von 0,1 auf den zehn- bis fünfzehnfachen Wert der Anfangsacidität (1,0—1,5) und nachher ein Fallen auf un-

gefähr den Anfangswert. (0,1 Acidität bedeutet, daß 100 ccm Maische durch 0,1 ccm  $n/1$  Natronlauge gegen Lackmus als Indicator neutralisiert werden.) Würde man aber dieselbe Hefe in Wasser aufschlemmen, das mit der gleichen der Titrieracidität im Maximum entsprechenden Säuremenge versetzt ist, so würde die Hefe, wenn nicht binnen kurzer Zeit getötet, so mindestens plasmolysiert und schwer geschädigt sein. Diese paradoxe Tatsache findet ihre erschöpfende Erklärung in der puffernden Wirkung des Nährmediums und der durch die Gäraktivität gebildeten Stoffe. Untersucht man nämlich die Änderung der Pufferung während der Gärung, so findet man, daß die Pufferung zunimmt und eben da am kräftigsten einsetzt, wo die Titrieracidität ihren höchsten Wert erreicht<sup>1)</sup>.

In der Praxis ist die Tatsache bekannt, daß eine Gärung im technischen Sinne unmöglich ist, wenn als Nährlösung reiner Zucker (Raffinadezucker) mit mineralischen Salzen angesetzt wird, daß es aber möglich ist, eine solche Zuckerlösung zu vergären, wenn man statt Raffinadezucker den weitaus billigeren Rohzucker verwendet. Hierfür hatte man bisher keine ausreichende Erklärung. Nach den vorausgeschickten Erörterungen dürfte es klar sein, daß die, wenn auch geringen, am Zucker haftenden Mengen puffernder Melasse bereits genügen, um die Nährlösung so weit zu puffern, daß eine Gärung möglich ist.

Es möge an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei Lebensvorgängen, wie der Gärung, Atmung, Verdauung usw., eine erhöhte Säurebildung auftritt und auftreten muß, und daß die Natur selbst dafür sorgt, die schädlichen Wirkungen der Säurebildung zu kompensieren, indem die Träger der dabei stattfindenden chemischen Umsetzungen, puffernde Stoffe, in erster Linie Eiweißstoffe sind. Die theoretisch wichtigen Gärversuche von Pasteur, Duclaux, Wildiers und Kossowicz ergaben, daß eine Hefe-

<sup>1)</sup> Wechschr. Brauerei 43, 44 [1925].

gärung in reiner Zuckerlösung und anorganischen Nährsalzen nur dann möglich ist, wenn die Gärung mit sehr viel Hefezellen angesetzt wurde; bei Ansatz einer einzigen Hefezelle oder nur weniger Zellen geht die Gärung nur bei Zusatz gewisser organischer Stoffe, wie Hefeextrakt, Malzauszug usw. vor sich. Dies führte zur Aufstellung der bekannten „Bios-Theorie“ von Wildiers<sup>2)</sup>, welcher die These aufstellte, daß zum organischen Leben ein bestimmter organischer Stoff notwendig sei, den er „Bios“ nannte und der im Malzextrakt und Hefeextrakt enthalten ist. Man wird zugeben, daß diese Theorie wenig befriedigend ist und mehr oder weniger durch Namensgebung eines rätselhaften, durch nichts definierten Stoffes unsere Unwissenheit verbirgt. Betrachtet man die vorerwähnten klassischen Versuche Pasteurs, Duclaux' usw. unter dem Gesichtswinkel der Pufferung, so findet man eine ungezwungene Erklärung: Das „Bios“ Wildiers ist nichts anderes als die Umschreibung der notwendigen Voraussetzung jeder Gärung, daß das Gärmedium gepuffert sein muß. Ist dies nicht der Fall, so muß durch Zusatz gut puffernder Stoffe, wie Hefeextrakt, Malzauszug usw., diese physiko-chemische Bedingung geschaffen werden, sonst geht eine einzelne Hefezelle zugrunde. Sind aber viele Zellen vorhanden, so gehen bei schlecht puffernder Nährlösung wohl auch einige Zellen zugrunde, ermöglichen aber durch Austritt des ausgezeichnet puffernden Zellinhalts (Hefeextrakt) den restlichen Zellen, sich zu entwickeln.

