

Das Hämocyanin¹⁾.

Von G. Quagliariello, Neapel.

Inhaltsverzeichnis: 1. Historische Notizen. 2. Allgemeines und Verbreitung. 3. Darstellung. 4. Chemische Konstitution. 5. Chemische und physikalische Eigenschaften. 6. Verbindungen mit Gasen. 7. Spezifische Sauerstoffkapazität. 8. Dissoziation des Oxyhämocyanins. 9. Antigene Eigenschaften und Giftigkeit. 10. Einheitlichkeit des Hämocyanins. 11. Biologische Bedeutung²⁾.

1. *Historische Notizen.* Die Beobachtung der blauen Farbe des Blutes einiger Tiere ist sehr alt. Schon im 18. Jahrhundert schrieb *Swammerdam* (*Biblia naturae*): Le sang du colimaçon (Schnecke) est d'un blanc bleuâtre très différent de celui de l'homme et des grandes animaux qui est rouge foncé.

Diese Beobachtung gab jedoch keinen Anlaß zu irgend einer Nachforschung bis zum Jahr 1874, in dem *Harless* die interessante, wenn auch nicht vollständig genaue Beobachtung über den Einfluß machte, den Sauerstoff und Kohlensäure auf die Stärke der Blaufärbung des Blutes von *Helix pomatia* und *Eledone* ausüben, und außerdem die Anwesenheit von Kupfer in dem blauen Blut dieser Tiere entdeckte.

Wesentlich später machte *Bert* 1867 bei seinem Studium der Physiologie der *Sepia* die Beobachtung, daß das jenem Tier entnommene und der Luft ausgesetzte Blut von beinahe farblos nach schön sattblau umschlägt, und brachte diesen Farbwechsel mit der Atmungsfunktion in Zusammenhang.

Die ersten wichtigen und grundlegenden Untersuchungen jedoch über diesen Gegenstand sind zweifelsohne die von *Fredericq* über das Blut von *Octopus vulgaris* angestellten. Sein Verdienst ist es in der Tat, gezeigt zu haben, daß die blaue Farbe des Blutes dieser Mollusken von einem besonderen in ihm vorhandenen Chromo-

protein herrührt, das in seinem Molekül Kupfer enthält und dem er den Namen Hämocyanin gab (von *αἷμα*-Blut und *κυανός*-Blau). *Fredericq* erkannte ferner die Fähigkeit des Hämocyanins, mit Sauerstoff eine leicht dissoziierende Verbindung zu bilden, und stellte zuerst die Ähnlichkeit fest zwischen Hämoglobin und seiner Sauerstoffverbindung, dem Oxyhämoglobin einerseits, und dem Hämocyanin sowie seiner Sauerstoffverbindung, dem Oxyhämocyanin, andererseits.

2. *Allgemeines und Verbreitung.* Das Hämocyanin ist ein Eiweißkörper, charakterisiert durch die Tatsache, daß er Kupfer in seinem Molekül enthält, und daß er eine blaue Farbe in Gegenwart atmosphärischen Sauerstoffs annimmt, während er bei Sauerstoffabwesenheit farblos (opaleszierend) ist.

Es findet sich ausschließlich im Blut, und hauptsächlich im Plasma gelöst und nicht in Blutkörperchen konzentriert, nur bei zwei Klassen von Wirbellosen: Bei Mollusken und bei Arthropoden. Bei den Mollusken findet sich das Hämocyanin bei vielen Lamellibranchiern, vielen Gastropoden und allen Cephalopoden. Es fehlt bei den Amphineuren. Bei den Arthropoden findet sich das Hämocyanin lediglich im Blut höherer Crustaceen und bei *Limulus polyphemus*, der im Atlantischen Ozean lebt und als überlebender Vertreter der Klasse der Xiphosuren betrachtet wird. Nach der Beobachtung von *Ray-Lankester* findet sich das Hämocyanin auch bei einigen Arten von Skorpionen, die zur Klasse der Arachnoideen gehören.

Im Plasma der Cephalopoden (und vielleicht aller Mollusken mit Hämocyaninblut) findet sich außer dem Hämocyanin kein anderer Eiweißkörper gelöst; im Plasma der Arthropoden jedoch, das wie das Blut der höheren Tiere die Fähigkeit zu gerinnen hat, ist mindestens noch ein anderes Protein, und zwar das Fibrinogen, gelöst.

3. *Darstellung des Hämocyanins.* Das Hämocyanin kann aus dem Blut der Cephalopoden ganz rein durch einfache Dialyse erhalten werden. Da aber das Hämocyanin des Molluskenblutes im allgemeinen mit größter Leichtigkeit kristallisiert, so ist dies das geeignetste Mittel, reinstes Hämocyanin zu erhalten.

Die Methoden, Hämocyanin zur Kristallisation zu bringen, sind verschiedener Art. Mit der Originalmethode von *Hofmeister* und der modifizierten von *Pinkus* ist das Hämocyanin von *Octopus vulgaris* und *macropus*, von *Sepia* und von *Eledone moschata* kristallisiert erhalten worden, und zwar nicht nur aus dem ganz frischen Blut lebender, sondern auch aus dem aufgesam-

¹⁾ Die Schriftleitung verdankt die Übersetzung aus dem Original Herrn Privatdozenten Dr. *Fritz Laquer*, Frankfurt a. M.

²⁾ Als Literaturquelle über das Gebiet kann man die folgenden Werke heranziehen: *E. T. Reichert* und *A. P. Browne*: The differentiation and specificity of corresponding proteins and other vital substances in relation to biological classification and organic evolution. Washington 1909. — *Ch. Dhéré*, Recherches sur l'hémocyanine. Mémoires I—VII. Journal de Physiologie et de Pathologie générale. T. 16—21, 1915 bis 1922. — *G. Quagliariello*, Wintersteins Handbuch der vergleichenden Physiologie Bd. I, Jena 1922, S. 603.

melten Blut toter Tiere, oder aus dem Monate hindurch mit Antiseptics aufbewahrtm Blut, oder aus gefaultem Blut (*Craifaleanu*). Aus dem Blut von *Helix pomatia* kristallisiert Hämocyanin spontan aus, wenn die Salze durch Dialyse entfernt sind.

Die Kristallisation des Hämocyanins aus Arthropodenblut gelingt indessen wesentlich schwerer; da andererseits die Anwesenheit anderer Eiweißkörper im Blut dieser Tiere die Anwendung anderer Mittel (Dialyse oder Salzfällung) nicht gestattet, um das Hämocyanin rein zu gewinnen. Bis heute ist daher nur das Hämocyanin von *Palinurus vulgaris* nach folgendem von *Dhéré* angegebenen Vorgehen kristallisiert erhalten worden. Das Blut wird dialysiert und dann der Einwirkung eines Potentialgefälles unterworfen: das Hämocyanin wandert zur Anode, wo es ausfällt. Der Niederschlag wird gesammelt und in einer kleinen Menge 1proz. Kochsalzlösung gelöst. Die sich selbst überlassene Lösung scheidet nach kurzer Zeit reichlich Kristalle von Hämocyanin aus.

Nicht nur das Hämocyanin verschiedener Tiere, sondern auch das desselben Tieres kristallisiert in verschiedenen Systemen, je nach den Methoden und Bedingungen der Kristallisation. Ohne von vornherein die Existenz verschiedener Hämocyanine zu leugnen, ist es doch wahrscheinlich, daß dieser Polymorphismus von dem verschiedenen Gehalt der Kristalle an Kristall- oder Quellungswasser abhängt (*Dhéré*).

Das Hämocyanin kristallisiert als Oxyhämocyanin, und die Kristalle sind deswegen blau gefärbt. Nur *Philippi* hat kürzlich aus dem Blut von *Helix* Kristalle reduzierten Hämocyanins erhalten.

