QK601

.N3

DISCARDED
FR. M.

COLUMBIA U. CITY LIBRARY

Über
den Gerbstoff der Pilze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

vorgelegt

von

Otto Naumann

aus Dresden.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1895.

Seinen lieben Eltern

in

unwandelbarer Verehrung und Dankbarkeit

der Verfasser.

212720

Synopsis.

	Pag.
Einleitung	5
Anatomische Untersuchungsmethode	9
Physiologische Untersuchungsmethode	13
Untersuchungsobjecte	18
Untersuchungen	30
Resultate	35
Litteraturverzeichnis	43
Nachwort	45
Lebenslauf	46

EINLEITUNG.

Die als Gerbstoffe oder Gerbsäuren bekannten Körper bestehen aus C, H und O, sind kohlenstoff- und sauerstoffreicher als die Kohlenhydrate, in Wasser und Alkohol löslich, meist nicht crystallisierbar und durch ihren herben, adstringierenden Geschmack sowie die Eigenschaft ausgezeichnet, tierische Haut zu gerben d. h. in Leder zu verwandeln. Sie haben den Charakter schwacher Säuren und können auf Grund ihrer Constitution zu den Glykosiden gerechnet werden, denn sie sind meist als aetherartige Verbindungen der Gallussäure oder einer anderen Säure mit einem Zucker oder Phloroglucin, oder einer zweiten specifischen Säure zu betrachten (cf. No. 1 Bd. I pag. 625.) *)

Obwohl hinlänglich bekannt, sei mir wegen Folgerungen, die ich in einem späteren Abschnitt zu entwickeln gedenke, gestattet, nochmals kurz darauf hinzuweisen, dass man je nach der Färbung, welche mit Eisensalzlösungen erzielt wird, eisenbläuernde und eisengrünende Gerbstoffe unterscheidet.

* Die in Klammer beigesetzte „No.“ bezieht sich auf das Litteraturverzeichnis.

Zu den Hauptrepräsentanten der ersteren gehört die Gallussäure oder das Tannin ($C_{14}H_{10}O_9$), welches sich in den Galläpfeln der Eiche, sowie die Eichengerbsäure, die sich in der Eichenrinde vorfindet.

Die eisengrünenden Gerbstoffe sind unter anderen in den Weiden, Rosskastanien, Erlen und Buchen vertreten.

Ferner hat man physiologische und pathologische Gerbsäuren von einander zu trennen (cf. No. 2 pag. 60).

Die physiologische Gerbsäure wird unter normalen Verhältnissen „als ein aus dem Stoffwechsel ausgeschiedenes Nebenproduct“ von den Pflanzen gebildet, wobei G. Kraus (cf. No. 2 pag. 44) zwei Prozesse unterscheidet: „Der eine Modus vollzieht sich bei Neubildungen in diesen selbst und im Substrat, er ist ein Stoffwechselvorgang ohne Beteiligung des Lichtes; er vollzieht sich mit geringerer Energie, sein Produkt bleibt am Produktionsorte selbst, die Wegfuhr ist offenbar nicht nöthig. Der andere dagegen, und unter den Bedingungen der Assimilation vollzogen, und doch nicht unmittelbar mit dieser zusammenhängend, produziert so grosse Mengen Gerbstoff, dass dieselben nicht an Ort und Stelle untergebracht werden können. Für seine Abfuhr sind geeignete Organe vorhanden, für seine Aufnahme die Reserveorte, oder das Schutzw- und Stützgewebe der Pflanzen anzuersuchen. Er findet auch noch weitere Umwandlungen und spielt, obwohl wie der vorige Nebenprodukt des Stoffwechsels, noch eine bedeutende Rolle im Haushalte der Pflanze.“

Hier scheint Kraus auf die Eigenschaft des Gerbstoffes als Schutzmittel gegen Thierfrass und andere schädliche Einwirkungen hinzuzielen: ich werde später nochmals darauf zurückkommen.

Dass sich dieser Gerbstoff im Zellsafte lebender Zellen gelöst resp. in besonderen Vacuolen oder Gerbstoffbläschen vorfindet, ist hier nicht von Interesse, erwähnen möchte ich nur noch, dass er am reichlichsten „in den parenchymatischen Geweben, wie Epidermis, Rinde, Phloem und Markstrahlen“ auftritt.

Die pathologische Gerbsäure hat ihren Sitz in den Gallen bez. Galläpfeln, welche beispielsweise durch die Gallwespe bei allerlei Pflanzen, zumal den Eichen, hervorgerufen werden.

Abgesehen davon, dass beide Gerbsäuren z. B. bei trockner Destillation chemisch differenzierte Körper ergeben (und zwar die pathologische: Pyrogallensäure und Kohlensäure, die physiologische: meist Brenzkatechin), so ist auch in praktischer Anwendung ihre Wirkung insofern eine verschiedene, als die pathologische Gerbsäure der Eichengallen nicht wie die physiologische Gerbsäure der Eichenrinde — der wirksame Bestandtheil der Lohrinde — zum Gerben benutzt werden kann, da ihre Leimfällung leicht zu Fäulnis neigt. —

Die weite Verbreitung der Gerbstoffe im Pflanzenreich und nicht minder die Hartnäckigkeit, mit der sich ihre Bedeutung für den pflanzlichen Organismus dem Verständnis der Forscher entzieht, haben zumal in den letzten beiden Jahrzehnten zu mannigfachen Untersuchungen Veranlassung geboten.

Dass hierbei das Hauptinteresse den anerkannt gerbstoffreichen Pflanzen zugewendet, und weniger darnach gefragt wurde, ob andere Pflanzen eventuell auch Gerbstoff enthielten, war wohl selbstverständlich. So blieb mir in der Untersuchung von Pilzen auf Gerbstoffe eine willkommene Aufgabe, deren sich bis jetzt meines Wissens noch Niemand unterzogen hat, wenigstens sind mir nur zwei Fälle bekannt, in denen der Gerbstoffgehalt eines Pilzes Erwähnung findet und zwar bei Hartig (cf. No. 5 pag. 88), welcher die Aufnahme desselben seitens der Pilzhyphe'n aus Kiefern und Eichen nachweist, und bei Schmieder, der im Arch. d. Pharm. Bd. 224 pag. 649 eine vollständige Analyse der *Polyporus officinalis* herausgab.

Meine Absicht, die Frage ausschliesslich auf anatomischem Wege zu beantworten, wurde zunächst durch die Worte von Kraus (cf. No. 2 pag. 72) in andere Bahnen geleitet, welcher u. a. sagt: Es ist eine Eigentümlichkeit des Gerbstoffes, trotz seiner grossen Verbreitung und trotz der scheinbar grossen Mengen des Vorkommens (von denen jedoch die Chromreaktion leicht übertriebene Vorstellung giebt), unter dem Mikroskop ausserordentlich träge zu erscheinen.

Hiernach hielt ich mich für verpflichtet, auch bei meiner Arbeit dem physiologischen Verfahren, Gerbsäure durch Extraction und Titration nachzuweisen, vor dem anatomischen der mikroskopischen Reaktionsbeobachtung den Vorzug geben zu müssen oder wenigstens ersteres vorausgehen zu lassen.

Zugleich erblickte ich hierin die Möglichkeit, selbst relativ geringe Spuren von Gerbsäure, die sonst eventuell verborgen bleiben könnten, mit Sicherheit aufzufinden.

Wider Erwarten führte mich die Praxis zum ursprünglichen Plane, wenn auch in etwas erweiterter Form, zurück. Schon die ersten Versuche, die ich bei Besprechung des *Agaricus campestris* näher beleuchten werde, zeigten die Unzweckmässigkeit, mit Hilfe des physiologischen Verfahrens Gerbstoff aufzusuchen, in mehr als einer Hinsicht, und so begnügte ich mich damit, in demselben eine gute Methode zu quantitativen Gerbstoffbestimmungen kennen gelernt zu haben, deren einige zur Fixierung der bei meiner Arbeit gefundenen Resultate nicht wohl fehlen durften.

Demnach wurde die Regel für die vorzunehmenden Untersuchungen dahin formuliert: die mikroskopische Untersuchung müsse in jedem Falle zuerst vorgenommen werden, um die quantitative als Nachprüfung und Sicherstellung des erlangten Ergebnisses folgen zu lassen.

Anatomische Untersuchungsmethode.

Ausschliesslich anatomische Untersuchungsmethode fand Anwendung bei mikroskopisch kleinen Pilzen und solchen grösseren Exemplaren, die zur Extraction nicht in genügender Quantität beschafft werden konnten.

Bei der Auswahl der Reagenzien stützte ich mich auf die Arbeit Richard Büttners „über Gerbsäurereaktion in der lebenden Pflanzenzelle.“ (Dissertation, Erlangen.)