Dieser letzte Umstand ist im Hinblick auf die Entwicklung peptischer Enzyme von einiger Bedeutung. Wenn die Hefe in ihrem Nährsubstrat nicht die natürlichen Bedingungen vorfindet, die zu ihrer Weiterentwicklung notwendig sind, so trachtet sie, diese so weit es ihr möglich ist, selbst zu schaffen. Wenn also Hefe in einer schlecht gepufferten Lösung angesetzt wird, so hat sie das Bestreben, Pufferstoffe in die Lösung zu entsenden, und zwar in der Weise, daß sie ihr Körpereiweiß selbst abbaut, um das abgebauten Eiweiß in die Nährlösung zu bringen. Da der Abbau durch peptische Enzyme erfolgt, so muß eine Hefe in einem schlecht gepufferten Medium bedeutend mehr peptische Enzyme entwickeln als in einem gut gepufferten. Dies läßt sich experimentell beweisen. Von zwei Hefegärungen, die mit der gleichen Hefe in der gleichen Gewichtsmenge angesetzt wurden, wurde die eine (A) normal geführt, die andere (B) durch teilweise Enteiweißung mittels Tannin schlecht puffernd gemacht; im übrigen erfolgte die Dosierung der Nährstoffe so, daß in beiden Maischen die gleichen Mengen zur Verfügung standen. Die Hesen wurden bei geringerer Temperatur getrocknet, mit „A“ und „B“ bezeichnet und an Prof. A. Fodor der Universität Jerusalem gesandt, der sich speziell mit der Untersuchung peptischer Enzyme befaßt. Vollkommen in dem Sinne, wie es zu erwarten war, berichtete Fodor, daß die Hefe „B“ etwa zweieinhalbmal soviel peptische Enzyme enthalten hatte als die Hefe „A“, und fragte an, ob verschiedene Heferrassen verwendet wurden, da ihm dieser gewaltige Unterschied aufgefallen sei. Seine weitere Beobachtung der starken Granulierung dieser Hefe (Degenerationserscheinung) stützt gleichfalls die Puffertheorie, denn in dem schlecht gepufferten Nährsubstrat mußte eine Degeneration der Hefe eintreten.

Die im Handel vorkommenden Melassen weisen verschieden hohe Pufferungen auf. Die Unterschiede können so groß sein, daß aus Melasse, deren  $\pi$  eine gewisse Grenze unterschreitet, keine haltbare Hefe auf-

normale Weise hergestellt werden kann. Die Ursache der Bildung solcher „gefährlichen“ Melassen, deren chemische Analyse durchaus nichts Auffälliges zeigt, kann in der Beschaffenheit der Rübe, in der Art des Fabrikationsprozesses (Zuckerfabrikation) oder in beiden Möglichkeiten liegen. Die landwirtschaftlichen Bedingungen (Bodenbeschaffenheit, Düngung, Samen) auf ihre Beeinflussung der Masse zu untersuchen, erscheint derzeit unmöglich, wohl aber ist es gelungen, festzustellen, daß jene Zuckerfabriken, die zur Entfärbung der Säfte aktive Kohle verwenden, schwächer puffernde Melasse liefern. Bekanntlich erfolgt in diesem Falle die Saftreinigung durch Adsorption der Farbstoffe an die Kohle. Dr. J. Dedeck<sup>3)</sup>, dem bekannten Zuckerforscher in Prag, ist es gelungen, bei Messungen von  $\pi$  an Dicksäften, die verschieden intensiv mit Aktivkohle behandelt waren, den experimentellen Nachweis zu erbringen, daß die fortschreitende Reinigung durch Adsorption sich in einer Glättung der Pufferkurve widerspiegelt. Interessant dabei ist, daß die Aktiv-Kohlenkurven charakteristisch für die typischen Gruppen von Aktivkohlen — chemische bzw. pyrogenetische Kohlen — sind. Offenbar werden bestimmte organische Stoffe adsorbiert, wobei natürlich die zugehörige Pufferung ausbleibt.