4. *Chemische Konstitution.* I. Die von *Henze* am kristallisierten Hämocyanin aus Blut von *Octopus vulgaris* ausgeführte Elementaranalyse gab folgende Werte:

C	H	O	N	S	Cu
53,66	7,33	21,68	16,09	0,86	0,38

Entsprechende Ergebnisse wurden von *Griffiths* am Hämocyanin von *Sepia*, *Cancer* und *Homarus* erhalten. Etwas verschiedene Resultate jedoch gewannen *Alsberg* und *Clark* am Hämocyanin von *Limulus polyphemus*. Aber es besteht kein Zweifel darüber, daß die zuverlässigeren Ergebnisse die von *Henze* sind, da sie die einzigen sind, die mit kristallisiertem Hämocyanin erhalten sind.

Es ist nützlich, die elementare Zusammensetzung des Hämocyanins der des Hämoglobins, wie sie sich aus einer der vielen ausgeführten Analysen ergibt, gegenüberzustellen:

	C	H	O	N	S	Fe	Cu
Hämoglobin (aus Hundeblood)	54,57	7,11	21,36	17,38	0,568	0,336	—
Hämocyanin (aus Octopusblut)	53,66	7,33	21,63	16,09	0,86	—	0,38

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende em-

pirischen Formeln und die entsprechenden Molekulargewichte:

	C	H	O	N	S	Fe	Cu	Mol.-Gew.
Hämoglobin	758	1185	219	195	3	1	—	16667
Hämocyanin	745	1220	226	191	4	—	1	16642

II. *Produkte der Säurehydrolyse* des Hämocyanins wurden von *van Slyke* für das Hämocyanin von *Limulus p.* bestimmt. Die gewonnenen Werte sind in der folgenden Tabelle angegeben neben denen, die der gleiche Verfasser am Hämoglobin des Oehsen erhalten hat:

Tabelle 1.
Verteilung des Stickstoffs in Hämocyanin.

	Hämocyanin von <i>Limulus p.</i>	Hämoglobin des Rindes
Ammoniak-N	5,95	5,24
Melanin-N	1,65	3,6
Cystin-N	0,80	—
Arginin-N	15,73	7,7
Histidin-N	13,23	12,7
Lysin-N	8,49	10,9
Amino-N des Filtrats	51,30	57
Nicht-Amino-N des Filtrats. (Prolin, Oxyprolin, $\frac{1}{2}$ Tryptophan)	3,80	2,9

Die chemische Zusammensetzung der beiden Atmungs-Chromoproteine erscheint demnach sehr ähnlich. Beide unterscheiden sich von den gewöhnlichen Eiweißkörpern durch ihren hohen Gehalt an basischen Aminosäuren (Arginin, Lysin und Histidin), wodurch sie den Histonen ähneln.

Das Hämocyanin gibt außerdem die Xanthoproteinreaktion, sowie die Reaktionen von *Millon*, *Adamkiewicz* und *Molisch*. Demnach kommt in seinem Molekül Tyrosin, Tryptophan und wahrscheinlich eine Kohlehydratgruppe vor.

III. *Das Kupfer im Hämocyanin.* Daß das Kupfer ein normaler und konstanter Bestandteil des Hämocyanins ist, steht jetzt außer jeder Diskussion. In der folgenden Tabelle sind die von *Dhéré* erhaltenen Werte des Kupfergehalts des Hämocyaninblutes verschiedener Tiere angegeben. Die beachtenswerten Schwankungen, die sich zwischen einem Tier und dem anderen beobachten lassen, hängen vor allem, wenn vielleicht auch nicht ausschließlich, von dem unterschiedlichen Hämocyaningehalt der verschiedenen Blutarten

Tabelle 2.

Kupfergehalt, angegeben in mg in 100 ccm Blut.	
Mollusken	<i>Octopus vulgaris</i> 23,5
	<i>Sepia officinalis</i> 23,7
	<i>Helix pomatia</i> 7
Arthropoden	<i>Astacus fluviatilis</i> 7
	<i>Palinurus vulgaris</i> 9,5
	<i>Homarus vulgaris</i> 10,0
	<i>Cancer pagurus</i> 6
	<i>Carcinus maenas</i> 9
	<i>Maja squinado</i> 3,5
	<i>Squilla mantis</i> 6,1

ab. So enthält zum Beispiel das Blut von *Octopus* zirka 9% Hämocyanin, während das von *Maja* im Mittel nur 1% enthält.

Viel interessanter wäre, den Kupfergehalt reinen Hämocyanins zu kennen. Aber hierfür haben wir nur folgende Angaben:

Hämocyanin aus <i>Octopus</i> blut	enthält Cu 0,38% nach <i>Henze</i>
" aus <i>Sepiablut</i>	enthält Cu 0,34% nach <i>Griffiths</i>
" aus <i>Cancer</i> blut	enthält Cu 0,32% nach <i>Griffiths</i>
" aus <i>Homarus</i> blut	enthält Cu 0,34% nach <i>Griffiths</i>
" aus <i>Limulus p.</i> -Blut	enthält Cu 0,28% nach <i>Alsberg</i> und <i>Clark</i>

Die Übereinstimmung zwischen dem Hämocyanin der Mollusken (*Octopus* und *Sepia*) und dem der Crustaceen (*Cancer* und *Homarus*) ist befriedigend, während sie es für *Limulus* sehr viel weniger ist. Aber wie wir noch sehen werden, scheint das Hämocyanin dieses Arthropoden auch noch in einigen anderen Eigenschaften von dem anderer Tiere verschieden zu sein.

Viel interessanter ist die Frage nach dem Zustand des Kupfers im Hämocyaninmolekül. Für einige ist das Hämocyanin, wie das Hämoglobin, ein zusammengesetzter Eiweißkörper, entstanden aus der Vereinigung eines Proteinkerns mit einer prosthetischen kupferhaltigen Gruppe. Aber alle Versuche, die gemacht wurden, um diese beiden Konstituenten zu trennen, waren vergeblich. Nur kürzlich ist es *Philippi*, der das Blut von *Helix pomatia* mit Ätzkali behandelte, geglückt, eine braune Fällung zu erhalten, die neben einem Kupfergehalt von 7% auch intensive Pyrrol- (Fichtenspan-) Reaktion gab. Demnach scheint auch im Hämocyanin, wie im Hämoglobin und Chlorophyll, das Metall an einen oder mehrere Pyrrolringe gebunden zu sein. Ein weiteres Argument zugunsten dieser Auffassung läßt sich aus den spektroskopischen Eigenschaften des Hämocyanins entnehmen. (Siehe später.)

Für andere hingegen ist das Hämocyanin nichts anderes als ein Kupferalbuminat. Die Verfechter dieses Standpunktes stützen sich vor allem auf die Leichtigkeit, mit der das Kupfer im Hämocyanin sichtbar gemacht werden kann. Während in der Tat Hämocyaninblut oder eine reine Hämocyaninlösung die Kupferreaktionen (Ferrocyanid, Schwefelwasserstoff) nicht geben, genügt leichtes Ansäuern in der Kälte, auch mit verdünnter Essigsäure, daß die Reaktion positiv wird. Mit Alkalien kann man, ohne Kupfer hinzufügen zu müssen, die Biuretreaktion erhalten. Das Hämocyanin von *Limulus* soll einen Teil seines Kupfers schon durch einfache Dialyse verlieren. Aber das läßt sich mit dem Hämocyanin anderer Tiere sicher nicht ausführen. Denn weder in der Hitze noch bei der Alkoholfällung wird das Kupfer in Freiheit gesetzt.

