

Methylester. Zur Gewinnung ihres Methylesters wurde die Säure mit Kalilauge genau neutralisirt, die Lösung eingedampft, das erhaltene Kaliumsalz bei 130° getrocknet und dann mit Methylalkohol und Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde der Methylalkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und der Ester, der gegen Permanganat beständig, also frei von ungesättigten Substanzen war, durch fractionirte Destillation gereinigt.

Der Methylester ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigem Geruch. Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 215°, unter 43 mm Druck bei 127°.

0.2846 g Subst.: 0.6630 g CO₂, 0.2736 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₃. Ber. C 63.83, H 10.64.

Gef. » 63.53, » 10.69.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

404. G. M. Tucker und B. Tollens: Ueber den Gehalt der Platanenblätter an Nährstoffen und die Wanderung dieser Nährstoffe beim Wachsen und Absterben der Blätter¹⁾.

[Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.]

I. Einleitung.

Die Frage, ob die in den Blättern der Laubbäume enthaltenen Stoffe beim Absterben der Blätter im Herbste theilweise in den Stamm und in die holzigen Theile der Aeste zurückwandern oder nicht, wird meistens auf die Weise beantwortet, dass die besonders werthvollen Bestandtheile, d. h. Kali, Phosphorsäure und Stickstoff in den Stamm, die Aeste, das Holz der Zweige zurückwandern, Kieselensäure und Kalk dagegen nicht, sodass in abgestorbenen Blättern sich diese letzteren in grossen Mengen vorfinden müssen, dagegen Kali und Phosphorsäure nur in geringer Quantität vorhanden sind, und man hat dies wohl als Beispiel des praktischen Haushaltes der Natur angeführt, welche die nützlichsten Stoffe der alternenden Blätter vor dem Abfallen und Verlorengehen der letzteren rückwärts in den nicht im Winter absterbenden Stamm zurückführt, wo sie im nächsten

¹⁾ Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. G. M. Tucker und einer im Journal für Landwirthschaft erscheinenden ausführlicheren Abhandlung.

Jahre wieder verwendet werden können. Es sind sogar weitere Folgerungen hinsichtlich des Nutzwertes des abgefallenen Laubes für die Ernährung des Waldes daran geknüpft worden, denn es ist klar, dass das abgefallene Laub um so weniger Werth besitzt, je mehr die nutzbaren Stoffe der Blätter vor dem Abfallen ausgewandert sind.

Von früheren Untersuchungen in dieser Frage sind besonders diejenigen von Zöller¹⁾, Rissmüller²⁾, Dulk³⁾ und Ramann⁴⁾ anzuführen.

Diese Untersuchungen haben im Allgemeinen ergeben, dass Phosphorsäure-, Kali- und Stickstoff-haltige Stoffe in den Blättern gegen Ende des Sommers und im Herbstes procentisch bedeutend abgenommen haben; doch fand Ramann bei einigen Baumarten denselben Gehalt oder selbst eine Zunahme an Kali in den absterbenden Blättern.

C. Wehmer⁵⁾ hat 1892 darauf aufmerksam gemacht, dass diese Verminderung an Kali und Phosphorsäure nicht nur durch das Zurückwandern in den Stamm, sondern auch auf andere Weise erklärt werden kann. Er spricht die Vermuthung aus, dass diese Verminderung durch Auswaschen der löslichen Bestandtheile der Blätter, zu welchen Kali, Phosphorsäure und Stickstoff gehören, durch den Regen verursacht sei, und dass dieses sehr erklärlich sei, weil die Bestandtheile absterbender Zellen dem Auswaschen nur geringen Widerstand leisten. Wehmer glaubt daher, dass die von den früheren Untersuchungen gegebenen Zahlen nicht beweisend seien, indem die löslichen Bestandtheile nicht durch Rückwanderung, sondern durch Regen, Nebel und Thau aus den abgestorbenen Zellen entfernt werden.