Hier möge eine volkswirtschaftliche Bemerkung Platz finden: Vorläufig ist aktive Kohle nur bei einer sehr kleinen Anzahl von Zuckerfabriken in Verwendung. Die Durchkonstruktion der Apparate ist noch nicht genügend sicher, und es treten praktisch sehr häufig Schwierigkeiten auf, die in der Kampagne äußerst störend empfunden werden. Infolgedessen gelangt nur ein sehr kleiner Teil schlecht gepufferter Melasse in den Handel. Aber es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der unleugbare technische Fortschritt, der in der Anwendung der aktiven Kohle liegt, auch bei den Zuckerfabriken zum Durchbruch kommen wird; dann wird sicherlich der größere Teil der Melasse schwach gepuffert und für die Hefefabrikation schwer zu verarbeiten sein. Die Hilfsmittel, die uns zur Verhütung der geschilderten Betriebsschwierigkeiten zur Verfügung stehen, sind entweder der Zusatz gut gepufferter Handelsprodukte, wie etwa Malzkeime, oder die Verwendung milchsaurer und zum Teil neutralisierter Gärungen<sup>4)</sup>, zu deren Weiterführung man gleichfalls Malz bzw. Malzkeime benötigt. Die Malzkeime sind ein Abfallprodukt der Malzfabrication und werden teils als Futtermittel, teils industriell für die Hefefabrikation verwendet. Seitdem man Hefe aus Melasse erzeugt, kommen Malzkeime dafür nicht mehr oder nur unbedeutend in Frage. In der Zukunft dürften aber Malzkeime nach dem eben Gesagten in der Hefefabrikation wieder eine Rolle spielen und die interessante Wechselbeziehung zwischen Zucker-, Malz- und Hefefabrikation noch deutlicher zum Ausdruck bringen: Gerste und Rübe sind durch die Fruchtfolge miteinander verknüpft; die durch die entsprechenden landwirtschaftlichen Industrien entstehenden Abfallprodukte, Melasse (von Seiten der Rüben verarbeitenden Zuckerindustrie) und Malzkeime (von Seiten der Gerste verarbeitenden Malzindustrie) dienen zur Gewinnung von Hefe.

<sup>3)</sup> Briefliche Mitteilung von J. Dedeck, Prag, an den Verfasser.

<sup>4)</sup> Patent A. Pollak, Chicago, Prior. Deutschl. 1912, „Verfahren von Säuerung von Maischen und anderen Gärsubstraten für eine nachfolgende Alkoholgärung unter Verwendung von Ammoniumverbindungen“ (Puffer-System: Milchsäure plus Ammoniumlactat).

Als technisches Beispiel für die Auswirkung der Lebenstätigkeit der Hefe auf die puffernde Beschaffenheit des Gärmediums möge die Brauerei herangezogen werden. Betrachtet man sämtliche fabrikatorischen Prozesse, die vom Urprodukt, der Gerste bzw. dem Hopfen, bis zur Fertigstellung des Bieres führen, so kann man durch Messung eine stete Steigerung der Pufferung konstatieren. In runden Ziffern ausgedrückt, puffert das fertige Bier um etwa 13% mehr als gehopfte Würze, um 4% mehr als Malz und 65% stärker als Gerste. Das ungemälzte Getreide, die Gerste, puffert demnach schwächer als das daraus erzeugte Malz; in einigen Ländern Europas, wie Deutschland, Österreich, Tschechoslowakei, ist es gesetzlich verboten, Bier aus ungemälztem Getreide zu erzeugen; in tropischen Ländern hingegen ist es oftmals Regel, mit Rohfrucht (ungemälztes Getreide) neben Malz, statt ausschließlich mit Malz, zu arbeiten. In diesem Falle tritt immer bei der Gärung eine starke Degenerierung der Hefe ein, die Hefe muß andauernd gewechselt werden, zum Unterschied von der Hefeführung in europäischen Ländern mit ausschließlicher Malzverwendung. Diese Erscheinung ist schon längere Zeit bekannt, ohne daß man dafür eine befriedigende Erklärung finden konnte. Die Differenz im Puffervermögen von Rohfrucht gegen Malz gestattet wohl eine ausreichende Deutung.