Wenn alles dies auch zeigt, daß das Kupfer im Hämocyanin sich in einer viel labileren Form befindet als das Eisen im Hämoglobin, so gestattet es doch nicht, geradeswegs das Hämocyanin als ein Kupferprotein zu betrachten, das gleich einem beliebigen dissoziierbaren Kupfersalz, wenn auch nur in geringstem Grade, in Proteinanion und Kupferkation gespalten wäre. Gegen diese Art der Auffassung spricht auch die Tatsache, daß man Kupferionen auf keine Weise im Hämocyaninmolekül, ohne es vorher mit, wenn auch nur ganz verdünnten Säuren oder Alkalien behandelt zu haben, nachweisen kann. Auch nicht auf spektroskopischem oder spektrophotometrischem Wege glückt es, Spuren von Kupferionen im Hämocyaninmolekül zu entdecken.

Daher muß sich das Kupfer im Hämocyanin entweder in einem komplexen Ion maskiert befinden, wie in vielen Verbindungen zwischen Kupfer und Aminosäuren, Polypeptiden usw., oder es bildet tatsächlich den Teil einer prosthetischen Gruppe.

5. Chemische und physikalische Eigenschaften.

I. *Löslichkeit.* Das Hämocyanin ist in Wasser in Abwesenheit von Elektrolyten unlöslich. Es genügt schon, das Blut von *Octopus* mit destilliertem Wasser zu verdünnen, damit das Hämocyanin allmählich teilweise ausfällt. Durch Dialyse ist es aber möglich, aus dem Blut der Cephalopoden und, wenn auch mit etwas größeren Schwierigkeiten, aus dem der Arthropoden, eine vollständige Fällung des Hämocyanins zu erzielen.

II. *Koagulations- und Fällungsreaktionen.* Das Hämocyanin fällt in der Wärme bei einer Temperatur von etwa 70° C aus. Alkohol, Sättigung mit Magnesiumsulfat und Halbsättigung mit Ammoniumsulfat bewirken vollständige Fällung. Sättigung mit Kochsalz und mit Natriumsulfat fallen es nur teilweise. Alle diese Mittel fallen das Hämocyanin, ohne es zu verändern. Nur das Hämocyanin von *Limulus* verliert nach *Alsberg* durch die Wärmeeinwirkung einen Teil seines Kupfers. Die Salze der Schwermetalle fallen das Hämocyanin, und dieser Niederschlag ist, mit Ausnahme des mit Bleiacetat erhaltenen, in einem Überschuß des Fällungsmittels unlöslich. Auch kolloidale Metalle schlagen das Hämocyanin nieder, ebenso ganz allgemein elektropositive Kolloide; die elektronegativen sind unwirksam (*Bottazzi*).

Verdünnte Alkalien hellen die immer etwas opaleszierende Hämocyaninlösung vollständig auf. Konzentrierte Alkalien rufen an Stelle dieser Wirkung in manchen Fällen eine mächtige Gelbfärbung hervor. Verdünnte Säuren, in Spuren zugesetzt, fällen das Hämocyanin, aber der Niederschlag löst sich sofort völlig durch einen leichten Säureüberschuß oder Neutralisierung. Das Minimum der Hämocyaninlöslichkeit entspricht einer Wasserstoffionenkonzentration von etwa 2×10^{-5} .

Konzentrierte Mineralsäuren fällen das Hämocyanin vollständig. Eisessig ist unwirksam. Alle gewöhnlichen Eiweißfällungsmittel fällen auch das Hämocyanin. (So Tannin, Pikrinsäure, Essigsäure, Ferrocyanium, Trichloressigsäure, Phosphorwolframsäure, Asaprol usw.)

III. *Spektroskopische Eigenschaften.* Im sichtbaren Spektrum zeigt das Oxyhämocyanin einen scharfen und kräftigen Streifen im Gelb und den Beginn eines zweiten Streifens im Blau. Die Achse des gelben Streifens fällt beim Oxyhämocyanin der Mollusken mit $\lambda = 579 \mu\mu$, bei dem der Arthropoden mit $\lambda = 563 \mu\mu$ zusammen. Der Beginn des zweiten Streifens liegt für beide etwa bei $\lambda = 475 \mu\mu$.

Der Streifen im Gelb rührt mit großer Wahrscheinlichkeit vom Kupfer her, weil viele komplexe Kupfersalze (Kupferammoniak, Verbindungen des Kupfers mit Aminosäuren, Polypeptiden usw.) einen ähnlichen Streifen zeigen, wenn auch die Lage der Achse für jede Komponente charakteristisch ist. Der beginnende Streifen im Blau stellt den Ausgangspunkt des zweiten Streifens im Ultraviolett dar. Das reduzierte Hämocyanin zeigt im sichtbaren Spektrum keinen Absorptionsstreifen (*Dhéré, Quagliariello*).

Im Ultraviolett zeigt das Hämocyanin, woher es auch stammt, zwei Absorptionsstreifen. Der erste liegt bei $\lambda = 278 \mu\mu$, der zweite bei $\lambda = 346 \mu\mu$. Der erste ist allen Eiweißkörpern gemeinsam und scheint für aromatische Kerne (Tyrosin, Tryptophan usw.) charakteristisch zu sein. Der zweite hätte eine wesentlich größere Bedeutung. Er entspricht dem Streifen des Oxyhämoglobins, der für die organische Komponente der prosthetischen Gruppe als charakteristisch angesehen wird, weil ihn auch das Hämatoporphyrin besitzt. Man hätte daher in diesem Streifen den Beweis für die Existenz einer prosthetischen, der des Hämoglobins analogen Gruppe im Hämocyanin (*Dhéré*).

Zweifelsohne bildet dieser Streifen, sowie die Tatsache, daß man durch Alkaliwirkung aus Hämocyanin einen kupferhaltigen Anteil, der intensive Pyrrolreaktion gibt, erhalten kann, die stärksten Beweisgründe zugunsten der Existenz einer prosthetischen, kupferhaltigen Gruppe im Hämocyaninmolekül.

IV. *Brechungsindex und optische Drehung.* Der Index der spezifischen Refraktion (n_D) des Hämocyanins (das heißt die Vergrößerung des Brechungsindex des Wassers, wenn in 100 cem 1 g Hämocyanin gelöst ist) ist gleich 0,00197. Er ist praktisch unabhängig von der Temperatur, wenigstens zwischen 10—30° C (*Quagliariello*).

Nach *Griffiths* zeigt Hämocyanin in einer verdünnten Lösung von Magnesiumsulfat gelöst eine spezifische Drehung für Natriumlicht

$$[\alpha]_D = -58,3^\circ.$$

V. *Isoelektrischer Punkt.* Setzt man Lösungen dialysierten Hämocyanins einem elektrischen

Gefälle aus, so wandert es zur Anode. Es benimmt sich also wie ein elektronegatives Kolloid. Fügt man aber zur Hämocyaninlösung eine verdünnte Säure in der Menge, daß sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder auflöst, und unterwirft diese Lösung einer Kataphorese, so wandert das Hämocyanin zur Kathode, benimmt sich also wie ein elektropositives Kolloid.

Das Hämocyanin ist demnach, wie alle Eiweißkörper, ein amphoterer Elektrolyt, der wie eine Säure oder eine Base dissoziiert, je nach der Konzentration der Wasserstoffionen des Milieus, in dem er sich gelöst befindet. Der isoelektrische Punkt, d. h. die Konzentration der Wasserstoffionen, bei der das Hämocyanin überhaupt nicht oder nur in Spuren zur Anode und zur Kathode wandert, entspricht einer $[H^+] = 2,1 \times 10^{-5}$ ($pH = 4,7$). Und da am isoelektrischen Punkt die Dissoziationskonstante der Säure (K_a) des Ampholyten sich zu derjenigen der Base (K_b) verhält, wie die Konzentration der Wasserstoffionen zu der der Hydroxylionen $\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^+]}{[OH^-]}$, so ergibt sich $\frac{K_a}{K_b} = 7 \times 10^5$.