Derselbe sieht sich auf Grund seiner makro- und mikrochemischen Versuche veranlasst, von der Anwendung aller früher benutzten Reagenzien bez. Farbstoffe mit Ausnahme der Eisensalze abzusehen und empfiehlt von diesen: *Ferrum citricum ammoniatum*; *Ferrum citricum oxydatum*, nachdem es mit wenig NH_3 soweit abgestumpft war, dass nur noch schwach saure Reaktion erkennbar war; *Ferrum sesquichloratum*, ebenfalls fast neutral; *Ferrum sulfuricum* und *Ferrum sulfuricum oxydatum* in wenig saurer Lösung. Die Concentrationen, welche Büttner bei Beobachtungen unter Deckglas gebrauchte, waren 1 : 500, 1 : 1000, 1 : 1500 und 1 : 2000.

Meine Vorprüfung an Querschnitten eines Rosenzweiges bestätigten die Wirksamkeit der angeführten Reagenzien zum Teil in zufriedenstellender Weise, selbst noch in Concentrationen von 1 : 5000. Bei den anderen traten die gewünschten Reaktionen aber äusserst träge, manchmal erst nach Verlauf von einer Viertelstunde ein, so dass ich hierin eine Unsicherheit und somit für meine Zwecke einen Mangel erblicken musste.

Ich schloss deshalb die betreffenden Reagenzien: *Ferrum citricum ammoniatum*, *Ferrum citricum oxydatum* und *Ferrum sulfuricum oxydatum* von vornherein von meinen Versuchen aus und legte den Hauptwert auf das bereits von Löw und Bockorny (cf. No. 3, pag. 111) als bestes Mittel zur Nachweisung von Gerbstoffen empfohlene *Ferrum sulfuricum*, dass ich in einer Concentration von 1 : 100 anwandte, um einer möglichst intensiven und schnellen Färbung auch bei geringen Gerbstoffanhäufungen sicher zu sein. *Ferrum sulfuricum* empfiehlt sich vor allem seiner Farblosigkeit wegen, welche den Beobachter weniger der Gefahr aussetzt, Färbungen, die durch Aufnahme des Reagenz in den Zellsaft bedingt sind, für Gerbstoffreaktionen anzusehen, was bei dem häufig äusserst geringen Gerbstoffgehalt oft näher liegt, als man vermuten sollte.

Um mich jedoch in meinen Beobachtungen nicht zu täuschen, verliess ich mich nicht nur auf das eine Reagenz, sondern behielt auch *Liquor ferri sesquichlorati* in der in den Apotheken erhältlichen Form bei, das mir allerdings einigemale fast versagte, wo die anderen Reagenzien deutlich anzeigten.

Aus dem gleichen Grunde gesellte ich den Böttner'schen Reagenzien noch *Tinctura ferri acetici* in der officiellen Concentration zu und berufe mich dabei auf Hermann Möller's Angabe, welcher im Bericht der Botanischen Gesellschaft (cf. No. 4) sagt:

„Eisenacetat wurde in der Form des *Liquor ferri acetici* verwendet, giebt dann eine sehr schöne Reaction, diffundirt aber sehr schwer. Ich griff deshalb zur *Tinctura ferri acetici*, welche wegen der schnellen Reaction sehr zu empfehlen ist, wo es sich um raschen Nachweis der Gerbsäure, oder um die Reaction grosser Gewebestücke, Blattflächen u. s. w. handelt. Dieselbe ist auch der von mir früher verwendeten alkoholisch-aetherisch-wässrigen Eisenchloridlösung in mancher Beziehung vorzuziehen.“

Wenn ich nebenbei bei den Pilzen, die mit diesen Reagenzien absolut keine Gerbsäurereaktion zeigen wollten, noch andere Chemikalien wie z. B. *Kaliumbichromat* 1:100 anwandte, so geschah es nur, um festzustellen, ob eventuell der imaginäre Pilzgerbstoff gegen Kalium und dergl. zugänglicher wäre als gegen Eisen. Der Erfolg war in diesen Fällen derselbe, nämlich negativ.

Auch die Zeitdauer der Reagenzeinwirkung war eine verschiedene, obschon bei allen Untersuchungen gleichmässig eingehalten.

Die Untersuchung ging so vor sich, dass mikroskopisch kleine Pilze direct auf den Objektträger verbracht, oder wenn sie z. B. auf Blättern schwarzteten, diese in dünnen Schnitten beobachtet wurden, von grösseren Exemplaren indessen aus allen Teilen ca. drei Zelllagen umfassende Quer- und Längsschnitte angefertigt wurden, obschon oft Betupfen einer Schnittfläche des Pilzes mit dem Reagenz zur Erkennung des Gerbstoffgehaltes hinreichend genügte. Nun wurden behufs Einwirkung der verschiedenen Reagenzien die Objekte auf mehrere Objektträger gleichmässig verteilt, in Wasser unter Deckglas genau beobachtet und ein Präparat zum Vergleiche zurückgestellt.

Wo die Hyphenfäden zu viele Luftblasen einschlossen, wie bei *Agaricus campestris* und anderen fleischigen Pilzen mehr, sodass die mikroskopische Beobachtung undeutlich oder doch erschwert schien, wurden dieselben durch vorsichtiges Erwärmen über dem Mikrobunsenbrenner leicht vertrieben.

Die erste Probe fiel stets der am schnellsten wirkenden *Tinctura ferri acetici* zu, welche auf der einen Seite an den Deckglasrand getropft wurde, während von der anderen ein Stück Fliesspapier das Wasser absaugte, bis die Flüssigkeit unter dem Glas der concentrirten Tinctur entsprach. Gleichzeitig fand Beobachtung des Objectes statt. Trat nach einigen Minuten keine Reaction ein, so wurde durch einseitiges Heben und Senken des Deckglases und Zuführung eines weiteren Tropfens vom Reagenz dessen Wirkung verstärkt, und führte auch dieses Verfahren nicht zum gewünschten Ziel, so wurde das ganze Präparat in der feuchten Kammer 24 Stunden aufbewahrt, um dann nochmals beobachtet zu werden.

Dasselbe Verfahren wurde im folgenden an den anderen Präparaten mit *Ferrosulfat*, *Eisenchlorid* und eventuell *Kaliumbichromat* eingeschlagen.

wobei nur die Aenderung zu verzeichnen ist, dass die Ferrosulfatobjekte nicht unter Deckglas, sondern im Präparatenschälchen die 24 Stunden aufbewahrt wurden. Die Lösung in dem Schälchen wurde durch zeitweiliges Bewegen durchmischt und somit ein Umspülen der einzelnen Zellen von immer neuen Flüssigkeitsschichten erzielt.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die alten Reagenzien durch frisch bereitete von Zeit zu Zeit ersetzt wurden.

Physiologische Untersuchungsmethode.

Die Meinung, mit Hilfe der physiologischen Untersuchungsmethode den Gerbstoff auffinden zu können, musste, wie bereits oben angedeutet, schon nach wenigen Versuchen den praktischen Gründen, welche dagegen sprachen, das Feld räumen.

Gleich bei dem ersten Pilze, den ich auf Gerbstoffgehalt prüfte, *Agaricus campestris*, machte ich folgende Beobachtungen.

Noch ehe ich den Pilz mikroskopisch untersucht hatte, nahm ich seine Extraction vor und titrierte mit Chamäleon. Ich erhielt einen Chamäleonverbrauch von 0.7 cem, welcher bei der gegebenen Pilzlösung 0,07 % Gerbstoff hätte entsprechen müssen.

Um nun dessen Verteilung auf Stiel, Hut und Hymenium kennen zu lernen, griff ich zur mikroskopischen Beobachtung, ohne jedoch selbst bei Anwendung der verschiedensten Manipulationen mit Eisensalzlösungen und Kaliumbichromat die geringste Spur von Reaktion wahrnehmen zu können.

Da mittelst Alkanatinktur fette Oele nachgewiesen werden konnten, bin ich geneigt, diesen die Oxydation zuzuschreiben, doch mag es dahin-

gestellt bleiben. Jedenfalls musste ich mich mit der Thatsache abfinden, dass auch bei Pilzen neben Gerbstoffen oxydierende Körper vorkommen, welche genaue Beobachtungen bei Benutzung des bekannten Controllversuches mit Tierkohle zwar nicht unmöglich, aber doch noch umständlicher und langwieriger machen, als sie an und für sich sind. Es konnte daher die Wahl zwischen dem anatomischen und physiologischen Verfahren nicht lange schwanken und musste schlechterdings zu Gunsten des ersteren ausfallen.

Trotzdem ist die Titriermethode zu quantitativen Bestimmungen sehr empfehlenswert und, wenn auch für obige Zwecke zu langwierig, als kürzestes Verfahren, Gerbstoff quantitativ nachzuweisen, allenthalben im Gebrauch. Ich durfte demnach darauf rechnen, durch ihre Anwendung bei meiner Arbeit Zahlen zu liefern, welche unter den allgemein üblichen Vorbedingungen aufgefunden wurden und so zu einem Vergleiche mit den in der Litteratur verzeichneten Angaben über den Gerbstoffgehalt anderer Pflanzen geeignet waren. Und zweitens habe ich bei Pilzen, die gemäss ihrer Eisenreaktionen Gerbstoff enthielten, in der That Zahlen erhalten, welche ganz und gar in den Rahmen der von Anderen aufgeführten Gerbstoffprocente passen und somit den Beweis liefern, dass das Verfahren auch bei anerkannt gerbstoffhaltigem Pilzmaterial recht wohl am Platze ist.