Das große Puffervermögen des Bieres ist aber auch geschmacksphysiologisch von außerordentlicher Wichtigkeit. Würde man eine schwache, organische Säure, etwa Milchsäure oder Essigsäure, die beide im Bier vorkommen, in Wasser mit einer solchen Konzentration lösen, wie es der Säurekonzentration des Bieres entspricht, so würde diese Lösung so sauer schmecken, daß sie natürlich untrinkbar wäre, während ein normales Bier einen angenehm säuerlichen Geschmack hat. Ebenso würde eine wässrige Lösung von Salzen der gleichen Zusammensetzung und Konzentration wie im Bier diese Lösung so salzig schmeckend machen, daß sie kaum trinkbar wäre, und dieselbe Überlegung gilt auch für die Bitterstoffe des Hopfens, einmal im Wasser und einmal im Bier dispergiert. Man kann sich sehr leicht durch einen Versuch davon überzeugen, daß es tatsächlich die an und für sich geschmacklosen, aber ausgezeichnet puffernden Eiweißstoffe sind, die die Milderung der Geschmacksempfindung zum großen Teil bewirken. Enteiweißt man eine Melasseprobe quantitativ, etwa durch Tannin, wobei weder Zucker noch Salze mitgefällt werden, so tritt der süße, salzige Geschmack der enteiweißten Probe weitaus schärfer hervor als bei der gleichen, nicht enteiweißten Probe.

Es muß aber bemerkt werden, daß die Milderung der Geschmacksempfindung kaum ausschließlich durch die Pufferung, sondern teilweise wahrscheinlich durch die kolloide Beschaffenheit der Eiweißkörper hervorgebracht wird, indem die Geschmacksstoffe adsorbiert werden und daher nur in kleinen Konzentrationen zur Wirkung kommen dürfen.

Man kann übrigens den entsprechenden Einfluß der Pufferung auf Geschmacksempfindungen an den mannigfältigsten Beispielen beobachten. Der scharfe Geschmack von Meerrettig wird durch Zufügung von Äpfeln äußerst gemildert (Puffersystem: Apfelsäure + apfelsaure Alkalien); ein Sodawasser, hergestellt aus destilliertem Wasser und Kohlensäure, ist fast ungenießbar, ein hartes Trinkwasser eignet sich vorzüglich hierzu (Puffersystem: Kohlensäure + Bicarbonat) usw. Nach Information aus medizinischen Kreisen verwendet man heute zur Bekämpfung überschüssiger Magensäure zitronensaures Natron; dies würde gleichfalls mit der

Puffertheorie in guter Übereinstimmung sein. Die durch die Salzsäure im Verdauungstraktus frei werdende Zitronensäure wird mit ihrem Natriumsalz ein gutes Puffersystem bilden und eine Erhöhung der H-Konzentration verhindern.

Über die Möglichkeiten medizinischer Anwendung kann der Verfasser als Nichtmediziner kaum mit sprechen. Berücksichtigt man die Tatsache, daß das Leben einer niederorganisierten Pflanze wie Hefe, aber auch das hochorganisierter Pflanzen, wie noch gezeigt werden wird, in hohem Maße vom Pufferungsvermögen des Nährsubstrates abhängt, so besteht jedenfalls eine große Wahrscheinlichkeit, daß die Pufferung als biologisches Prinzip auch für den menschlichen Organismus eine ebenso hohe Bedeutung besitzen wird. Jedenfalls dürfte es angezeigt sein, systematische Untersuchungen in dieser Richtung zu machen, etwa so, daß Pufferungskurven der Körpersäfte, Blut usw. von gesunden Menschen verglichen werden mit solchen kranker, und zwar bei jenen Krankheiten, bei denen anzunehmen ist, daß ihre Ursache mit der Pufferung in Zusammenhang gebracht werden kann.

Einige Tatsachen, die bisher keine Erklärung finden konnten, dürften hiermit in Verbindung stehen, wie z. B. die, daß Schilddrüse, von frischgeschlachtetem Tier entnommen, sozusagen in jeder Menge ohne schädliche Wirkung eingenommen werden kann, während das daraus chemisch gewonnene Organpräparat außerordentlich genau dosiert werden muß. Es ist anzunehmen, daß durch die chemische Isolierung des wirksamen Stoffes die meisten Puffer, die sich an der Schilddrüse befinden, zerstört werden. Es dürfte angezeigt sein, auch die Nahrungsmittel nicht nur nach ihrem Caloriengehalt und den Vitaminen zu bewerten, sondern sie auch hinsichtlich ihres Puffervermögens zu untersuchen. Es ist vielleicht kein bloßer Zufall, daß die auf dem Lande lebenden Bulgaren, deren Hauptnahrungsmittel Yoghurtmilch ist, sich durch besondere Gesundheit und ein auffallend langes Leben auszeichnen, wobei bemerkt werden muß, daß die Yoghurtmilch eines der bestpuffernden Nahrungsmittel überhaupt ist. In Sizilien ist es dem Verfasser aufgefallen, daß ein wässriger Auszug von Gemüsen als Volksheilmittel dient und hauptsächlich gegen Magenbeschwerden genommen wird.