Um einen Beitrag zu diesen Fragen zu liefern, hat Tucker von einem Baume stets eine bestimmte Anzahl (500) Blätter in Zwischenräumen von etwa 3 Wochen während des Sommers und Herbstes 1898 bis zum Absterben der Blätter genommen, diese im agricultur-chemischen Laboratorium der hiesigen Universität gewogen, getrocknet und analysirt, und zwar hat er gegen das Ende des Sommers einen Theil des Baumes vor Regen geschützt, um die von diesem Theile gepflückten Blätter möglichst vor dem Auswaschen zu schützen; andere zur selben Zeit gepflückte Blätter wurden dagegen von Stellen des Baumes entnommen, welche nicht vor dem Regen geschützt waren.

¹⁾ Zöller, Landw. Versuchs-Stat. 6 (1863), 231.

²⁾ Rissmüller, Landw. Versuchs-Stat. 17 (1874), 17.

³⁾ Dulk, Landw. Versuchs-Stat. 18 (1875), 188.

⁴⁾ Ramann, Zeitschr. f. Forst- u. Jagdwesen 1898, 157.

⁵⁾ Wehmer, Landw. Jahrbücher 21, 513.

Gewählt wurde ein Platanenbaum (*Platanus occidentalis*) im staubfreien Versuchsgarten des landwirthschaftlichen Institutes zu Göttingen, welchen Hr. Prof. v. Seelhorst uns mit grosser Liebenswürdigkeit zur Benutzung überwies.

Bei der Untersuchung der Blätter suchten wir festzustellen:

a) Den Gesamtgehalt an Aschenbestandtheilen, ihre Zunahme oder Abnahme.

b) Den Gehalt an einzelnen Aschenbestandtheilen und auch an Stickstoff, und zwar wurden alle diese Bestandtheile sowohl auf Procente des Blattgewichtes als auch auf die jeweilig abgepflückten 500 Blätter, sowie auf gleiche Oberflächengrössen berechnet, um so die vor und nach dem Absterben in den Blättern vorhandenen Quantitäten der einzelnen Bestandtheile zu ermitteln. Hieraus sind dann Schlüsse gezogen worden.

II. Beschreibung und Gewinnung des Untersuchungsmateriales.

Die Untersuchungsperiode erstreckte sich über die Zeit vom 13. Juni bis zum 9. November. In bestimmten Perioden wurden die Blätter abgepflückt. Um möglichst gleichmässige Blätter zu erhalten, pflückte Tucker nur die zwei ältesten Blätter von einem Zweige, d. h. die untersten beiden, fast gegenüberstehenden, zuerst hervorkommenden Blätter, während die später gewachsenen nicht benutzt wurden. Nur sind am 9. November 500 gedeckt gewesene und 500 nicht gedeckt gewesene Blätter von den oberen Theilen der Zweige, also jüngere Blätter, gepflückt. Das Pflücken geschah immer an schönen trocknen Tagen zu derselben Zeit (11—12 Uhr), und die zum Sammeln benutzten Tage des Jahres 1898 finden sich in den untenstehenden Tabellen. Um möglichst vollständig einige Portionen der Blätter während der Absterbeperiode gegen das Auswaschen durch atmosphärische Niederschläge zu schützen, richtete Tucker eine Art Zelt aus wasserdichtem Tuch über einem Theil des Baumes auf. Die 5 Meter im Quadrat grosse Leinwand war so eingerichtet, dass sie in sehr kurzer Zeit in die Höhe gezogen werden konnte und alsdann über einigen Zweigen des Baumes ausgebreitet war, ohne die Blätter zu berühren und zu verletzen. Vom 8. October bis zum 9. November wurde, sobald Regen drohte oder Nebel sich zeigte, dieses Zelt aufgerichtet und nachher wieder niedergelassen. Ferner wurde es zwischen Sonnenuntergang und Sonnenaufgang angebracht. Gegen Regen schützte das Tuch vollständig, gegen Nebel aber ist es nicht ausreichend gewesen.