Daraus folgt, daß die saure Dissoziationskonstante des Hämocyanins viel größer ist als die basische Dissoziationskonstante, das heißt, daß das Hämocyanin eine viel stärkere Säure als Base ist, und daß es sich im Blut, das immer leicht alkalische Reaktion hat, mehr oder weniger vollständig als Salz-, Natrium- oder Kalium-Hämocyaninat, vorfindet (*Quagliariello*).

VI. *Widerstandsfähigkeit des Hämocyanins gegen Fäulnis.* Die Lösungen reinen Hämocyanins zeigen eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit gegenüber Fäulnisprozessen. Auch das Hämocyaninblut widersteht der Fäulnis viel länger als eine gewöhnliche Eiweißlösung.

Während der Fäulnis entfärbt sich das Blut. Es handelt sich aber um einen einfachen Reduktionsprozeß, nicht um eine Zerstörung des Hämocyanins, weil die gefaltete Lösung beim Schütteln mit der Luft ihre blaue Farbe wieder annimmt, genau so wie eine Hämoglobinlösung unter den gleichen Bedingungen ihre rote Farbe wieder erwirbt (*Fredericq*).

VII. *Katalytische Eigenschaften.* Hämocyanin zersetzt Wasserstoffsperoxyd. Es besitzt außerdem reduzierende und oxydierende Eigenschaften. So reduziert es einige Substanzen wie Ferricyanid und Kaliumpermanganat, während es gegenüber anderen Substanzen, wie Methylenblau, keine Wirkung zeigt. Es ist auffallend, wie sich Oxyhämocyanin spontan nicht reduziert. Aseptisch gewonnenes und von Blutkörperchen befreites Hämocyaninblut oder aseptisch bzw. mit Antiseptics verwahrte Lösungen von Oxyhämocyanin bewahren ihre blaue Farbe unbegrenzt. Eine Lösung von kristallisiertem oder dialysiertem Hämocyanin bläut Guaiak. Die Reaktion verläuft in Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd

schneller und stärker, findet aber auch ohne es statt. Sehr wahrscheinlich ist diese Wirkung an die Anwesenheit von Kupfer im Hämocyaninmolekül gebunden (Quagliariello).

6. Verbindungen des Hämocyanins mit Gasen.

Die wichtigste Verbindung, die Hämocyanin mit Gasen eingehen kann, ist zweifelsohne die mit Sauerstoff, die schon 1847 von Harleß bemerkt und dann von allen Beobachtern bestätigt wurde. Diese Verbindung ist wenig stabil, so daß Auspumpen (in Verbindung mit leichter Erwärmung) oder Durchleiten eines indifferenten Gases (Stickstoff, Wasserstoff) genügt, um sie zu trennen. (Siehe weiter unten bei: Dissoziation des Oxyhämocyanins.) Das Hämocyanin existiert daher wie das Hämoglobin in zwei Formen: als blaugefärbtes Oxyhämocyanin und als ungefärbtes reduziertes Hämocyanin.

Kohlensäure entfärbt Oxyhämocyaninlösungen schneller als jedes andere Gas. Das rührt daher, daß es nicht nur wie jedes andere indifferente Gas wirkt, indem es den Sauerstoff austreibt, sondern auch als Säure, indem es das Hämocyanin aus seiner Bindung an die Alkalien verdrängt. Tatsächlich kann sie, wenn ihre Einwirkung verlängert wird, Trübung der Lösung und schließlich Ausfällung des Hämocyanins herbeiführen. Ist die Hämocyaninlösung sehr arm an Salzen und läßt man Kohlensäure hindurchperlen, so bildet sich zuerst ein Niederschlag (isoelektrischer Punkt), der sich dann wieder auflöst (Bildung von kohlensaurem Hämocyanin).

Auch Kohlenoxyd entfärbt Hämocyanin, das aber im Gegensatz zu dem, was mit dem Hämoglobin geschieht, nicht seine Fähigkeit verliert, sich durch Sauerstoffwirkung wieder zu färben. Daher bildet sich entweder kein Kohlenoxydhämocyanin oder es ist, im Gegensatz zum Kohlenoxydhämoglobin, leicht dissoziierbar. In Übereinstimmung hiermit ist Kohlenoxyd für Tiere mit Hämocyaninblut nicht giftig.

Mit Stickoxyd (NO) bildet Hämocyanin eine stabile, grünelich gefärbte, kristallinische Verbindung, die sich im Vakuum nicht entfärbt.

Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und ganz allgemein alle Reduktionsmittel reduzieren Oxyhämocyanin. Cyanwasserstoff und die Cyanide entfärben Oxyhämocyanin. Es bildet sich wahrscheinlich ein Cyanhämocyanin, analog dem Cyanhämoglobin, das aber kein charakteristisches Spektrum besitzt und sich nur schwer in Oxyhämocyanin verwandeln läßt.

Wichtig ist das Verhalten des Oxyhämocyanins gegenüber Ferricyankalium. Bekanntlich wandelt sich mit Ferricyanid behandeltes Oxyhämoglobin in Methämoglobin um, während ein Volumen Sauerstoff, das dem an Hämoglobin gebundenen entspricht, in Freiheit gesetzt wird und das Ferricyanid sich in Ferrocyanid verwandelt. Behandelt man eine Lösung von Oxyhämocyanin (oder auch das Blut) mit Ferricyanid, so nimmt es eine schöne smaragdgrüne Farbe an, ohne im

übrigen seine spektroskopischen Eigenschaften zu verändern. Ferricyanid wird reduziert, aber es entwickelt sich kein Sauerstoff. Setzt man die smaragdgrüne Lösung dem Vakuum (verbunden mit leichter Erwärmung) aus, so entfärbt sie sich und nimmt eine leichte Gelbfärbung an, die von anwesendem Ferricyanid herrührt. Alles das zeigt, daß ein dem Methämoglobin analoges Methämocyanin nicht existiert.

7. Spezifische Sauerstoffkapazität. Wir besitzen keine Angabe über die Sauerstoffmenge, die reines Hämocyanin binden kann. Aber wir besitzen dafür mehrere Analysen des Sauerstoffgehaltes an der Luft gesättigten Hämocyaninblutes von Mollusken und Arthropoden. Einige dieser Angaben, die neuesten und zuverlässigsten, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3.

100 ccm des luftgesättigten hämocyaninhaltigen Blutes enthielten:

Art		Sauerstoff in 100 ccm	Untersucher
Mollusken	<i>Octopus vulgaris</i>	3,7	Henze
	" "	3,9 —4,2	Dhéré
	" "	4,2 —5	Winterstein
	<i>Helix pomatia</i>	1,15—1,28	Cuénot
	" "	1,45	Dhéré
" <i>aspersa</i>	1,2	Cuénot	
Arthropoden	<i>Astacus fluviatilis</i>	2,4	Dhéré
	<i>Homarus vulgaris</i>	3 —3,1	"
	<i>Cancer pagurus</i>	1,6	"
	<i>Palinurus vulgaris</i>	1,43—1,48	Winterstein
	<i>Maja squinado</i>	0,84—1,13	"
<i>Limulus polyphemus</i>	2,7	Jolyet und Viallanceos	

Diese Angaben zeigen unmittelbar, daß nur ein kleiner Teil des im Blut dieser Tiere enthaltenen Sauerstoffs physikalisch gelöst sein kann; der größere Teil muß in chemischer Bindung vorliegen. Bei 15° C lösen in der Tat 100 ccm Wasser nur 0,7 ccm Sauerstoff, und das Meerwasser, dem das Blut dieser Tiere gegenübergestellt werden muß, löst nur 0,6 ccm. Betrachten wir als Beispiel das Blut von *Octopus vulgaris*: 100 ccm dieses Blutes bei Atmosphärendruck gesättigt enthalten im Mittel 4,4 ccm Sauerstoff; da nur 0,6 ccm gelöst sein können, müssen die anderen 3,8 ccm vom Hämocyanin chemisch gebunden sein, das der einzige in diesem Blut enthaltene Eiweißkörper ist. Da andererseits der Hämocyanin-gehalt des Blutes von *Octopus* im Mittel 9 % beträgt, kann man berechnen, daß 1 g Hämocyanin bei 15° C und Atmosphärendruck $\frac{3,8}{9} = 0,42$ ccm O₂ bindet. Ein Gramm Hämoglobin bindet unter den gleichen Bedingungen 1,34 ccm O₂; daraus folgt, daß die Sauerstoffkapazität des Hämocyanins etwa ein Drittel der des Hämoglobins beträgt.