Zum Schluß möge noch die volkswirtschaftlich, vielleicht sogar weltwirtschaftlich interessanteste Frage berührt werden, der Zusammenhang der Pufferung mit der Landwirtschaft.

Man kann die landwirtschaftlichen Böden nach verschiedenen Merkmalen klassifizieren. Im vorliegenden Falle dürfte die Einteilung in zwei große Gruppen am zweckmäßigsten sein. Es gibt bekanntlich Mineralböden, also solche Ackerböden, die durch Gesteinsverwitterung entstanden sind, und Humusböden, deren Bildung auf Verwesung organischer Lebewesen, Pflanzen und Tiere, zurückzuführen ist. Auch die Düngemittel lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten einstellen; hier wollen wir die Gruppierung nach Kunstdünger (z. B. Ammonsulfat, Superphosphat, Salpeter usw.) und Naturdünger (z. B. Stallmist, Guano usw.) festhalten. Ein bewährter Grundsatz der Landwirtschaft lautet, daß auf Humusböden unbedenklich jedes Quantum Kunstdünger, natürlich im Rahmen des Minimumgesetzes, gedüngt werden kann, daß aber auf mineralischen Böden unbedingt mit Stallmist gedüngt werden muß, und daß man im letzteren Falle mit der Dosierung des Kunstdüngers sehr vorsichtig sein muß.

Die landwirtschaftliche Theorie erklärt diese Erfahrungstatsache, indem sie auf die physikalische Beschaffenheit der beiden Böden hinweist; die reichliche Bakterienflora, die jeden Naturdünger bevölkert, lockert durch ihre Lebenstätigkeit das feste Gefüge des mineralischen Bodens und ermöglicht so den feinen Wurzeln der höheren Pflanze, sich zu entwickeln; bei den humosen Böden ist diese Eigenschaft durch die poröse Beschaffenheit von vornherein gegeben; zweifelsohne trägt diese Theorie den Tatsachen Rechnung, man wird aber zugeben, daß sie durch die Puffertheorie sehr wesentlich gestützt wird, und daß die letztere darüber hinaus noch einige praktisch wertvolle Folgerungen ermöglicht.

Die mineralischen Böden sind schwach gepuffert, die Kunstdünger überhaupt nicht; im Gegensatz zu humushaltigen Böden und Naturdünger, die beide über ein hohes Pufferungsvermögen verfügen. Bei der Entwicklung der höheren Pflanze tritt unbedingt eine bedeutende Erhöhung der Säurebildung auf. Ist der Boden nicht genügend gepuffert und kann er daher die H-Konzentration nicht in gewissen Grenzen halten, so tritt eine Schädigung im Pflanzenwachstum ein. Dies ist z. B. der Fall, wenn ein mineralischer Boden ausschließlich mit Kunstdünger gedüngt ist; man erzielt aber gute Ergebnisse, wenn mit Naturdünger die Voraussetzung der ausreichenden Pufferung geschaffen wurde. Bei Humusböden ist das Puffervermögen so groß, daß man unbeschadet mit ungepuffertem Kunstdünger in beliebigen Mengen düngen kann.

Für jede Pflanzengattung ist ein bestimmter  $P_{H}$ -Bereich der Bodenreaktion gegeben, außerhalb dieses Bereiches kann sie sich nicht entwickeln. Es gibt also Pflanzen, die saure, solche, die alkalische und andere, die neutrale Böden benötigen. Oft erstreckt sich der  $P_{H}$ -Bereich für eine bestimmte Gattung über die Neutralität ( $P_{H} = 7$ ) nach der einen oder anderen Seite hinaus. Die theoretische Grundlage der landwirtschaftlichen Erfahrung über die Fruchtfolge dürfte zum Teil auf dem gleichen  $P_{H}$ -Bereich der aufeinander folgenden Pflanzen beruhen; dies trifft z. B. für Gerste und Rübe zu.