Am 8. October waren die Blätter noch grün, man traf aber auch schon einzelne gelbe Flächen an den älteren Blättern, welche zur Untersuchung genommen wurden.

III. Behandlung der Blätter.

Die jedes Mal gepflückten 500 Blätter wurden rasch gezählt, sofort gewogen und hiernach das Durchschnittsgewicht von 10 Blättern ermittelt. Nun wählte Tucker 10 möglichst gleichmässige Blätter so aus, dass sie zusammen dieses Durchschnittsgewicht besaßen, und benutzte diese zur Ermittlung der Blattoberflächengrösse.

Hierüber möge man die Dissertation oder die ausführlichere Abhandlung im Journ. f. Landw. nachlesen.

Die abgepflückten 500 Blätter blieben in einem staubfreien Zimmer auf einem Tische liegen, bis sie ziemlich trocken geworden waren; darauf wurden sie im Trockenschrank weiter getrocknet, dann zerdrückt und in Flaschen zur Analyse aufbewahrt.

IV. Analysen der Blätter.

Von den wie oben beschrieben bereiteten trocknen Blättern wurde der Gehalt an Reinasche sowie die Einzelbestandtheile der Asche, SiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, CaO , MgO , P_2O_5 , SO_3 , H_2O , Na_2O , Cl und ferner Stickstoff bestimmt.

In der Dissertation ist der von Tucker befolgte Gang der Analyse nebst Einzelbeispielen ausführlich beschrieben worden, sodass wir uns hier darauf beschränken, mitzutheilen, dass wir die Veraschung nicht in offenen Platinschalen über einer Flamme oder in der Muffel, sondern in dem Apparate ausgeführt haben, der von Shuttleworth vor Kurzem beschrieben worden ist¹⁾.

Es ist dies ein geschlossenes Platinkesselchen, in welchem die zu veraschende Substanz in einem durchgetriebenen langsamen Luftstrom verbrannt wird. Zur Verhinderung der Bildung von Silicaten, welche von Salzsäure schwer zersetzt werden, setzte Tucker eine stets gleiche Quantität einer Lösung von essigsauerm Kalk vor der Verkohlung der Substanz zu, und erreichte hierdurch eine leichtere Verbrennung der Kohle in der porös bleibenden Masse bei relativ geringer Hitze, sodass Kali, Chlor und andere nicht sehr feuerbeständige Substanzen sich nicht, wie es häufig in den gewöhnlich ausgeführten Analysen geschehen mag, und wie es Shuttleworth nachgewiesen hat, verflüchtigen können.

In grossen Tabellen (I bis VI) sind die Resultate der Analysen und die Berechnungen auf die Procente der Trockensubstanz der Blätter, auf 500 Blätter in Grammen, auf gleiche Oberflächen der Blätter niedergelegt.

Hier benügen wir uns mit der Wiedergabe der Tabelle V, welche angibt, wie viel Gramm der Einzelstoffe in den jeweilig gepflückten 500 Blättern sich gefunden haben, und verweisen auf die Dissertation und die Abhandlung im Journal für Landwirthschaft.

¹⁾ Journal f. Landwirthschaft 1899, S. 113.

500 untere Blätter enthalten an Trockensubstanz, Reinasche, Einzelbestandtheilen der Asche und Stickstoff folgende Mengen in Grammen.

Datum	Trocken- substanz	Reinasche	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	N
13. Juni	142.5284	8.6985	0.6442	0.3018	2.4885	0.2381	1.3043	1.4860	1.9483	0.3152	—	5.8973
15. Juli	134.6968	14.6187	1.8728	0.2262	5.6797	0.7047	1.2649	2.2525	2.1055	0.4187	0.3121	5.8670
22. August	182.7988	17.8137	2.8895	0.2749	7.6777	0.8465	1.2095	3.1465	2.1230	0.4299	0.4639	4.7860
7. September	193.8481	20.1175	3.5096	0.1840	8.9515	0.6718	1.2421	3.8374	2.2313	0.5641	0.4621	5.0295
8. October	196.2402	21.3332	4.0415	0.2535	9.5166	0.7284	0.9133	4.2953	1.5658	0.2898	0.5847	3.3645
24. October Nicht gedeckt	148.8130	17.9706	3.8606	0.2190	8.1923	0.5242	0.5334	3.6780	0.9937	0.2439	0.5218	1.7556
24. October Gedeckt	152.8367	19.3781	3.4270	0.2582	8.3734	0.6863	0.6283	4.9645	1.0990	0.3211	0.5405	1.8019
5. November Nicht gedeckt	166.0675	20.3449	3.7443	0.2871	9.1572	0.6496	0.5556	4.5939	0.8872	0.2273	0.7016	1.4064