Da ich bei allen Versuchen grösste Gleichmässigkeit und Gewissenhaftigkeit beobachtet habe, darf ich wohl hoffen, dass meinen Resultaten Vertrauen entgegengebracht werde. —

Demnach blieb der Titriermethode die Aufgabe der Nachprüfung bez. quantitativen Bestimmung der auf anatomischem Wege gefundenen Ergebnisse.

Bei der Darstellung der zur Titration erforderlichen Pilzlösungen wurden zwei Wege eingeschlagen: Extraction des frischen und des bei 100° C. zur Konstanz getrockneten Materials, welches wie folgt verarbeitet wurde:

Ungefähr 5—10 Gr. — eventuell auch weniger — des frischen oder getrockneten Materials wurden in einer Porzellanreibschale mit etwas destillirtem Wasser aufs Feinste zerrieben, in einen Extractionscylinder von Glas eingetragen und über Nacht stehen gelassen.

Am folgenden Morgen fand ein viermaliges Digerieren der Masse mit *aq. dest.* im kochenden Wasserbade statt von je 30 Minuten. Zur Ge-

winnung des Auszuges wurde der Inhalt des Extractionscylinders jedesmal auf einen Trichter mit Glaswolle gegossen, letztere nach beendeter Filtration durch Andrücken an die Trichterwand mit einem breiten Porzellanlöffel fest ausgepresst und mit dem anhaftenden Pilzrückstand zur folgenden Extraction benutzt.

Bei diesem Verfahren habe ich den von J. von Schroeder empfohlenen, mit Sieb zum Abpressen des Materials versehenen Zinnextractor, welcher allerdings grosse Bequemlichkeit bieten mag, recht wohl vermissen können und dabei meist ein vollkommen klares Extract erhalten, das ein weiteres Filtrieren überflüssig machte.

Wo das gewonnene Extract allerdings nicht tadellos klar war, wurde es, nachdem alle vier Auszüge zusammengemischt und mit *aqu. dest.* auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt waren, nochmals durch Fließpapier filtriert. Die Auffüllung wurde gewöhnlich so gehandhabt, dass 10 cem Extract = 1 Gr. Pilze entsprachen.

Da die Versuche vor und nach dem Trocknen des Materials quantitativ dieselben Resultate ergaben, wurde immer so vorgegangen, dass, wenn frische Pilze vorhanden waren, diese ohne vorheriges Austrocknen sofort verarbeitet wurden, da dadurch ein mehrstündiger Zeitverlust und unnötiger Gasverbrauch vermieden wurden. Ausserdem liessen sich die frischen Pilze leichter und feiner verreiben und trübten beim Filtrieren durch Glaswolle fast niemals, was bei getrocknetem Material stets beobachtet wurde. Die letztere Methode blieb daher auf die wenigen Fälle beschränkt, wo in Ermangelung von frischen Pilzen die getrockneten Exemplare untersucht werden mussten. Dass hierbei freilich der beim Austrocknen verloren gegangene Wasserprozentgehalt des Pilzes mit in Rechnung zu ziehen ist, braucht nicht erwähnt zu werden.

Sofort nach der Extraction wurde stets die Löwenthal'sche Titration mit Chamäleon vorgenommen, welche nach G. Kraus (cf. No. 2 pag. 61) „die beste und bequemste Methode ist, Gerbstoff quantitativ zu bestimmen und gleichzeitig auch den Vorteil hat, dass ihre Handhabung in letzter Zeit ausführlich von Sachverständigen discutirt, verbessert und vereinbart worden war“ (cf. Comeler, Dr. C. Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung, geführt in Berlin am 10. November 1883. Cassel 1885.)

Bekanntlich beruht dieselbe im Wesentlichen darauf, dass man die Oxydierbarkeit des Gerbstoffes in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Indigocarmin durch Chamäleon feststellt.

Die Herstellung der verschiedenen Lösungen erfolgte nach den von Schröder'schen Angaben:

1. Indigolösung. 5 Gramm reines, teigiges Indigocarmin von Gehe & Comp., Dresden wurden in 500 ccm *aqu. dest.* und 500 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Teil concentrirte Säure und 4 Teile Wasser) gelöst.

2. Chamäleonlösung. Von destilliertem Wasser, das ca. 10 Minuten stark im Kochen erhalten worden, um den eventuell darin enthaltenen oxydierenden atmosphärischen Sauerstoff zu vertreiben, wurden 600 ccm mit 1 gr Kaliumpermanganat versetzt.

3. Tanninlösung. Hierzu wurde ein möglichst chemisch reines Präparat gewählt und zwar das für solche Zwecke von J. von Schröder als bestes empfohlene (cf. Counciler, pag. 31) „Tannin Ph. G. von Schering“ Berlin, von welchem 2 gr. im Liter gelöst wurden.

Nachdem der Chamäleonverbrauch dem Indigocarmin gegenüber ermittelt war, welcher aus Zweckmässigkeitsrücksichten grösser sein muss als derjenige der zu untersuchenden Gerbsäurelösungen, wurde für 10 ccm der Tanninlösung von obigem Gehalt ein Verbrauch von 10 ccm festgestellt und somit die Forderung erfüllt. 1 ccm Kaliumpermanganat solle 2 Milligramm Tannin entsprechen.

Die Indigo- und Chamäleonlösungen wurden deshalb in so geringen Mengen angefertigt, um namentlich die letztere stets frisch zu haben.

Die Titration erfolgte mittelst einer in $\frac{1}{10}$ ccm getheilten Glashahnbürette. Als Gefässe dienten Bechergläser, welche, auf weissem Schreibpapier stehend, den Endpunkt der Titration deutlich erkennen liessen.

Bei der Titration selbst schlug ich den von Kraus (cf. No. 2 pag. 63) ausprobierten Mittelweg zwischen der Neubauer'schen Tröpfelmethode und der von Schröder'schen Kubikcentimetermethode ein d. h. „ich liess unter stetigem und raschem Umrühren resp. Schwenken des Becherglases aus der Bürette Chamäleon im Strom solange zufließen, bis die Oberfläche der blauen Flüssig-

keit plötzlich in's gelbrötliche überging. Das war der Moment, wo, wenn der Halm sofort geschlossen wurde, die Gesamttlüssigkeit mehr oder weniger grünlichgelb war. Von nun an wurde tropfenweise bis zur reinen Goldgelbfärbung titriert. Einen Schein ins rötliche habe ich absichtlich vermieden."

Dass von jedem Pilzauszug mehrere Titrationsen gemacht und bei verschiedenen Resultaten nur gute Mittelzahlen angenommen wurden, bedarf als selbstverständlich nicht der Erwähnung.

Um nun aber sicher zu sein, dass der erhaltene Chamäleonverbrauch sich in der That nur auf Gerbsäure beziehe, liess ich stets einen zweiten Versuch mit Tierkohle folgen:

Aus einem gleichgrossen Quantum Pilzlösung wurde die Gerbsäure durch sorgfältigst gereinigte Knochenkohle ausgefällt, diese abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und nach Zusatz von schwefelsaurem Indigocarmin das Filtrat titriert. Der hierbei etwa noch entstehende Chamäleonverbrauch würde von dem ersten Resultat in Abzug zu bringen sein.

Die Tierkohle wurde durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gereinigt und unter Wasser aufbewahrt. (cf. No. 15 Bd. II pag. 569.)

Untersuchungsobjecte.

Bei meiner Arbeit war ich bemüht, möglichst alle Familien zur Untersuchung heranzuziehen, obgleich ich von vornherein von der Betrachtung ausging, dass die Pilze gemäss ihres parasitischen und saprophytischen Wachstums nur dann Gerbstoff enthalten könnten, wenn solcher im Substrat geboten wird. Denn dass sie selbst Gerbstoff bilden könnten, steht ausser allem Zweifel. Selbst wenn man den Gerbstoff als ein Umsetzungsproduct des Stoffwechsels betrachtet, so wäre doch bei den Pilzen als chlorophylllosen Pflanzen die Gerbstoffbildung an und für sich ausgeschlossen, analog chlorophyllfreien Blättern, an welchen Kraus (cf. No. 2, pag. 7) die Unentbehrlichkeit des Chlorophylls für Gerbstoffbildung nachweist.

Da meine Vermutung im Laufe der Untersuchungen immer und immer wieder Bestätigung fand, richtete ich infolgedessen mein Hauptaugenmerk mehr auf Familien, die im Interesse der Arbeit Resultate versprochen, und durfte andere ohne Nachteil in den Hintergrund drängen. Zu diesem letzteren sind von den *Phycomyeten* die *Mortierellaceae*, *Chaetocladaceae* und *Piptocephaliaceae* zu rechnen, welche theils auf *Hymenomyceten*, theils auf Mist leben. Dass Mistbewohner nie Gerbstoff führen, zeigen die zahlreichen Untersuchungen, und wenn bekannt ist, dass ein *Hymenomycet* keinen Gerbstoff führt, so muss der sich von ihm nährende *Saprophyt* eo ipso gerbstofffrei sein.