Praktisch ereignet sich häufig der Fall, daß der Landwirt auf einem sauren Boden Pflanzen anbauen will, die etwa einen neutralen Boden benötigen. Es wird dann nach der Bodenacidität die Menge Kalk berechnet, die zur Neutralisierung notwendig ist, und das Erstaunen ist groß, wenn nach durchgeföhrter Kalkung der Erfolg sich keineswegs einstellt. Ist der betreffende Boden gut gepuffert, so wird natürlich ein Vielfaches der berechneten Kalkmenge notwendig sein, um die gewünschte Bodenreaktion zu erzielen, und oftmals wird die hinreichende Kalkmenge die Rentabilität überhaupt in Frage stellen.

Behält man die Wechselwirkung zwischen gepufferten und ungepufferten Böden einerseits und Natur- und Kunstdünger andererseits im Auge, so ergeben sich interessante weltwirtschaftliche Ausblicke. Beim Kunstdünger ist es in erster Linie der Stickstoffdünger, der den Markt beherrscht. Es ist theoretisch möglich, unbegrenzte Mengen von synthetischem Stickstoff zu erzeugen, aber es ist ebenso theoretisch unmöglich, unbegrenzte Mengen puffernden organischen Stickstoffes zu beschaffen. Die Anwendungsmöglichkeit des synthetischen Stickstoffdüngers beschränkt sich mehr oder weniger auf die Humusböden, und berücksichtigt man nur einen entsprechend langen Zeitraum, so sind es die ungeheuren außereuropäischen humushaltigen Bodenflächen Argentiniens, Brasiliens, Russlands u. a.,

die zum großen Teil landwirtschaftlich noch gar nicht erschlossen sind, welche in der Zukunft den zur Ernährung der an Zahl zunehmenden Menschheit notwendigen Bodenertrag liefern müssen. Eine Rationalisierung der dortigen Landwirtschaft im heutigen Zeitpunkt würde durch die dadurch bewirkte Überproduktion eine Katastrophe für sämtliche europäische Landwirtschaften bedeuten.

Die Gefahr für die europäische Landwirtschaft besteht in der Erschöpfung des Naturdüngers resp. in dem mit der Zeit fortschreitenden Mißverhältnis zwischen Mineralboden und Verringerung des Naturdüngers. Dieses Mißverhältnis kann natürlich durch eine Erhöhung der Kunstdüngerproduktion nicht ausgeglichen werden, wenngleich diese Produktionserhöhung in der Zukunft ein Gebot der Notwendigkeit für die Rationalisierung der außereuropäischen Landwirtschaft ist.

Für einen Großteil Europas mit seinen teilweise auf das äußerste ausgenützten Böden lautet die Forderung: Beschaffung von Naturdünger.

Die Quellen an pufferndem Dünger, die den ungepufferten Böden zur Verfügung stehen, sind: die Stoppeln, die eine alte Erfahrung lehrt, auf den Feldern stehen zu lassen, die Fäkalien von Tieren und Menschen, abgesehen von den Abfällen der landwirtschaftlichen Industrien wie Saturationskalk, Getreide-, Kartoffelschlempe usw. Es ist ein Verhängnis, daß gerade jene technischen Großtaten, die als Gradmesser für den zivilisatorischen Fortschritt gelten können, in eben dem Maße die künftige Landwirtschaft durch ihre Naturdünger vermindernden Folgen schädigen. Es klingt geradezu paradox, wenn man bedenkt, daß eine weitgehende Rationalisierung durch Anwendung von Motorpflügen, Traktoren usw. an Stelle von Zugvieh in den äußersten Konsequenzen gerade das Gegenteil einer Rationalisierung bei Mineralböden vorstellt.

Die Verwendung von menschlichem Dünger ist bei dem modernen Städtebau mit den hygienischen Ansprüchen unvereinbar; dabei ist die Richtung zur konzentrierteren Ansiedlung unverkennbar, die dahin geht, die bestehenden Riesenstädte noch weiter anwachsen zu lassen. Ungeheure Werte gehen in menschlichem Dünger verloren, Werte, die nicht nur kalorisch oder nach dem Gehalt an Stickstoff in Rechnung gestellt werden müssen, sondern auch nach der relativen und in der Zukunft steigenden Seltenheit puffernder Naturdünger. In China, dem am dichtesten besiedelten Lande der Welt, das gleichzeitig über die älteste landwirtschaftliche Erfahrung der Welt verfügt, geht der menschliche Dünger nicht verloren, sondern wird zur Dungung mitverwendet. Es dürfte sicherlich empfehlenswert sein, die Methoden der chinesischen Landwirtschaft genau zu studieren und zu trachten, das Problem zu lösen, den modernen Städtebau künftig so zu gestalten, daß bei allem Komfort und unter Einhaltung der Gebote der Hygiene der wertvolle menschliche Dünger nutzbar gemacht werden kann, ein Problem, das nur kollektiv von Medizin, Landwirtschaft und Technik gelöst werden kann.