Junge Blätter vom oberen Ende der Zweige.

9. November Nicht gedeckt	525.7183	50.6739	8.0450	0.5325	24.0890	1.8321	1.5992	11.6809	2.2973	0.6918	1.6460	7.1518
9. November Gedeckt	426.5217	42.9123	6.2429	0.5979	19.7458	1.7257	1.3273	10.5508	2.0956	0.6559	1.2006	5.3285

V. Schlüsse aus den Zahlen.

Aus den Zahlen der Tabellen haben wir eine Reihe von ausführlichen Schlüssen gezogen, von welchen folgende Sätze mitgeteilt werden mögen.

a) Procentgehalte der Trockensubstanz der Blätter an Reinasche und an Einzelbestandtheilen.

Die Procente an Reinasche nehmen bis zuletzt constant zu.

Kieselsäure nimmt zu bis zum Absterben der Blätter, nachher etwas ab.

Kalk nimmt bis zuletzt zu.

Phosphorsäure nimmt regelmässig und stark ab (von 0.9 pCt. auf 0.3 pCt.).

Schwefelsäure nimmt bedeutend zu (von 1.0 pCt. bis 2.7 pCt.).

Kali nimmt bedeutend ab (von 1.3 pCt. bis 0.5 pCt.).

Chlor nimmt bedeutend zu (von 0.17 pCt. bis 0.42 pCt.).

Stickstoff nimmt constant ab (von 4.0 pCt. bis 0.8 pCt.).

Gehalt von 500 Blättern an Trockensubstanz, Reinasche und Einzelbestandtheilen.

Die Trockensubstanz nimmt zu bis zum Absterben, nachher erheblich ab.

Die Reinasche verhält sich ebenso.

Die Kieselsäure verhält sich ebenso.

Der Kalk nimmt zu bis zum Absterben, nachher etwas ab.

Phosphorsäure nimmt besonders zuletzt ab (1.3 g am 13. Juni, 0.55 g am 5. November).

Schwefelsäure nimmt bis zuletzt bedeutend zu (1.4 g bis 4.6 g).

Kali nimmt zu bis zum 7. September (von 1.9 g bis 2.2 g), nachher ab (bis 0.9 g).

Chlor nimmt bis zuletzt bedeutend zu (von 0.3 g bis 0.7 g).

Stickstoff nimmt bis zuletzt bedeutend ab (von 5.0 g bis 1.4 g).

Man sieht aus dieser Zusammenfassung, dass die Trockengewichte von 500 Blättern bis zum Absterben zugenommen, dann aber abgenommen haben; der Gehalt von 500 Blättern an Reinasche hat bis zum Absterben (8. October) zugenommen, dann wenig abgenommen, und ebenso haben sich die Kieselsäure und der Kalk verhalten.

Die Schwefelsäure hat sich bis zuletzt vermehrt und zwar auf ihr dreifaches Gewicht, und das Chlor hat sich ebenso verhalten.

Diese im Allgemeinen weniger geachteten Pflanzennährstoffe haben sich nach dem Obigen entweder bis zuletzt erheblich vermehrt, oder doch bis zum Absterben und nachher nur wenig vermindert.

Anders verhält es sich mit den für die Pflanzen meistens als besonders wichtig geachteten Stoffen, Phosphorsäure, Kali, Stickstoff.