Wenn man jetzt annimmt, daß ein Atom des im Hämocyanin enthaltenen Kupfers ein Atom Sauerstoff bindet, so müssen, da das Atomgewicht des Kupfers 63,3 ist, 63,3 g Kupfer 16 g gleich 11 200 ccm Sauerstoff entsprechen. Einem Gramm Kupfer demnach $\frac{11\,200}{63,3} = 176$ ccm O₂.

Da das Hämocyanin 0,335 % Kupfer enthält, folgt, daß ein Gramm Hämocyanin $\frac{0,35 \times 176}{100} = 0,6$ ccm O₂ binden muß. Dieser Wert ist von dem vorher aus dem Sauerstoffgehalt des Blutes errechneten nicht sehr verschieden.

Sehr wichtig sind in dieser Hinsicht Untersuchungen von *Dhéré*. Dieser Verfasser hat verschiedene Kupfer- und Sauerstoffbestimmungen in demselben Blut gemacht, um zu sehen, ob zwischen diesen beiden Elementen eine Proportionalität besteht. Die von ihm erhaltenen Werte sind der Tabelle 4 zu entnehmen, wobei der physikalisch gelöste Sauerstoff abgezogen und für Hämocyanin ein Kupfergehalt von 0,35 % angenommen ist.

mögen von seiten des Hämocyanins verändern, oder das Hämocyanin der Mollusken unterscheidet sich von dem der Arthropoden.

8. *Dissoziation des Oxyhämocyanins*. Die wesentliche Funktion des Oxyhämocyanins ist zweifelsohne gleich der des Hämoglobins: den Sauerstoff der Außenwelt zu binden und ihn zu den Geweben zu transportieren. Der Mechanismus, mit dem das Hämocyanin diese Funktion erfüllt, beruht nicht auf der Verschiedenheit der Sauerstoffspannung der Gewebe gegenüber der Außenwelt. Während es nämlich leicht ist, dem Hämocyanin den Sauerstoff zu entziehen, wenn man mit der Druckverminderung eine leichte Erwärmung (40—45° C) verbindet, zeigten *Alsberg* und *Clark* am Blut von *Limulus*, *Bottazzi* an dem von *Octopus*, daß bei gewöhnlicher Temperatur sich das Hämocyanin auch nicht bei einem Druck von 0,02 mm Hg dissoziiert. Da nun die Tiere mit Hämocyaninblut im allgemeinen bei einer Temperatur von ungefähr 15° C leben, ist klar, daß der Mechanismus des Gaswechsels dieser Tiere anderer Natur sein muß. Augenscheinlich ist es dieselbe

Tabelle 4.

	100 ccm Hämocyaninblut enthalten				An ein Gramm Kupfer gebundene ccm Sauerstoff
	Sauerstoff ccm			Kupfer mg	
	Gesamt	Physikal. gelöst	Gebunden		
<i>Mollusken</i>					
<i>Helix pomatia</i>	1,45	0,6	0,85	6,5	130
" ".....	2,20	0,6	1,60	11,5	139
<i>Octopus vulgaris</i>	4,20	0,6	3,60	28,5	126
" ".....	3,90	0,6	3,30	23	143
<i>Arthropoden</i>					
<i>Homarus vulgaris</i>	3,00	0,6	2,40	9,5	252
" ".....	3,10	0,6	2,50	10,5	238
<i>Astacus fluviatilis</i>	2,40	0,6	1,80	8	225
<i>Cancer pagurus</i>	1,60	—	1,00	5,5	182
					Gesamtmittel... 176

Der mittlere Durchschnitt dieser Werte zeigt also, daß auf ein Gramm Kupfer eine Sauerstoffbindung von 179 ccm entfällt. Wir haben schon gesehen, daß sich rechnerisch für jedes Gramm Kupfer 176 ccm Sauerstoff ergeben, wenn man annimmt, daß die beiden Elemente sich Atom für Atom verbinden.

Immerhin darf man nicht verbergen, daß die Abweichungen vom Mittelwert 179 ccm, abgesehen davon, daß sie beträchtlich sind — was mit methodischen Irrtümern (die in diesem Spezialfall noch mit der Notwendigkeit, mit kleinen Mengen arbeiten zu müssen, beschwert sind) noch erklärt werden könnte — systematischer Natur sind. Tatsächlich finden wir für die Mollusken immer geringere, für die Arthropoden stets höhere Werte als die berechneten. Daher handelt es sich wahrscheinlich nicht um einen Irrtum, sondern im Blut der beiden untersuchten Arten existieren Bedingungen, welche das Sauerstoffbindungsver-

Kohlensäure, die sich bei der Zelltätigkeit bildet, die durch Ansäuerung des Blutes eine Verminderung der elektrolytischen Dissoziation des Hämocyanins herbeiführt und so sein Sauerstoffverbindungsvermögen verringert. In Berührung mit den Branchialvenen geht die Kohlensäure, die im venösen Blut eine größere Spannung hat als in der Außenwelt, in dies über. Die Acidität des Blutes verringert sich, die Dissoziation des Hämocyanins nimmt zu und damit seine Fähigkeit, Sauerstoff zu binden. Bekanntlich hat dieser Mechanismus auch für die Atmungsfunktion des Hämoglobins große Bedeutung, und für homoiotherme Tiere mit hämoglobinhaltigem Blut ist er zweifellos der wichtigste Mechanismus ihres Gaswechsels. Wenn die Untersuchungen von *Alsberg* und *Clark* richtig sind und, wie aus dem Versuch von *Bottazzi* hervorzugehen scheint, auf alle Tiere mit Hämocyaninblut ausgedehnt werden können, so muß man annehmen, daß bei einer

Temperatur von 15 ° C Oxyhämocyanin praktisch als eine feste Verbindung angesehen werden muß, da es selbst bei einer Herabsetzung der Sauerstoffpartialspannung von 150 auf 0,02 mm Hg nicht in wahrnehmbarer Weise dissoziiert. Daher beruht der Mechanismus der Atmungsfunktion des Hämocyanins im wesentlichen auf der Reaktionsveränderung, die das Blut erleidet, wenn es von den interstitiellen Lakunen, wo es die Endprodukte des Zellstoffwechsels aufnimmt, zu den Branchialvenen wandert, wo es mit der Außenluft in Berührung kommt und sich des wichtigsten dieser Stoffe, nämlich der Kohlensäure, entledigt.

9. *Antigene Eigenschaften und Giftigkeit des Hämocyanins.* Das Hämocyanin besitzt zum Unterschied von Hämoglobin deutlich antigene Eigenschaften. *Dungern* gelang es, durch intravenöse Einspritzung des Blutes von *Octopus vulgaris* und *Maja squinado* beim Kaninchen die Bildung von Präzipitinen zu erzielen. Und kürzlich hat *Schmidt* durch subkutane Einspritzungen von Hämocyanin, das aus dem Blut von *Haliotis* (Gastropoden) gewonnen war, die Bildung von komplementbindenden Antikörpern und Präzipitinen erhalten. Mit demselben Hämocyanin gelang es auch *Schmidt*, Meerschweinchen zu sensibilisieren und einen anaphylaktischen Schock hervorzurufen.