Auch die *Saprolegniaceen* und *Entomophthoraceen* liess ich aus denselben Gründen bei Seite. Erstere leben im Wasser auf toten Insecten. Holz u. s. w. Ich habe beobachtet, dass totes Holz, welches längere Zeit feucht gehalten wird, den Gerbstoff verliert, da dieser in Wasser löslich ist, und da Insecten bekanntermassen überhaupt nicht als gerbstoffhaltiges Substrat zu betrachten sind, so dürfen diese beiden Familien ohne Bedenken übergangen werden.

Und wenn auch die eine oder andere Familie weggelassen werden musste, weil es trotz grösster Bemühung unmöglich war, Vertreter derselben aufzutreiben, so ist darin keinesfalls eine Unzulänglichkeit der Bearbeitung zu erblicken, wie die Untersuchungen der den fehlenden nahe stehenden Familien vollständig beweisen.

Ich benutzte zur Zusammenstellung der von mir untersuchten Pilze das Engler'sche System (Syllabus der Vorlesungen über specielle und medicinisch-pharmaceutische Botanik von Dr. Ad. Engler, grosse Ausgabe, Berlin 1892, pag. 23—43), in welches ich dieselben namentlich einreihete mit Beifügung des Fundortes resp. gewöhnlichen Vorkommens und Angabe des eventuellen Gerbstoffgehaltes. Die nebenstehenden Zahlen verweisen auf eine nähere Beschreibung der im folgenden Teile niederzulegenden „Untersuchungen“.

Bestimmt wurden die Pilze an der Hand von Wünsche, Krombholz, Rabenhorst, Saccardo, Sydow, von Tavel, Brefeld (cf. 7—13) u. a. m.

Sie stammen teilweise aus Sammlungen und Gewächshäusern, teilweise von botanischen Excursionen, welche ich in die Umgebung Erlangens (vor allem Ratsberg), ins Fichtelgebirge und Elbsandsteingebirge unternahm. Letzteres bot vornehmlich eine bedeutende Anzahl schöner *Polyporeen*, während das Fichtelgebirge mehr Flechtenflora zeigte.

Übrigens können die Flechten, welche ihrem anatomischen Bau nach doch nur halb zu den *Fungi* gehören, für uns kaum in Betracht kommen, weshalb die untersuchten Exemplare mit ihrem negativen Ergebnis am Ende der folgenden

T a b e l l e

ihren Platz finden mögen.

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
-----------------	---------	-----------

Myxomycetes.

Physarum aureum Pers.	auf feuchtem, faulenden Eichenholz	—
-----------------------	---------------------------------------	---

Phycomycetes.

Zygomycetes.

Fam. Mucoraceae

Mucor racemosus	auf Brod cultiviert	—
Pilobolus crystallinus Tode	auf Mist	—
Phycomyces nitens Kunze	auf Brod cultiviert	—
Thamnidium elegans Link	auf faulendem Agavenblatt	—

Oomycetes.

Fam. Peronosporaceae

Peronospora viticola Berk.	auf Weinblättern	— 1)
Phytophthora omniivora	auf Buchenblatt	—
Cystopus candidus Lév.	auf Capsella bursa pastoris	—

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
-----------------	---------	-----------

Mesomycetes.

Hemibasidii.

Fam. Ustilaginaceae.

Ustilago perenneus Rostr.	auf Gramineae	—
---------------------------	---------------	---

Fam. Tilletiaceae.

Tilletia tritici Wtr.	auf Triticum vulgare	—
-----------------------	----------------------	---

Mycomycetes.

Ascomycetes.

Perisporiales.

Fam. Erysiphaceae.

Sphaerotheca Castagnei Lév.	auf Humulus	— 2)
-----------------------------	-------------	------

Fam. Perisporiaceae.

Aspergillus niger	auf Brod cultiviert	—
Penicillium glaucum	do.	— 3)

Fam. Tuberaceae.

Tuber aestivum Spreng.	in sandigem Eichenwald	—
Tuber cibarium Pers.	im Walde	—

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
-----------------	---------	-----------

Pyrenomycetes.

Fam. Hypocreaceae.

Hypomyces Trichoderma Hoffm.	an Gleditschiastamm	—
Epichloë typhina Tul.	an Phleum pratense	—

Fam. Cucurbitariaceae.

Cucurbitaria Laburni Eckl.	an Cytisus Laburnum	—
----------------------------	---------------------	---

Fam. Pleosporaceae.

Dilophia graminis Sacc.	an Gramineen	—
-------------------------	--------------	---

Discomycetes.

Fam. Pezizaceae.

Peziza alboviolascens Alb. et Schw.	an fichtenem Etiquettenholz	—
Peziza macrocalyx Riess	auf der Erde	—
Sclerotinia Libertiana Eckl.	auf fettem Boden	—

Fam. Helvellaceae.

Geoglossum hirsutum	auf Erde	— 4)
„ glabrum Pers.	do.	—
„ viride Pers.	do.	—
Morchella esculenta Pers.	auf sandigem Boden	—
„ elata Fr.	auf Gartenboden	—
„ conica Pers.	auf Wiesen	—
Mitrula paludosa Fr.	an Sümpfen	—

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
-----------------	---------	-----------

Basidiomycetes.

Protobasidiomycetes.

Fam. Uredinaceae.

<i>Gymnosporangium fuscum</i> DC.	an Blättern von <i>Pirus</i> commun.	bläuerd. ⁵⁾
<i>Chrysomyxa abietis</i> Ung.	an Fichtennadeln	—

Fam. Tremellaceae.

<i>Tremella elegans</i> Fr.	an Betularinde	grünerd.
<i>Guepinia helvelloides</i>	in Gebirgswäldern	—

Autobasidiomycetes.

Hymenomycetes.

Fam. Telephoraceae.

<i>Telephora hirsuta</i> Willd.	an Laubholz	—
<i>Craterellus cornucopioides</i> L.	in Wäldern	—

Fam. Clavariaceae.

<i>Clavaria flava</i> Schaef.	in Wäldern	—
-------------------------------	------------	---

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
Fam. Hydnaceae.		
Hydnum Schiedermayeri Heutfl.	an alten Apfelbäumen Ober- österreichs	—
„ imbricatum Vill.	in Nadelwäldern	—
„ repandum L.	do.	—
„ septentrionale L.	an kranken Laubbäumen	—
Fam. Polyporaceae.		
Merulius lacrymans	an faulendem Fichtenholz	—
„ papyraceus Fr.	an faulendem Stamm	—
„ umbrinus Fr.	an faulendem Tannenstamm	—
Polyporus destructor	an Tannenholz	grünend. ⁶⁾
„ abietinus Dicks	do.	bläuend. ⁷⁾
„ fulvus Scop.	an Pappelstamm	bläuend. ⁸⁾
„ hirsutus Schrad.	do.	—
„ igniarius	an Eiche	bläuend.
„ fomentarius L.	an Buchen	bläuend. ⁹⁾
„ sulfureus Fr.	an Laubhölzern	—
„ ulmarius Sow.	an Ulmenstamm	bläuend. ¹⁰⁾
„ velutinus Pers.	an altem Eichenstamm	bläuend. ¹¹⁾
„ Hausmannii Fr.	bei Botzen in Tirol	grünend.
„ versicolor L.	an alten Stöcken	—
„ pinicola Swartz	an Nadelholzstämmen	bläuend. ¹³⁾
„ rufopallidus Trog.	an Pinusstämmen	bläuend. ¹³⁾

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
<i>Trametes suaveolens</i> L.	an Weidenstamm	—
„ <i>Bulliardii</i> Fr.	an Prunusstamm	—
„ <i>Pini</i> Fr.	an Kiefernstamm	bläwend. ¹³⁾
<i>Daedalia quercina</i> L.	an alten Eichenstöcken	— ¹²⁾
„ <i>variegata</i> Fr.	an Stamm von Acer	—
<i>Boletus edulis</i>	in Wäldern	—
„ <i>cinnabarinus</i> Jacq.	an alten Stämmen	—
„ <i>bovinus</i> Schaeff.	in Wäldern	—
„ <i>hirsutus</i> Scop.	an Laubhölzern	—
Fam. Cantharellaceae.		
<i>Cantharellus crispus</i> Fr.	an Laubbäumen	bläwend. ¹⁴⁾
„ <i>cibarius</i> Fr.	in Wäldern	—
Fam. Agaricaceae.		
<i>Coprinus stercorarius</i>	auf Mist	— ¹⁵⁾
„ <i>Ephemerus</i> Bull.	do.	—
„ <i>radiatus</i> Pers.	do.	—
„ <i>sceptrum</i> Jungh.	auf fettem Boden	—
„ <i>clavatus</i> Batt.	auf misthaltigem Boden	—
„ <i>Friessii</i> Quélet	an trockenem Grashalm	—
„ <i>solifugus</i> Marchand	an faulendem Fichtenholz	—
„ <i>rapidus</i> Fr.	auf Erde	—