Die Phosphorsäure von 500 Blättern hat sich bis zum Absterben (7. September) kaum vermehrt, und später hat sie sich auf weniger als die Hälfte vermindert (von 1.3 g auf 0.55 g).

Das Kali hat sich ebenso verhalten.

Der Stickstoff von 500 Blättern aber hat sich von Anfang bis zum Ende constant vermindert, und zwar von 5.9 g bis auf 1.4 g, also auf weniger als $\frac{1}{4}$.

VI. Allgemeine Schlussfolgerungen.

Diese Resultate stimmen im Allgemeinen mit denen der früheren Untersuchungen von Zöllner, Rissmüller und Anderen überein. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass eine Auswanderung von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff aus den Blättern stattfindet, aber wohin diese Bestandtheile gewandert sind, lässt sich aus unseren Resultaten schwer mit Gewissheit feststellen. Jedoch kann man folgende Schlüsse ziehen. Die Auswanderung ist entweder aufwärts in die jungen später von Tucker untersuchten neu gebildeten Blätter, oder abwärts in den Stamm eingetreten. Ersteres findet bekanntlich vielfach, z. B. bei den Palmen statt, wo die Nährstoffe der älteren abfallenden Blätter zum Ernähren der neu sich bildenden Blätter dienen, und ebenfalls bei den Getreidearten, deren absterbende Blätter der sich ausbildenden Frucht zum Theil ihre Nährstoffe übermitteln. Die zweite Auswanderung nach unten, d. h. in den Stamm, die Aeste und Zweige, wird besonders von Zöllner und Rissmüller für die Laubbäume angenommen.

Die Untersuchungen der jungen, oberen, am 9. November gepflückten grossen Blätter haben das Vorhandensein grosser Mengen Kali, Phosphorsäure, Stickstoff erwiesen, welche den Verlust der älteren Blätter völlig erklären könnten, und es ist nun die Frage, woher diese Stoffe stammen. Einen Theil ihres Gehaltes an Kali, Phosphorsäure und Stickstoff hat jedenfalls das Wasser, welches während der Vegetation dieser Blätter aus der Erde durch Wurzel und Stamm in den Zweig gelangt ist, neu mitgebracht, aber es ist weiter höchst wahrscheinlich, dass ein anderer Theil aus den unteren Blättern, welche früher als die oberen abgestorben sind, eingewandert ist. Man kann sogar sich denken, dass der ganze Verlust an Kali, Phosphorsäure und Stickstoff, welchen die unteren Blätter erlitten haben, in die oberen Blätter gewandert ist. doch lässt sich dies nicht mit Bestimmtheit behaupten; denn es kann ebenfalls ein Theil der verloren gegangenen Stoffe

der unteren Blätter in den Stamm zurückgewandert sein. Freilich möchte dies letztere unwahrscheinlich sein, denn es gehört zum Zurückwandern ein von den Blättern in den Stamm, also nachwärts gehender Strom, und dieser ist in der Zeit des Absterbens der Blätter wahrscheinlich geringer, als zur Zeit der lebhaften Vegetation der Blätter.

Die Frage, welche wir zu lösen versucht haben, ob beim Absterben der Blätter die Hauptnährstoffe: Kali, Phosphorsäure und Stickstoff, in den Stamm zurückwandern oder nicht, haben wir somit zwar nicht mit Bestimmtheit zu lösen vermocht, wir haben aber doch sehr wahrscheinlich gemacht, dass dem Zurückwandern der Nährstoffe der Blätter in den Stamm oder in das Holz der Zweige keine solche Wichtigkeit beizulegen ist, wie es bis jetzt meistens geschieht.

VII. Der Schutz der Blätter gegen Regen.

Am Anfange dieser Abhandlung haben wir angegeben, dass einige der untersuchten Blattproben von solchen Theilen der Platane genommen sind, welche durch übergespanntes Leinen vor dem Regen geschützt gewesen sind, und am 24. October sind solche »gedeckten« Blätter zugleich mit »nicht gedeckten« Blättern von anderen Theilen des Baumes gesammelt worden. Ebenso sind am 9. November sowohl von »gedeckten« als auch von »nicht gedeckten« Theilen der Platane junge Blätter genommen.