Es ist wohl nicht notwendig hervorzuheben, daß bei allen angeschnittenen Gebieten die Pufferung keineswegs als einziger ausschlaggebendes Moment in Betracht gezogen werden kann. Überall wirken noch eine Reihe anderer Faktoren mit, immerhin wird bei den meisten einschlägigen Publikationen der Anschein erweckt, als ob die Pufferung, insbesondere gegenüber dem  $p_{H}$ , eine Aschenbrödelrolle spielt, und es wäre an der Zeit, sie ins richtige Licht zu setzen. Dazu kommt,

dass die Theorie der Pufferung noch nicht genügend ausgearbeitet ist.

Die Pufferung wird bekanntlich mathematisch als der Differentialquotient von  $P_H$  nach der zugesetzten Säure (oder Lauge) ausgedrückt, und zwar streng genommen als partieller Differentialquotient bei einem bestimmten  $P_H$ . Die meisten Autoren<sup>5)</sup> bevorzugen die graphische Darstellung in Form von Titrationskurven, wobei der Tangenswert in einem bestimmten Punkt der Pufferung in diesem Punkt entspricht. Van Laer<sup>6)</sup> konstruiert die Kurve so, dass als Ordinate der Wert  $\pi$  selbst auftritt. Dieses Verfahren erscheint zweckmässiger, weil man so manchmal charakteristische Maxima und Minima erhält. Das Verhältnis einer Titrationskurve ( $P_H$ , Lauge) zur Pufferungskurve ( $\pi$ ,  $p_H$ ) entspricht etwa dem Verhältnis einer Abkühlungskurve (Temperatur, Zeit) zu einer solchen, bei welcher die Abkühlungsgeschwindigkeit als Ordinate gezeichnet wird.

Alle diese Kurven haben aber zur Voraussetzung, dass durch Zufügung der Säure (oder Lauge) diese chemisch auf das System nicht einwirkt. Die Berechnung von Michaelis<sup>7)</sup> für das Optimum der Pufferung stützt sich stets auf das System, schwache Säure + Alkalialz dieser Säure, unter Zugrundelegung der bekannten Dissoziationskonstanten; d. h. die Zufügung einer Säure bedeutet nichts anderes als H-Ionen in bekannter Menge in die Lösung zu bringen. Es ist aber mehr als fraglich, ob man die gleiche Voraussetzung bei den undefinierten organischen Stoffgemischen machen darf, wie sie in der Natur vorkommen und deren Pufferung zu untersuchen, Gegenstand der Untersuchung sein soll.

Fügt man etwa zu Eiweiß eine gewisse Säuremenge, so ist die Wirkung des Säurezusatzes nicht ausschließlich darauf beschränkt, H-Ionen in die Lösung gelangen zu lassen, es findet gleichzeitig eine chemische Einwirkung statt, die als „Abbau“ bezeichnet wird. Die ebene Titrationskurve geht also in ein dreidimensionales Gebilde über, wobei die dritte Variable einen Ausdruck für die chemische Einwirkung vorstellt und von Säure zu Säure verschieden ist. Die Abbauprodukte und ihre

<sup>5)</sup> Um nur einige zu nennen: Emständer, Lüers, Täufel, und Windisch.

<sup>6)</sup> Petit Journ. du Brasseur 1926.

<sup>7)</sup> L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration 1914.

Dissoziationskonstanten sind natürlich unbekannt, und es ist auch vorläufig hoffnungslos, von der rein chemischen Untersuchung Aufklärung zu erwarten.

Könnte es aber nicht möglich sein, sich gerade die Verschiedenheit der Pufferungskurven eines und desselben Stoffes oder Stoffgemisches nutzbar zu machen, um zu einer Charakterisierung dieses Stoffes zu gelangen, ähnlich wie die Charakterisierung durch kolloid-chemische Methoden (Goldzahl, Umschlagzahl, Eisenzahl usw.) zum Teil gelungen ist?