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
<i>Hygrophorus eburneus</i> Bull.	auf feuchter Erde	—
<i>Lactarius deliciosus</i> L.	in Nadelwäldern	—
„ <i>thejogalus</i> Bull.	in Laubwäldern	—
<i>Russula adusta</i> Pers.	in Wäldern	—
<i>Marasmius androsaceus</i> L.	auf abgefallenen Blättern	—
<i>Panus stipticus</i> Bull.	an faulendem Fichtenholz	bläuend. ¹⁶⁾
<i>Bolbitius Boltonii</i> Pers.	auf feuchter Erde	—
„ <i>fragilis</i> L.	do.	—
<i>Agaricus campestris</i>	auf Erde (Cultur)	— ¹⁷⁾
„ <i>fascicularis</i> Bolt.	auf Eichenholz	grünend. ¹⁸⁾
„ <i>spadiceus</i> Schaeff.	auf Erde	—
„ <i>cupularis</i> Bull.	auf Erde	—
„ <i>mutabilis</i> Schaeff.	auf faulenden Laubholz- strünken	grünend.
„ <i>pygmaeo-affinis</i>	am Grunde von Bäumen	—
„ <i>vestitus</i> Fr.	auf Erde	—
„ <i>pleopodius</i> Bull.	auf Weiden, Grasplätzen	—
„ <i>procerus</i> Scop.	auf Erde	—
<i>Lepiota erminea</i> Fr.	auf Wiesen	—

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
<i>Agaricus crassipes</i> Schaeff.	auf Eichenholz	grünend. ¹⁹⁾
.. <i>fragrans</i> Sow.	auf moosigem Boden	—
.. <i>galericulatus</i> Scop.	an altem Stamm	—
.. <i>cohaerens</i> Pers.	zwischen abgefallenen Blättern auf Erde	—
.. <i>flavipes</i> Quélet	an Baumstrünken	—
.. <i>Monceron</i> Tratt.	auf Triften	—
.. <i>murinus</i> Batsch	auf Erde	—
.. <i>Pomonae</i> Lenz	auf Wiesen	—
.. <i>rubescens</i> Fr.	in Wäldern	—
.. <i>melleus</i> Flor. Dan. (<i>Rhizomorpha</i>)	in Erde	—
.. <i>phalloides</i> Fr.	in Wäldern	—
.. <i>muscarius</i> L.	do.	—

Phalloideae.

Fam. Phallaceae.

<i>Phallus impudicus</i>	in Wäldern	—
--------------------------	------------	---

Gasteromycetes. ²⁰⁾

Fam. Tylostomaceae.

<i>Tylostoma mammosum</i>	an Mauern	—
---------------------------	-----------	---

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
Fam. Lycoperdaceae.		
Lycoperdon pusillum Batsch	auf Erde	—
„ Bovista L.	in Gärten auf Erde	—
„ areolatum Rottk.	in Wäldern	—
Bovista plumbea	auf Erde	—
„ nigrescens Pers.	auf Wiesen	—
Fam. Sclerodermataceae.		
Scleroderma Bovista Fr.	auf Sandboden	—
„ vulgare Flor. Dan.	auf Wiesen	—
Fam. Nidulariaceae.		
Cyathus striatus	auf Walderde	—
„ Olla	do.	—
„ Crucibulum Pers.	an altem Holz	—
„ scutellaris Roth	an faulendem Holz	—
Fam. Hymenogastraceae.		
Rhizopogon luteolus Fr.	auf Erde	—

Name des Pilzes	Fundort	Gerbstoff
-----------------	---------	-----------

Fungi imperfecti.

Saccharomycetes.

Saccharomyces cerevisiae	in Bier	—
„ anomalis	auf harzfreiem Boden cultiviert	—
„ Ludwigii	do.	—
„ apiculatus	do.	—
Löwenbrän Unterhefe	do. (München)	—

Flechten.

Usnea barbata	an Bäumen	—
Sticta pulmonacea	an Baumstämmen	—
Cladonia rangiferina	auf Heiden	—
Cetraria islandica	auf trocknen Heideplätzen	—
Evernia vulpina	aus den Alpen	—
Anaptychia ciliaris	an Bäumen	—
Rhizocarpon geographicum	auf Steinen	—
Collema pulposum	auf mässig feuchtem Boden	—
Umbilicaria pustulata	auf Steinen	—

U n t e r s u c h u n g e n .

Da die Aufgabe, welche unser Thema stellt, vorzugsweise darin gipfelt, ob ein Pilz Gerbstoff enthält oder nicht, hielt ich eine Zusammenstellung sämtlicher Resultate in vorstehender Tabelle für angemessener als eine Beschreibung der einzelnen Untersuchungen, welche ja doch stets in der am Anfang der Arbeit geschilderten Form vorgenommen wurden. Gleichwohl bleibt über diese oder jene Untersuchung noch einiges zu erwähnen, was ich im Folgenden anmerkungsweise dadurch anbringen möchte, dass ich die in der Tabelle mit Nummern ausgezeichneten Pilze hier nochmals vorführe.

1. *Peronospora viticola* und *Phytophthora omnivora* zeigten weder in den Mycelfäden noch in den Sporangien Gerbstoffreaktion, was nun so eigentümlicher ist, als sie auf nachweislich gerbstoffführendem Substrate schmarotzten.

2. *Sphaerotheca Castagnei* war wegen der tiefbrannen Farbe der Fruchtkörper nur in ganz dünnen Schnitten zu beobachten, zeigte aber trotz des hohen Gerbstoffgehaltes ihrer Nährpflanze keine Reaktion.

3. *Penicillium glaucum* wurde zu mehreren Versuchen benutzt. Unter anderem stellte ich am 30. April drei Culturen her.

A. Ein Stück Brot wurde gedörrt, mit eingedicktem Pflaumendecoct getränkt, bis es vollständig durchweicht war, und die Sporen aufgeimpft.

B. Die Cultur wurde wie oben hergestellt, nur dass das Pflaumendecoct zu gleichen Teilen mit Tanninlösung 1:1000 vermischt war.

C. Wie vorher, nur war das Pflaumendecoct mit Tanninlösung 1:100 zur Hälfte versetzt.

Die drei Culturen wurden zusammen in einen dunklen Schrank gestellt und zeigten am 9. Mai — also nach ca. 8 Tagen — folgendes Resultat:

A. ohne Gerbstoff: starkes Wachstum.

B. mit 1 „ .. geringes ..

C. mit 1 „₁₀₀ .. schwaches ..

aber an keiner der Culturen konnte Tanninaufnahme nachgewiesen werden, woraus zu schliessen ist, dass Gerbstoffzufuhr bei diesem Pilze eher nachtheilig als vorteilhaft wirkt.

Bei einer weiteren Untersuchung am 17. Mai — also ca. 14 Tage später — war in Bezug auf das Wachstum kein Unterschied mehr zu constatiren, da die Pilze das ganze Substrat mehr oder minder überwuchert hatten; Gerbstoffaufnahme hatte auch bis dahin nicht stattgefunden.

4. *Geoglossum hirsutum*. Der Pilz wuchs zwar auf Erde, aber so dicht an faulendem Eichenholz, dass ein Eindringen der Hyphen in dasselbe behufs Nahrungsaufnahme keineswegs ausgeschlossen erschien. Gerbstoff war indessen weder im Stengel noch im eigentlichen Fruchtkörper nachzuweisen.

5. *Gymnosporangium fuscum*. Die Aecidien wuchsen dicht gedrängt auf Blättern von *Pirus communis*, die stark mit Gerbstoff angereichert waren. Diese *Uredinee* ist — von den niederen zu den höheren Pilzen fortschreitend — das erste Exemplar, welches Gerbstoffaufnahme zeigt und zwar konnte sowohl an dem Peridium wie an den jüngeren Sporen sofortige und deutliche Blaufärbung constatirt werden, während die älteren Sporen ein weniger gutes Resultat abgaben. Hierbei treten uns die Fragen entgegen: entweder ihre stärkere Epidermis tritt dem Eindringen des Reagens hindernd

in den Weg, oder ihre dunklere Färbung verdeckt die Reaktion, oder aber der aufgenommene Gerbstoff ist bereits zum Ausbau der Spore verarbeitet worden. Ich neige zu der letzteren Ansicht nach Hartig, welcher z. B. bei den *Trametes*-arten zeigt, dass das Tannin mit anderen Stoffen von den Hyphen zur Ernährung aufgenommen und in ein Umsetzungsprodukt verwandelt wird, welches keine Eisenreaktion mehr zeigt.

6. *Polyporus destructor* sei hier erwähnt als einziger *Polyporus* mit grünendem Gerbstoff.

7. *Polyporus abietinus*. Der Pilz wurde frisch vom faulenden Holze weg untersucht und zeigte allenthalben eine tiefblaue Färbung. Die quantitative Bestimmung ergab 0,034 %.

8. *Polyporus fulvus* lieferte frisch untersucht tiefblaue Färbung und 0,18 %.

9. *Polyporus fomentarius* war nur als Sammlungsexemplar erhältlich und daher lufttrocken, woraus sich nur der hohe Gerbstoffgehalt von 0,6 % erklären lässt.

10. *Polyporus ulmarius* — Sammlungsexemplar — ergab eine schmutzig grüne bis bläuliche Färbung und, da lufttrocken, 1 % Tanningehalt.