Die Resultate der Analysen dieser 4 Blattproben sind in den Tabellen aufgeführt, und man findet in der Tabelle III (s. die ausführliche Abh.) bei den Procentgehalten der Blätter an Kali, Phosphorsäure, Chlor, Kalk, Folgendes:

	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	CaO
Blätter vom 24. October				
nicht gedeckt	5.530	2.968	2.904	45.587
gedeckt	5.670	3.243	2.789	43.211
Blätter vom 9. November				
nicht gedeckt	4.534	3.156	3.248	47.537
gedeckt	4.860	3.093	2.797	46.011

Folglich ist zwischen den Gehalten der »gedeckten« und der »nicht gedeckten« Blätter an den Hauptbestandtheilen stets eine gewisse Differenz vorhanden, aber diese ist einmal positiv, einmal negativ und im Allgemeinen nicht bedeutend.

Hieraus scheint uns zu folgen, dass das Bedecken der Blätter von wenig Wirkung gewesen ist, und als weitere Folgerung ergibt

sich, dass von einer grossen Wirkung des Auswaschens der Nährstoffe aus den Blättern durch den Regen nicht die Rede sein kann. Vielmehr ist aus diesen Versuchen zu schliessen, dass die Pflanzennährstoffe, welche beim Altern der unteren Blätter sich vermindern, nicht durch den Regen ausgewaschen und verloren werden, sondern auswandern, wie es oben beschrieben worden ist.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

405. G. M. Tucker: Ein neuer Apparat zur Herstellung von Pflanzenaschen für die Analyse.

(Eingeg. am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Rosenheim.)

Wie in der vorhergehenden Arbeit erwähnt ist, sind die dort beschriebenen Veraschungen in einem Shuttleworth'schen Aschenapparat¹⁾ ausgeführt. Die Methode von Shuttleworth hat sich als eine vorzügliche erwiesen, und mit der Anwendung von essigsauerm Kalk und diesem Apparate sind die Silicate in der Asche vollständig aufschliessbar erhalten worden.

Der Apparat zeigt jedoch den Nachtheil, dass er recht complicirt ist, und dass er keine Controlle darüber liefert, ob wirklich kein Chlor, Kali etc. verflüchtigt werden.

Um die Methode zu vereinfachen und zugleich Controlle darüber zu bekommen, ob sich Aschen-Substanz während der Verbrennung verflüchtigt, habe ich einen Apparat construiert, welcher das Princip des Shuttleworth'schen verfolgt, die Veraschung im geschlossenen Raum mit durchpassirendem Luftstrom zu bewirken, hierbei jedoch die Aenderung eintreten lassen, dass ich den Luftstrom nicht einpresse, sondern durch den Apparat sauge, sodass die austretenden Gase in Wasser gewaschen werden und etwa mitgerissenes Chlor oder andere Stoffe absetzen können (s. Figur 1). Hierbei fällt die complicirte Einrichtung der verschiedenen Deckel des Shuttleworth'schen Apparates fort. Der Apparat besteht aus einem Platin-kessel *a* mit gut schliessendem Deckel, welcher 2 Oeffnungen besitzt, eine centrale mit angelöthetem, auf den Boden des Platin-kessels gehendem Rohr *b*, durch welches der Platinrührer *c* passirt, und einer etwas seitlich gelegenen *e*, an welcher ein Platinrohr *f* befestigt ist. Dieses ist mit Gummimrohr an ein Glasrohr gefügt, welches in eine kleine Gaswaschflasche aus Platin oder auch Glas führt, in welcher etwas Wasser befindlich ist.

¹⁾ Siehe Dissertation von Dr. A. E. Shuttleworth, Göttingen 1899 und Journ. f. Landwirtschaft 1899, 173.