Es scheint dabei von großer Bedeutung zu sein, dass die stofflichen Träger des organischen Lebens, deren Pufferwirkung eine notwendige Bedingung für das Zustandekommen der Lebensvorgänge ist, durchwegs in kolloider Form anzutreffen sind, wengleich nicht alle organischen Kolloide puffernde Eigenschaften aufweisen. Zum Beispiel puffern weder Stärke noch Dextrine. Umgekehrt ist auch die Eigenschaft der Pufferung nicht notwendigerweise an die kolloide Natur des Substrates gebunden, wie das System schwache Säure-Säuresalz beweist.

Offenbar ist es die Vereinigung beider Eigenschaften, der Pufferung und des kolloiden Zustandes, die jene Stoffe und Stoffgemische befähigen, zu Trägern des organischen Lebens zu werden, jene Stoffe, für welche wir eigentlich nur Verlegenheitsnamen wie Eiweiß, Pektine usw. haben, und deren Natur zu erfassen, größere Schwierigkeiten bereitet als irgendein anderes chemisches Gebiet.

Die vorliegende Arbeit möge daher ausklingen in eine Problemstellung und gleichzeitig in einen Appell an die Wissenschaft, zur Lösung dieses Problems beizutragen: Die Beziehungen zwischen kolloider Beschaffenheit und Pufferung festzustellen und auf Grund dieser Beziehungen und unter Berücksichtigung der chemischen Einwirkung von Säure und Lauge auf die zu untersuchenden Stoffe eine einwandfreie Messung von  $\pi$  zu ermöglichen, die die feineren Unterschiede der komplizierten Stoffgemenge zu erkennen gestattet. — Ohne Zweifel haben die Messungen von  $\pi$  auch nach den jetzt üblichen, wie man zugeben wird, recht groben Methoden beachtenswerte und praktisch verwendbare Resultate gezeitigt; aber der weitere Fortschritt hat eine auf einer umfassenden theoretischen Grundlage sich aufbauenden Messungsmethode zur notwendigen Voraussetzung.

[A. 140.]

## Darstellung von Erucasäure aus Rüböl.

Von K. TÄUDEL und CL. BAUSCHINGER.

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 24. Dez. 1927.)

Gelegentlich von Untersuchungen über die im Rüböl enthaltenen Fettsäuren sowie über die an seinem Aufbau beteiligten Glyceride, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird<sup>1)</sup>, machte sich die Beschaffung größerer Mengen reiner Erucasäure zum Zwecke des Studiums ihrer Eigenschaften notwendig. Als Ausgangsmaterial kam das Rüböl<sup>2)</sup> selbst in Betracht, dessen Fettsäuren zu über 40% aus Erucasäure bestehen.

Zur Abscheidung der reinen Erucasäure aus dem Rüböl sind verschiedene Wege vorgeschlagen worden.

<sup>1)</sup> Vgl. Cl. Bauschinger, Beiträge zur Kenntnis des Rüböls und seiner Glyceride, Dissertation München 1927.

<sup>2)</sup> J. J. Sudborough, H. E. Watson u. P. R. Ayayar fanden in den Fettsäuren eines Rüböles indischer Herkunft 57,2% Erucasäure (Journ. Indian Inst. Science 9a, II, 25—70 [1926]).

Bei der kritischen Durchsicht der bisher angewandten Methoden kommen jedoch D. Holde und C. Wilke<sup>3)</sup> zu dem Ergebnis, dass dabei Präparate erzielt werden, die meist geringe Mengen der gleichzeitig im Rüböl vorhandenen gesättigten festen Fettsäuren enthalten. Nach ihren Untersuchungen führt auch die von A. Grün und J. Jancko<sup>4)</sup> angegebene Darstellung durch fraktionierte Destillation der Methylester der Rübelfettsäuren im Vakuum zu einer Erucasäure, deren Reinheit nicht allen Anforderungen entspricht. Man erhält dabei zwar Präparate, deren Schmelzpunkt und deren Molekulargewicht verhältnismäßig gut auf die Werte der reinen Säure passen, deren Jodzahlen aber bis zu einigen Ein-

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 35, 105, 187, 289 [1922].

<sup>4)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 23, 15 [1916].