Ferner folgt aus den Untersuchungen von *Dungern* die wichtige Tatsache, daß die im Kaninchenblut durch Einspritzungen des Blutes von *Maja* erhaltenen Präzipitine nur gegenüber dem Blut dieses Tieres sowie anderer Crustaceen wirksam sind, während sie gegenüber dem Molluskenblut keine Wirksamkeit entfalten. Dieses Ergebnis ist außerordentlich wichtig, weil es das stärkste Argument für das Vorhandensein wenigstens zwei verschiedener Hämocyanine bei den beiden Klassen der Wirbellosen bildet.

Was die Giftigkeit des Hämocyanins betrifft, so gibt es in der Literatur nur wenige und nicht gut übereinstimmende Angaben. Aus Untersuchungen, die augenblicklich auf der zoologischen Station in Neapel durchgeführt werden, scheinen die Meinungsverschiedenheiten über die Giftigkeit des Hämocyanins daher zu rühren, daß nicht alle Hämocyanine gleich giftig sind. Das der Mollusken scheint unvergleichlich viel giftiger zu sein als das der Crustaceen. Außerdem sind nicht alle Tiere gleich empfindlich gegenüber der Wirkung des Hämocyanins, Kaninchen zeigen eine viel größere Widerstandsfähigkeit als Hunde und Meerschweinchen. Sicher ist, daß durch Dialyse oder Kristallisation hergestelltes Hämocyanin aus Cephalopodenblut für Hunde und Meerschweinchen außerordentlich giftig ist. Die tödliche Minimaldosis für Meerschweinchen beträgt weniger als 0,1 mg pro kg Tier. Hunde vertragen viel mehr, aber schon Dosen von einigen mg pro kg Tier bewirken schwere Vergiftungserscheinungen.

Wenige Sekunden bis eine Minute nach intravenöser Einspritzung tritt das Tier in ein Sta-

dium wachsender Unruhe. Zu gleicher Zeit zeigen sich Brechbewegungen, die später von richtigem Erbrechen gefolgt sind. Oft wird Stuhl und Urin gelassen. Dann wird das Tier unbeweglich, die Augen sind geöffnet, die Atmung ist tief. Es scheint sich in tiefer Narkose zu befinden, aber der Cornealreflex ist nicht aufgehoben und es reagiert weiter auf Hautreize. Dieser Zustand allgemeiner Depression und Muskeler schlaffung dauert verschieden lange Zeit, je nach der Menge des eingespritzten Hämocyanins. War die tödliche Dosis nicht erreicht, so kehrt das Tier gewissermaßen unvermittelt zum Normalzustand zurück. Die physiologische Analyse hebt die Blutdrucksenkung sowie die Ungerinnbarkeit des Blutes hervor.

10. *Einheitlichkeit des Hämocyanins.* Eine letzte noch nicht ganz geklärte Frage ist die, ob im ganzen Tierreich nur ein einziges Hämocyanin existiert, oder ob das Hämocyanin der Mollusken von dem der Arthropoden verschieden ist, oder ob schließlich auch innerhalb der Mollusken und der Arthropoden es verschiedene Hämocyanine gibt.

Daß im ganzen Tierreich ein einheitliches Hämocyanin vorherrscht, scheint wenig wahrscheinlich, da schon zahlreiche Unterschiede zwischen dem Hämocyanin der Mollusken und dem der Arthropoden vorgebracht worden sind. Ich erinnere an die wichtigsten dieser Unterschiede:

1. Das Hämocyanin der Cephalopoden ist für Hunde und Meerschweinchen viel giftiger als das der Crustaceen.

2. Die Präzipitine, die sich im Kaninchenblut auf Einspritzungen des Blutes von *Maja* hin bilden, fallen allgemein das Hämocyanin der Crustaceen, aber nicht das der Mollusken.

3. Das Sauerstoffbindungsvermögen des Mollusken-Hämocyanins ist beträchtlich viel höher als das der Arthropoden.

4. Das Arthropoden-Hämocyanin widersteht der Dialyse besser als das der Mollusken.

5. Das Hämocyanin der Mollusken kristallisiert mit großer Leichtigkeit, das der Arthropoden mit so großer Schwierigkeit, daß es bis heute nur bei *Palinurus* gelungen ist, es kristallinisch zu erhalten.

6. Das Hämocyanin der Mollusken gibt violette, das der Arthropoden rote Biuretreaktion.

7. Die Achse des Absorptionsbandes im Gelb befindet sich beim Oxyhämocyanin der Mollusken weiter nach rechts, gegen rot zu, als beim Oxyhämocyanin der Arthropoden.

Alle diese Tatsachen sprechen für das Vorhandensein von wenigstens zwei Hämocyaninen, aber es ist nicht ausgeschlossen, daß noch mehr als zwei existieren. Beispielsweise ist es nicht unwahrscheinlich, daß das Hämocyanin aus dem Blut von *Limulus polyphemus*, das, wie wir gesehen haben, in so vieler Hinsicht ein ganz besonderes Verhalten zeigt, von dem aller anderen Tiere unserer Gegenden verschieden ist. Andererseits entspricht keines-

wegs die Unterscheidung, die wir zwischen dem Hämocyanin der Mollusken und dem der Arthropoden gemacht haben, genau allen beobachteten Tatsachen. Das Oxyhämocyanin von *Helix pomatia* (Mollusken, Gastropoden) verhält sich tatsächlich nach seinen spektroskopischen Eigenschaften, seiner Widerstandsfähigkeit gegen Dialyse und nach der Rotfärbung, die es bei der Biuretreaktion annimmt, wie Arthropoden-Hämocyanin, während sich sein Sauerstoffbindungsvermögen wie das von Mollusken verhält.

Während wir, wie man sieht, genügend Gründe haben, um auszuschließen, daß es im ganzen Tierreich nur ein einziges Hämocyanin gibt, sind wir noch weit davon entfernt, die verschiedenen Hämocyanine klassifizieren und ihre Verteilung angeben zu können. Noch weniger bekannt ist, worin der Unterschied zwischen einem Hämocyanin und dem anderen besteht. Auch über die Einheitlichkeit des Hämoglobins hat man viel gestritten, heute hat man im allgemeinen die Existenz verschiedener Hämoglobine erkannt und nimmt an, daß der Unterschied in der Konstitution des Eiweißkerns besteht, während die prosthetische Gruppe für alle gleich sei. Dasselbe könnte man für das Hämocyanin annehmen, wenn wir auch in diesem Fall noch weit von der Identifizierung der prosthetischen Gruppe entfernt sind.

11. *Biologische Bedeutung des Hämocyanins.* Aus allem, was bis hierher entwickelt worden ist, folgt, daß das Hämocyanin ein in seiner Funktion dem Hämoglobin ähnliches Atmungsprotein ist. Wir können auch sagen, daß Hämocyanin und Hämoglobin die beiden einzigen Eiweißkörper sind, deren Atmungsfunktion ausnahmslos dargetan werden konnte. Jetzt ist bekannt, daß diese beiden Substanzen außer in ihrer Funktion sich auch in ihrer chemischen Konstitution ähneln, da eine sowohl wie die andere aus einem Eiweißkörper und einem Schwermetall besteht, dem Eisen beim Hämoglobin, dem Kupfer beim Hämocyanin.

Aber eine Frage, über die wir zurzeit noch völlig ununterrichtet bleiben, ist die, *was die Verteilung der beiden Atmungsproteine im Tierreich bedeutet.*

Das Hämoglobin ist im Tierreich sehr verbreitet. Es findet sich nicht nur bei allen Wirbeltieren, sondern auch bei Wirbellosen mit viel niederer Organisation als Mollusken und Arthropoden, wie z. B. bei den Würmern.