11. *Polyporus velutinus* färbte sich sofort tiefblau und ergab, da er schon lange in der Sammlung gelegen, 1,2 % Tannin.

12. *Daedaleia quercina* lag in Form eines schön ausgebildeten Sammlungsexemplares vor, zeigte indessen, obwohl auf Eiche gewachsen, wie man deutlich an den noch anhaftenden gleichfalls gerbstofffreien Holzresten wahrnehmen konnte, keine Reaktion.

Es wäre zwar nicht unmöglich, dass der bereits abgestorbene Pilz lange Zeit dem Regen ausgesetzt war und somit der an und für sich leicht lösliche Gerbstoff fortgeführt wurde, doch berechtigt zu dieser Annahme kein Grund; wir haben in dem Pilze vielmehr ein Analogon zu anderen auf Baumstrünken wachsenden Pilzen zu erblicken, welche gleichfalls Gerbstoffreaktion versagen, obwohl das ernährende Holz nach Massgabe seiner Abstammung hätte Gerbstoff bieten müssen. In allen diesen Fällen können wir, wie auch die Erfahrungen lehren, annehmen, dass der seinerzeit im Baum-

stumpf vorhandene Gerbstoff durch Regenwasser gelöst und weggespült oder bei der Vermoderung umgesetzt wurde, woraus wir ersehen, dass das Fehlen des Gerbstoffes in *Dactylia quercina* als aussergewöhnlicher Fall nicht zu betrachten ist.

13. Die folgenden Pilze *Polyporus pinicola*, *caespitosus* und *Truncatus Pin* stammen von frisch umgehauenen Nadelholzstämmen und wurden in einem Stadium zur Untersuchung herangezogen, welches als Optimum des Wachstums zu betrachten ist, weshalb der Procentgehalt an Gerbstoff dieser Pilze — 0.2 % für den ersteren und je 0.4 % für die beiden letzteren — als besonders massgebend gelten kann. Es sei noch erwähnt, dass die jüngste Porenschicht von *Polyp. pinicola* heller gefärbt war als die älteren.

14. *Coniophora lep* s. Das von mir untersuchte Exemplar stammte von einem Laubholz und war, als es zur Untersuchung gelangte, augenscheinlich längst abgestorben. Nur daher ist der hohe Procentgehalt von 0.67 % zu erklären.

15. Die *Coprin*, welche meist auf Mist wachsen, zeigen nie Gerbstoffreaktion. Sie haben dies mit allen anderen auf der Erde und sonst gerbstofffreiem Material wachsenden Pilzen gemein.

16. *Peziza sticticus* wurde im besten Wachstum faulendem Fichtenholz entnommen und zeigte vor allem im Hute und am Hymenium starke Blaufärbung. Seine Analyse ergab 0.06 %.

17. *Agaricus campestris* wurde zu mannigfaltigen Versuchen benützt, zeigte aber in keinem Falle Reaktion.

A. Der aus gewöhnlichen Culturen erhältliche Champignon wurde in jüngeren, älteren und ausgereiften Exemplaren untersucht.

B. Die für Treibhausenculturen übliche Mischung von Kuh- und Rossmist wurde mit ca. 2—3 % Tannin innig verarbeitet und hierein Mycel des Pilzes, sogenannte Champignonbrut, eingesetzt. Die Cultur blieb ca. 4 Monate im Gewächshause stehen, welches nach den übrigen Culturen zu schliessen, dem Pilze äusserst günstige Wachstumsbedingungen bot, und wurde wie die normalen Culturen behandelt, ohne jedoch das geringste Wachstum zu zeigen. Dieser Umstand berechtigt zu der Annahme, dass zu grosse Quantitäten dem

Wachstum des sonst gerbstofffreien Pilzes hinderlich im Wege stehen, während geringe Quantitäten unschädlich sind: Dies zeigt der folgende Versuch

C, in welchem einer normal wachsenden Pilzcultur Tannin beim Giessen in Form einer Lösung von 1 : 1000 zugeführt wurde. Die Cultur wurde einen Monat lang täglich beobachtet, ohne jedoch jemals ein positives Resultat zu ergeben.

Dieser letzte Versuch bildet übrigens ein Analogon zu den in Nadelwäldern auf der Erde wachsenden Pilzen, wie *Boletus edulis* u. a. Auch dort wird dem ernährenden Boden dadurch eine sehr verdünnte Gerbstofflösung zugeführt, indem die nach Kraus (cf. No. 2 pag. 26) sich von Jahr zu Jahr mehr mit Tannin anreichernden Nadeln auf den Boden fallen und vom Regen ausgewaschen werden: doch sprang auch dort, wie die Untersuchungen lehren, kein positives Ergebnis heraus.

18. *Agaricus fascicularis*. Der auf dem Schmitte hellgrüne Pilz ergab sowohl mit *Tinctura ferri aetici* als auch mit Ferrosulfatlösung 1 : 100 (letzteres erst nach 24 Stunden) eine hellgrüne Färbung, welche, wenn auch nur wenig dunkler als die des Materials, deutlich zu erkennen war. Bei *Ag. fasc.* wie bei allen eisengrünenden Pilzen fiel mir auf, dass Eisensesquichlorid, ein sonst starkes Reagenz, vollständig versagte. Der Grund hierfür war jedoch weniger in der geringeren Diffusionsfähigkeit als darin zu suchen, dass das Reagenz mit seiner intensiv gelbgrünen Farbe die Reaktion verdeckte.

19. *Agaricus crassipes* wurde im besten Wachstum von Eichenholz abgenommen und ergab 0,041 % eisengrünenden Gerbstoffes. Am deutlichsten konnte die Färbung im Velum und in den jüngeren Teilen des Hymeniums wahrgenommen werden, was darin seine Erklärung finden mag, dass die in starkem Wachstum begriffenen Zellen stets mit mehr Nahrungsstoffen angereichert werden müssen, als solche, die bereits fertig ausgebildet sind.

Uebrigens vertreten vorstehende beiden Pilze im Verein mit *Polyporus destructor* die wenigen Exemplare, welche eisengrünenden Gerbstoff führen.

20. Die mir zu Händen gekommenen *Gasteromyceten* verdienen insofern einer besonderen Bemerkung, als kein Vertreter derselben Gerbstoffreaktion zeigte. Freilich wuchsen dieselben alle auf Erde und selbst die dem *Cyathus Crucibulum* und *scutellaris* als Substrat dienenden Fichtenbretter waren bereits soweit verfault, dass von Gerbstoffgehalt nicht mehr die Rede sein konnte.

Resultate.

Im Gegensatz zu der oft ausgesprochenen Ansicht, der Gerbstoff diene als Schutzmittel gegen tierische und pflanzliche Schmarotzer, stehen unsere heutigen Erfahrungen. Ohne die Nonne (*Oeneria monacha*) erwähnen zu wollen, welche gerade die gerbstoffreichen Fichten-, Kiefern-, Eichen- und Buchenwäldungen am liebsten heimsucht, oder die Borkenkäfer (*Bostrichidae*), die gleichfalls vorwiegend in gerbstoffhaltigem Baummaterial nisten, verweise ich auf die mindestens ebenso gefährlichen Feinde unserer Wälder, die Pilze.

Wenn auch erstere den Gerbstoff weniger als Nahrungsmittel verwenden, so dient er doch sicher nicht als Schutzmittel, und den letzteren dient er geradezu zum Aufbau, wie Hartig (cf. No. 5 pag. 88) nachweist.

Hartig sagt daselbst bei der Beschreibung der auf Coniferen schmarotzenden Trametesarten: „Was zunächst die Aufnahme von Stoffen betrifft, wie sie der Zellinhalt darbietet, so werde ich bei der Beschreibung der Zersetzungsprozesse des Eichenholzes noch näher ausführen, dass die in gesundes Eichenholz eindringenden Pilzhyphen den Gerbstoff zunächst unverändert in sich aufnehmen, was daraus geschlossen werden darf, dass die in den Gefässen

frei vegetierenden Hyphen bei Behandlung mit Eisensalzlösungen sich dintenartig färben, dass die schwarzblaue Färbung ihres Inhaltes weiter rückwärts in den etwas älteren Mycelteilen in eine schmutziggrüne übergeht, und dann, noch weiter zurück, ganz verschwindet. Es berechtigt diese Thatsache zu der Annahme, dass der Gerbstoff unverändert aufgenommen und im Innern der Pilzhypen chemisch umgewandelt wird.“

In der im vorigen Abschnitt aufgestellten Pilztabelle erhielten Pilze, welche keinerlei Färbung zeigten, das Zeichen —. Bei anderen trug ich die an dem drei Zelllagen starken Schmitte wahrnehmbare Farbe ein. „grünend“ oder „bläuerd“, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, ob die Pilze auf notorisch eisengrünenden oder eisenbläuernden Gerbstoffpflanzen gewachsen waren.

Wie man aus der Tabelle ersieht, handelt es sich, wenn man von gerbstoffführenden Pilzen spricht, vorwiegend um die *Polyporeen* und *Agaricaceen*. Die *Polyporeen* scheinen bei einem flüchtigen Ueberblick die Vertreter der eisenbläuernden, die *Agaricaceen* die der eisengrünenden Gerbsäure zu sein, wenn auch bei beiden Familien Ausnahmen vorkommen; ich erinnere nur an *Polyporus destructor* und an *Panus stipticus*.