Warum findet sich im Blut der Cephalopoden und anderer Mollusken und dem höherer Crustaceen und anderer Arthropoden an Stelle des Hämoglobins das Hämocyanin? Anscheinend kann dies nicht mit dem geringeren Sauerstoffbedarf von seiten dieser Tiere in Beziehung gebracht werden, da das hämoglobinhaltige Blut sehr vieler Wirbelloser eine geringere Sauerstoffkapazität als das Cephalopodenblut besitzt. Außerdem ist zu bemerken, daß nicht nur in derselben Klasse einige Tiere hämocyaninhaltiges, andere hämoglobinhaltiges Blut besitzen (z. B. bei den La-

mellibranchiern), sondern daß auch in derselben Familie solche Unterschiede vorkommen. So finden wir beispielsweise in der Familie der *Soleniden* Hämoglobin bei *Solen leugumen*, Hämocyanin bei *Solen ensis*. Und keineswegs können die Lebensbedingungen herangezogen werden, da sich im Blut von *Planorbis* Hämoglobin findet, während man im Blut von *Lymnaea stagnalis*, das denselben Wohnort hat, Hämocyanin antrifft. Schließlich sei hinzugefügt, um die Erklärung des Phänomens noch schwieriger zu gestalten, daß bei verschiedenen Mollusken mit Hämocyaninblut sich in den Pharynxmuskeln und im Oesophagusganglion Hämoglobin befindet (z. B. bei *Paludina*).

Nach Dhéré wäre das Hämocyanin im Lauf alter geologischer Perioden in einem bestimmten Zeitabschnitt die vorherrschende Atmungssubstanz gewesen. Tatsächlich sind die Xiphosuren mit den Cephalopoden die wichtigsten Fossilien des Paleozäns, nun wohl der *Limulus*, der einzige überlebende Vertreter der Xiphosuren, ebenso wie die Cephalopoden, beide hämocyaninhaltiges Blut besitzen.

Vegetationsstudien in den Wäldern Ostpreußens.

Von Fr. Markgraf, Berlin.

Zur *allgemeinen* Vegetationskunde sollen diese kurzen Studien einen Beitrag liefern; daher ist es angebracht, einige allgemeine Erörterungen vorauszuschicken.

Planmäßigkeit in der Vielheit der Erscheinungen zu erkennen, ist das Bestreben des Naturforschers. Naturgesetze von verschiedenem Geltungsbereich, aus Wahrnehmungen erschlossen, sind die Ordnungsgrundsätze, die dem Gesamtplan untergeordnet sind. Sie lassen sich aber nur dann auffinden, wenn die Begriffe, deren Beziehungen sie ausdrücken sollen, klar sind. Nun können jedoch von Anfang an nicht alle Anforderungen bekannt sein, die später vielleicht an Umfang und Inhalt der Begriffe gestellt werden müssen. Die ersten Definitionen werden also unvollständig sein, auch wenn man sie von problematischen Bestandteilen rein hält. Die Erfahrung, die aus der Anwendung der Begriffe auf die Wahrnehmungen entsteht, wird zu Änderungen an der Form der Definitionen nötigen.

Aus diesem Bedürfnis erklärt sich, wie mir scheint, auch die unangenehme Unsicherheit in der Anwendung selbst der Grundbegriffe in der Vegetationskunde. Überzeugt davon, daß nicht nur dem Leben des Einzelorganismus, sondern auch dem der Gesamtheit der Pflanzen eine Gesetzmäßigkeit innewohne, festigte man sich den Begriff der *Assoziation* als einer natürlichen, d. h. von menschlichen Ordnungsmöglichkeiten unabhängig geordneten *Vegetationseinheit*. Man fragte dann sofort: welche Kräfte können diese Ordnung bewirken? und machte die Standorts-

faktoren dafür verantwortlich. Die Richtigkeit dieser Behauptung schien so augenfällig, daß man den Standort sogar in die Definition mit einbezog¹⁾. Die neuere These von *Clements*²⁾, organische Entwicklung sei den Vegetationseinheiten eigentümlich, setzt an dessen Stelle ein anderes Prinzip. Die Schule von Upsala³⁾ betont, man müsse erst die Gesetzmäßigkeit selbst kennen, ehe man eine andere, ihr vermeintlich zugrundeliegende Ordnung wissenschaftlich ermitteln könne. Sie hat dementsprechend die Methoden der *Bestandesaufnahme* verfeinert. Auch die Bestandestreue einzelner Arten, die *Braun-Blanquet*⁴⁾ in den Vordergrund rückt, ist ein an sich nicht ökologisches, d. h. aus den Umweltsbedingungen abgeleitetes Merkmal, ebenso wie alle statistischen Eigentümlichkeiten im Aufbau der Assoziationen, die namentlich in der Schweiz benutzt worden sind⁵⁾.

Welche „Ursachen“, d. h. welche weiteren Gesetzmäßigkeiten die der Beobachtung zugängliche Ordnung bewirken, das kann erst dann zwingend entschieden werden, wenn die Objekte, also in unserem Falle die Assoziationen, vergleichbar charakterisiert worden sind. Alle Bemühungen, die äußerlich wahrnehmbare (statistische) Regelmäßigkeit darzustellen, zielen ja schließlich hierauf ab. Für die Alpen sind auch nach *Rübel*⁶⁾ Vorgang schon vergleichbare Schilderungen erfolgt. Sonst aber beobachtet man bisweilen recht ungleiche Auffassungen bereits über den *Umfang* des Grundbegriffes, der Assoziation⁷⁾. Da nun im Hochgebirge trotz mancher schroffen Gegensätze gemeinsame Züge der entsprechenden Vegetationsregionen wegen der geringen Entfernung zwischen den Tälern wohl zu erwarten sind, erscheint mir die Frage wichtig, *ob eine Assoziation über weite Strecken der Ebene hin, wo ihr keine scharfen klimatischen und orographischen Grenzen gesteckt sind, ihren gleichen Charakter behält*. Dabei wird das Verhalten ihrer Glieder an der Grenze ihres Vorkommens dazu nötigen, daß man den Umfang des Begriffes „Assoziation“

kritisiert. Man wird fragen müssen, welche Merkmale der Assoziation man am höchsten bewerten soll. Dies alles wäre eine systematische Arbeitsweise; sie muß der vorher erwähnten nach Ursachen suchenden (nomothetischen) vorgehen.

Im Sommer 1922 habe ich nun auf einer Reise nach Ostpreußen Eindrücke gewonnen, die zu den eben berührten Dingen in Beziehung stehen; und wenn diese auch erst einen Anfang darstellen, so glaube ich doch, daß ihre Mitteilung von Nutzen sein kann⁸⁾.

Mein Augenmerk richtete sich hauptsächlich auf den Wald. Reiner Laubwald scheint in Ostpreußen weniger häufig zu sein als bei uns. Erreicht doch die Rotbuche schon im Westen der Provinz, etwa in der Linie Pillau—Bischofsburg—Ortelsburg, ihre Ostgrenze⁹⁾, und die Weißbuche, in deren Schutz dann z. T. die Begleiter jener anderen treten, trifft man häufiger in Mischbeständen mit der Fichte und anderen Bäumen als im reinen oder fast reinen Bestand an, wie wir ihn bei *Fagus* gewohnt sind.

I. Bei Osterode besuchte ich im Döhlauer Walde einen Buchenbezirk, der von Rotbuchen beherrscht wurde und als einzigen anderen Baum die Weißbuche *Carpinus* in geringer Menge, allerdings in einigem Grade konstant durch die untersuchte Assoziation hin enthielt. In hohem Grade konstant waren unter den Begleitern *Maianthemum bifolium*, *Asperula odorata*, *Calamagrostis epigeios*, *Actaea spicata*, *Aspidium filix mas*, *Pulmonaria officinalis*, *Carex silvatica*, *Athyrium filix femina*. An Menge traten das Schattenblümchen, der Waldmeister, die Farne und *Calamagrostis* hervor. Die Assoziation machte an den Stellen ihres Vorkommens einen gut entwickelten Eindruck; die Buchen wiesen natürliche Verjüngung¹⁰⁾ auf.