Trotzdem möchte ich aber diesen Unterschied der eisengrünenden und -bläuernden Gerbstoffe bei den Pilzen nicht so streng anfrecht erhalten wissen. Zunächst liegen Ausnahmefälle vor, welche uns klar und deutlich zeigen, dass innerhalb dieser Familien keine Gesetzmässigkeit besteht, die gestattet, einer oder der anderen eine bestimmte Gerbstoffart zuzuweisen. Vor allem aber bemerken wir — und das möchte ich besonders betonen — wenn wir bei den *Polyporeen* genauer beobachten, dass die Eisenfarbe des Gerbstoffes oft gar nicht so klar zum Vorschein kommt, um mit Sicherheit sagen zu können, er ist bläuerd oder grünend. Beispielsweise bei *Polyporus ulmarius*, *pinicola* und *Hausmannii* ist die Färbung derartig schmutzig grün-bläulich, dass man den Gerbstoff mit gleichem Rechte bläuerd und grünend nennen dürfte. Dieser Umstand ist eben nach Hartigs Erfahrungen in der chemischen Gerbstoffumsetzung des Pilzes behufs Ernährung zu suchen und zu finden.

Bestätigt finden wir dies in der Unregelmässigkeit, welche uns eine Uebersicht der verschiedenen Substrate bietet, wenn ich die Gerbstoffpflanzen so nennen darf.

Da sehen wir auf Tannenholz den *Polyporus destructor* mit deutlich grünender, den *P. abietinus* mit deutlich bläuer Färbung, und auf Eichenholz den *P. igniarius* mit deutlich blauer, die *Agarici fascicularis* und *crassipes* dagegen mit ausgesprochen grüner Färbung, woraus der Beweis entspringt, dass die der Nährpflanze eigentümliche Gerbstoffart keineswegs im Pilz unverändert erhalten zu bleiben braucht, mit einem Worte, dass man praktischerweise bei Pilzen nur von Gerbstoffgehalt spricht, ohne weitere Unterscheidung in eisenbläuernde und eisengrünende Gerbsäure. —

Die aus diesen Untersuchungen entspringende Frage: „Ist im Pilze die Gerbsäure pathologisch oder physiologisch?“ wird sich demnach für das letztere entscheiden.

Wie Hartig zeigt, wird der Gerbstoff, welcher sich mit anderen Nährstoffen im Zellsaft gelöst vorfindet, von den Hyphen aufgenommen, die sich übrigens am schönsten in den nährstoffreichen parenchymatischen Geweben entwickeln, und unter chemischer Zersetzung zum Aufbau des Pilzes verwendet

Er wird also nicht nur die Hyphen ernähren, sondern auch bei Bildung eines Fruchtkörpers Anwendung finden, indem er mit den übrigen Stoffen zusammen in den Hyphen forttransportiert und zur Neubildungsstelle gebracht wird.

Wir sahen dies recht deutlich bei *Agaricus crassipes* und bei *Polyporus pinicola*, wenn auch die Erscheinungen sich gerade diametral gegenüberstanden, indem der *Agaricus* die stark wachsenden Schichten mehr angereichert hatte d. h. dunkler gefärbt zeigte, während beim *Polyporus* in der jüngeren Schicht geringere Gerbstoffansammlung (hellere Färbung) constatirt wurde.

Dies ist aber aus der Verschiedenartigkeit der Individualität beider Pilze zu erklären. Der *Agaricus* ist bestimmt schnell zu wachsen und Fruchtkörper anzusenden, die oft schon nach wenigen Tagen wieder vergehen. Der Pilz wird demnach recht locker gebaut sein und nach Massgabe des grösseren Zelllumens seine Nährstoffe schneller und im Bereiche der ganzen Pflanze befördern, welche ein einheitliches Ganzes bildet und nicht, wie die perennierenden Polyporeen in mehrere Schichten differenziert ist.

Der *Polyporus* dagegen ist bestimmt, mehrere Jahre zu dauern. Er besteht aus einem ziemlich englumigen und festwandigen Gewebe, welches

zwar den Witterungseinflüssen bedeutenden Widerstand entgegensetzt, aber auch den Transport der Nährsäfte nicht mit der Leichtigkeit und Schnelligkeit des *Agaricus* ausführen kann. Die neue Porenschicht wird also das ihr verfügbare gerbstoffhaltige Baumaterial bald verarbeitet haben, und es wird eine Zeit lang währen, bis dieselbe ebenso stark mit Nährstoffen angereichert ist, wie die nebenliegenden älteren Schichten.

Wie man hieraus sieht, kann man den Fruchtkörper eines perennierenden *Polyporus* sowohl in seinem sterilen Theile als auch in den abgestorbenen Porenschichten recht wohl als Reservestoffbehälter ansehen: denn, wenn Hartig nachweist, dass gerbstoffhaltige Säfte dem Pilz zur Nahrung dienen und in den Hyphen umgesetzt werden, und wenn wir in einem mehrere Jahre alten Fruchtkörper derartigen noch nicht verarbeiteten Gerbsäurenährstoff vorfinden, so können wir nicht umhin, diesen letzteren eben als Reservestoff zu bezeichnen, zumal da derartige Fruchtkörper meist relativ stark mit Gerbstoff angereichert sind, selbst wenn das zugehörige Holzmaterial keine Reaktion mehr zeigt.

Dafür spricht auch der höhere Gerbstoffgehalt gegenüber den vergänglichen *Agaricaceen*, welcher bei ersteren durchschnittlich 0,3 % bei letzteren ca. 0,05 % beträgt.

Der Fruchtkörper ist eben infolge seiner festen Consistenz in der Lage, die aufgenommenen Nährstoffe lange Zeit zu bewahren: er ist Reservestoffbehälter. —

Den gerbstoffhaltigen *Basidiomyceten* gegenüber, deren Hauptvertreter, wie wir sahen, die *Polyporeen* und *Agaricaceen* sind, stehen die *Phycomyceten*, *Mesomyceten* und *Ascomyceten*, welche niemals Gerbstoffgehalt zeigten, obgleich die einzelnen Pilze oft auf recht tanninreichem Material wuchsen. Ich hebe besonders hervor: *Peronospora viticola*, welche auf Weinblättern, *Phytophthora omnivora*, die auf Buchenblättern und von den *Ascomyceten* *Sphaerotheca Castagnei*, welche auf gleichfalls tanninhaltigem *Humulus* schwarzrotzt.

Bei diesen Pilzen wurde sowohl das Mycel als auch der Fruchtkörper untersucht und dabei beobachtet, dass keinerlei Färbung mit Eisenlösungen eintrat. Ganz besonders deutlich war dies bei der *Peronospora* zu sehen, deren stark entwickelte Mycelfäden ganz unzweideutig rein weiss blieben, während sich die Umgebung schwarzblau färbte. Aber auch das Mycel von

Sphaerotheca, welches sich auf der Epidermis hinzieht, konnte nicht als tanninführend erkannt werden.

Vergleichen wir nun dieses Resultat mit anderen bei den *Basidiomyceten* vorkommenden Fällen. Unter anderem kommen beispielsweise auf Pappeln zwei Pilze vor. Der eine, *Polyporus fulvus*, zeigt deutlich eisenbläuernde Färbung, der andere *Polyp. hirsutus*, ist gerbstofffrei. Ebenso zeigt die auf Weiden wachsende *Trametes suaveolens*, der auf Laubholz wachsende *Polyporus sulfureus*, *Trametes Bulliardii* auf *Prunus Padus*, *Daedalia variegata* am Stamm von Ahorn, alle diese zeigen keine Gerbstoffreaktion, trotz des teilweise recht hohen Tanningehaltes ihrer Nährpflanze.

Wir sehen daraus, dass nicht jeder auf gerbstoffhaltigem Material wachsende Pilz auch wirklich Gerbstoff aufnimmt, ohne jedoch bei den untersuchten Exemplaren eine immer wiederkehrende Gesetzmässigkeit auffinden zu können.

Diesen Umstand können wir darnach nur aus den besonderen Eigenschaften der betreffenden Pilze selbst erklären: Die Gerbstoffaufnahme ist durch die Individualität jedes einzelnen Pilzes bedingt, ebenso wie bei anderen Pflanzen zu beobachten ist, dass die eine den und die andere jenen Stoff vorzieht resp. zurückweist; ich erinnere nur an die sog. Salzpflanzen.

Auch auf die Frage, ob mehr die parasitisch oder die saprophytisch lebenden Pilze zu den gerbstoffhaltigen zu zählen seien, kann man nicht mit der Aufstellung einer Regel antworten.

Die Tabelle zeigt, dass es sich in dieser Beziehung vollständig gleich bleibt, ob der Pilz ein Parasit oder ein Saprophyt ist. Das einzige, was erstere vor letzteren voraus haben dürften, ist der höhere Gerbstoffgehalt, welcher durchschnittlich ca. 0,3 % gegenüber ca. 0,05 % beträgt. Doch findet dieser Umstand seine Erklärung leicht darin, dass auch das Nährmaterial gerbstoffreicher ist, indem ein Baum im Leben stets höheren Gerbstoffgehalt zeigen wird, als z. B. die aus seinem Holze gearbeiteten vermodernden Bretter. —

Um den Durchschnittsgehalt der von mir auch quantitativ untersuchten Pilze zu ermitteln, sei es mir gestattet, eine kurze Uebersicht derselben zu geben; es enthielten:

No.	Name des Pilzes	Bemerkung	Gerbstoffgehalt
1	Polyporus abietinus	Saprophyt	bläuernd 0,034 %
2	„ fulvus	Parasit	„ 0,18 %
3	„ fomentarius	„	„ 0,6 % *
4	„ ulmarius	„	„ 1,0 % *
5	„ velutinus	„	„ 1,2 % *
6	„ pinicola	„	„ 0,2 %
7	„ rufopallidus	„	„ 0,4 %
8	Trametes Pini	„	„ 0,4 %
9	Cantharellus crispus	„	„ 0,67 % *
10	Panus stipticus	Saprophyt	„ 0,06 %
11	Agaricus crassipes	„	grünend 0,041 %

Zunächst sei bemerkt, dass die mit * angezeichneten Pilze bereits seit längerer Zeit abgestorben und daher mehr oder minder lufttrocken waren. Wenn man für dieselben ca. 30—60 $\frac{0}{10}$ Wasserverlust in Anschlag bringt, wird man finden, dass auch sie recht wohl in den Rahmen der anderen, im besten Wachstum untersuchten Pilze hineinpassen.

Nach obiger Tabelle würden also für die

Saprophyten: Minimum 0,034 $\frac{0}{10}$

Maximum 0,060 $\frac{0}{10}$

Durchschnittlich ca. 0,045 $\frac{0}{10}$,

Parasiten: Minimum 0,180 $\frac{0}{10}$

Maximum 0,400 $\frac{0}{10}$

Durchschnittlich ca. 0,295 $\frac{0}{10}$

Tannin in Rechnung zu bringen sein, wenn wir die 4 lufttrocknen Pilze ausser Betracht lassen.

Diese Zahlen, welche, wie bereits oben erwähnt, für die Parasiten mehr als für die Saprophyten betragen, sind jedoch klein im Vergleiche zu den Nährpflanzen, welche bekanntlich folgende Resultate aufweisen:

Eichenrinde	11—16 %
Pinus silvestris	5—10 %
Buche	5—7 %
Tanne	4—8 % und
Erle und Weide	3—5 %.

Auch diese Zahlen können als schwerwiegendes Argument für die Hartig'sche These einer chemischen Gerbstoffzersetzung der Pilze ins Feld geführt werden. —

Fassen wir zum Schluss die gewonnenen Resultate nochmals kurz zusammen, so ergibt sich folgendes:

1. Viele Pilze nehmen den Gerbstoff zugleich mit anderen Nährstoffen in ihren Hyphen auf und benutzen ihn unter chemischer Zersetzung als Nahrungsstoff.

2. Der Gerbstoffgehalt der Pflanzen kann nicht als Schutzmittel gegen tierische und pflanzliche Schmarötzer gelten, da er dieselben nicht nur nicht fernhält, sondern sogar teilweise ernährt.

3. Wenn man von gerbstoffhaltigen Pilzen spricht, so handelt es sich vor allem um *Polyporeen* und *Agaricaceen*.

4. Da der Gerbstoff bei seiner chemischen Zersetzung im Innern des Pilzkörpers die charakteristische eisengrünende resp. -bläuende Farbe mehr oder minder verliert, bezeichnet man die betr. Pilze lediglich als gerbstoffhaltig, ohne eine weitere Unterscheidung in eisenbläuende und eisengrünende zu machen.

5. Während die *Agaricaceen* nur vergängliche Fruchtkörper mit geringem Gerbstoffgehalt austreiben, kann der Fruchtkörper der *Polyporeen* nach Massgabe seiner Jahre überdauernden Consistenz, seines höheren Gerbstoffgehaltes und der Fähigkeit, denselben festzuhalten, selbst wenn ihm das Substrat verliert, als Reservestoffbehälter des Pilzes angesehen werden.

6. Nicht alle auf gerbstoffhaltigem Material wachsenden Pilze zeigen Gerbstoffaufnahme, ein Umstand, der in der Individualität des Pilzes seine Erklärung findet.

7. Die Versuche zeigen, dass notorisch gerbstofffreie Pilze durch allzureichliche Tanninzufuhr an Lebensfähigkeit einbüßen.

8. Die Frage, ob Parasiten oder Saprophyten eine Verschiedenheit in der Gerbstoffanreicherung zeigen, wird dahin beantwortet, dass sie denselben in gleicher Weise aufnehmen, dass indessen erstere infolge eines höherprozentigen Substrates mehr Tannin enthalten als letztere.

9. Nach Massgabe der quantitativen Untersuchungen ergaben die

Polyporeen ein Minimum von 0,034 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

ein Maximum von 0,400 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

Durchschnittlich aber 0,243 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

Agaricaceen ein Minimum von 0,041 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

ein Maximum von 0,060 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

Durchschnittlich aber 0,05 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

ferner die

Parasiten ein Minimum von 0,180 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

ein Maximum von 0,400 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

Durchschnittlich aber 0,295 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

Saprophyten ein Minimum von 0,034 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

ein Maximum von 0,060 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$

Durchschnittlich aber 0,045 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$.

10. Diese Zahlen sind im Verhältnis zu den Gerbstoffprozenten der verschiedenen Nährpflanzen ziemlich gering und unterstützen den Beweis für die Hartig'sche Anschauung der im Pilze stattfindenden chemischen Gerbstoffumsetzung.

Litteratur-Verzeichnis.

1. Frank, Dr. A. B., Lehrbuch der Botanik. Bd. 1. und 2. Leipzig 1892 und 1893.
2. Kraus, G., Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffes. Leipzig 1889.
3. Zimmermann, Botau. Mikrotechnik. Tübingen 1892.
4. Möller, Hermann, Anatomische Untersuchung über das Vorkommen der Gerbsäure. Ber. d. Bot. Ges. 88. pag. LXVI.
5. Hartig, R., Die Zersetzungserscheinungen des Holzes der Nadelholzbäume und der Eiche. Berlin 1878.
6. Derselbe, Lehrbuch der Baumkrankheiten. Berlin 1882.
7. Wünsche, Dr. Otto. Die Pilze. Leipzig 1877.
8. Krombholz, J. V. Naturgetreue Abbildungen und Beschreibungen der essbaren, schädlichen und verdächtigen Schwämme. Prag 1831.
9. Rabenhorst's, Dr. L., *Kryptogamenflora* von Deutschland, Oesterreich und der Schweiz. Die Pilze. I.—IV. Abt. Leipzig 1884.

10. Saccardo, P. A. *Sylloge Fungorum omnium hucusque cognitorum.*
Patavii 1882.
 11. Sydow, P. *Die Flechten Deutschlands.* Berlin 1887.
 12. Tavel, Dr. F. von. *Vergleichende Morphologie der Pilze.* Jena 1892.
 13. Brefeld, Dr. Oskar. *Botanische Untersuchungen über Schimmelpilze.*
Leipzig 1872.
 14. De Bary, A. *Vergleichende Morphologie und Biologie der Pilze.* Leipzig
1884.
 15. König, Prof. Dr. J. *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genuss-
mittel.* Berlin 1883.
-

Nachwort.

Diese Arbeit wurde von mir im Botanischen Institut der Königlich Bayrischen Friedrichs-Alexanders-Universität zu Erlangen verfasst.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Max Reess für seine mir stets bereitwilligst erteilten Unterweisungen — und dem Herrn Assistenten Dr. Becker für die mir bei meinen Arbeiten durch praktische Ratschläge in liebenswürdigster Weise zu teil gewordene Unterstützung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig möchte ich der Herren, welche meine Arbeit auf das freundlichste durch Anweisung von Material zu fördern bestrebt waren, vor allen aber des Herrn Professors Dr. Kirchner zu Hohenheim b. Stuttgart in einem herzlichen Dankeswort gedenken.

Der Verfasser.

Lebenslauf.

Paulus Alexander Otto Naumann, evangelisch-lutherischer Confession, wurde als Sohn des Fabrikanten und Dr. phil. Carl Louis Naumann zu Dresden-Plauen, am 29. Juli 1870 zu Dresden geboren. Nach Absolvierung des dortigen Vitzthum'schen Gymnasiums, Ostern 1891, besuchte derselbe das Königliche Polytechnikum daselbst während eines Semesters und studierte nach abgeleiteter Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger bis Sommer-Semester 1894 zu Leipzig Naturwissenschaften, um dann nach Erlangen überzusiedeln, wo er am 26. Juni 1895 zum Dr. phil. promoviert wurde.

New York Botanical Garden Library
QK601 .N3
Naumann, Otto/Über den Gerbstoff der Pil
gen

3 5185 00124 6865

D589.2

N22