II. In der Mark würde man *Calamagrostis epigeios* in solchem Verein nicht erwarten; auch die Farne würden mehr zurücktreten, dafür aber *Oxalis acetosella* und *Lathyrus vernus* häufiger, wenn auch nicht konstanter sein. Diese Unterschiede lassen eine ökologische Deutung zu: an den betreffenden Stellen im Döhlauer Wald ist das Gelände von steilwandigen Schluchten zerrissen. Lichtlücken zwischen den Baumkronen kommen daher vor und ermöglichen den Eintritt des Landschilfs. Bei den Farnen ist eine Vorliebe für Abhänge, die der Wirkung des abfließenden Wassers ausgesetzt sind, vielfach zu bemerken.

Abgesehen von diesen ökologisch erklärbaren Abweichungen zeigt sich doch eine gewisse Übereinstimmung zwischen den beiden Beispielen,

¹⁾ *Flahault* und *Schröter* in Actes du 3. congrès internat. de Bot., Brüssel 1910.

²⁾ *Clements*, Plant succession. Washington (Carnegie inst. publ. 242) 1916.

³⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von *Du Rietz*, Zur methodologischen Grundlage der modernen Pflanzensoziologie, Upsala 1921. — Ausführlich spricht über diese Dinge *Wangerin* in dieser Zeitschrift Bd. 10 (1922), 574.

⁴⁾ Vgl. *Braun-Blanquet* z. B. in Jb. St. Gallischen natw. Ges. 57, 2 (1921), S. 305.

⁵⁾ *Brockmann-Jerosch*, Die Flora des Puschlav und ihre Pflanzengesellschaften, Leipzig 1907. — *Rübel* in Engl. Jb. 47 (1911), 1. — *Rübel*, Geobotanische Untersuchungsmethoden, Berlin 1922.

⁶⁾ *Rübel* in Journ. of ecology 8 (1920), 18. — *Rübel*, Curvuletum; in Mitt. geobot. Inst. Rübel, Zürich 1922. — Ferner u. a. Mitt. natf. Ges. Bern, Vierteljahrsschr. natw. Ges. Zürich, Beitr. geobot. Landesaufn. Schweiz in Ber. Schw. bot. Ges.

⁷⁾ Vgl. die historische Darstellung bei *Du Rietz* a. a. O.

⁸⁾ Quantitative Listen auch in d. neueren Jahresber. d. Preuß. Bot. Vereins (*Groß*, *Kalkreuth*, *Steffen*), die ich leider bei dieser Arbeit nicht benutzen konnte. (Nach frdl. Mitt. von Dr. *Steffen*.)

⁹⁾ Vgl. *Abromeit* in Engl. Jb. 46 (1912), Beibl. 106, S. 69.

¹⁰⁾ Unaufgefosterter Nachwuchs.

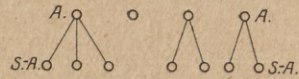
deren Artenlisten unten angegeben sind¹¹⁾. Die Buche herrscht bei weitem vor, und nur Pflanzen der Feldschicht¹²⁾ wachsen in ihrem Schatten. Diese sind floristisch zum größten Teil gleich, wenn auch ihre Konstanz und Häufigkeit nicht immer übereinstimmen. Ich würde wegen der gemeinsamen Züge in der Zusammensetzung hierin zwei Unterassoziationen derselben Assoziation erblicken.

III. Das dritte Beispiel wähle ich aus der Gegend der Allequellen (bei Lahnamühle) südlich Allenstein. Dort herrscht die Weißbuche völlig. Ihr Schatten, der etwas lichter ist als der der Rotbuche, erlaubt hier und da Sträuchern ein bescheidenes Wachstum. Es sind *Tilia cordata*, *Corylus avellana* und *Lonicera xylosteum*. Auf dem Boden sind am konstantesten *Maianthemum bifolium*, *Galium Schultesii*, *Melampyrum nemorosum* und *Equisetum silvaticum*, am häufigsten außer diesen *Asarum europaeum*, *Anemone hepatica*, *Oxalis acetosella*. Vergleichen wir diese Gesellschaft wieder mit dem in der Mark vorkommenden Rotbuchenwald¹³⁾, so fällt uns eine ziemlich große Übereinstimmung in den Arten und z. T. auch ihren Zahlenverhältnissen auf. Trotzdem wird man sie nicht derselben Assoziation zurechnen, weil selbst abgesehen von der Baumart wichtige Unterschiede im Aufbau zwischen ihnen bestehen. Gegenüber den vorhin schon hervorgehobenen Eigentümlichkeiten des Fagetums fällt ins Gewicht, daß eine Strauchschicht ausgebildet ist, wenn sie auch nicht durch Mengenerhaltung hervorsticht. Abweichend ist auch das Bild der Feldschicht. *Melampyrum nemorosum* z. B. und *Chaerophyllum aromaticum* treten hochbezüffert auf, während sie im geschlossenen *Fagus*-Bestand durchaus fehlen.

Haben wir bisher nur tastend die Assoziation abgegrenzt, so müssen wir nunmehr einen Blick auf den *Umfang des Assoziationsbegriffes* werfen und versuchen, genauere Kennzeichen für ihn abzuleiten.

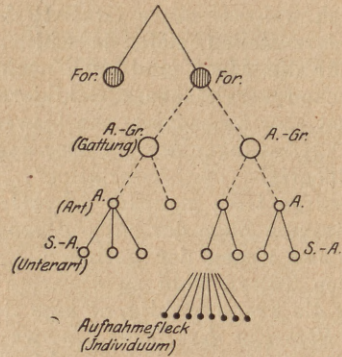
Wenn als klassisches Beispiel für den Umfang des Assoziationsbegriffs das *Fagetum silvaticum* genannt wird¹⁴⁾, so liegt darin schon sozusagen eine Abstraktion zweiten Grades. Denn es tritt in sehr verschiedenen Ausbildungsformen auf, die dann dieser „Assoziation“ als Subassoziationen untergeordnet werden müßten. Sie selbst sind aber auch schon Abstraktionen aus einer Anzahl von Einzelaufnahmen, und deren Objekte erst sind in der Natur wirklich vorhanden. Nun nennen aber gewöhnlich die Bearbeiter *kleinerer* Gebiete ihre besondere Ausbildungsform des be-

treffenden Vereins „Assoziation“ und bezeichnen als Subassoziation die Abwandlungen davon, denen meist nur eine lokale Verbreitung eigen ist. Andererseits geht man bei der Beschreibung großer Landstriche in der Regel über Begriffe vom Umfang der „Formation“ (z. B. sommergrüner Laubwald) nach unten nicht hinaus. Das



For. = Formation. A. = Assoziation.
S.-A. = Subassoziation.

allgemeine Fagetum und alle Begriffe von gleichem Range schweben also in der Luft, und es liegt das Bedürfnis nach einer Einteilungsstufe zwischen Formation und Assoziation vor. Man könnte sie „Assoziationsgruppe“ nennen, wie es auch schon geschehen ist¹⁵⁾; es wäre eine



For. = Formation. A.-Gr. = Assoziationsgruppe.
A. = Assoziation. S.-A. = Subassoziation.

Pflanzengesellschaft mit gleicher Wuchsform und Dominante. Man befindet sich dabei in Übereinstimmung mit den Einheiten der Verwandtschaftskunde. Dem konkreten Individuum entspricht der Aufnahmefleck, der aus Individuen abstrahierten Art mit ihren Unterarten die Assoziation mit ihren Subassoziationen, der aus dem Vergleich mehrerer Arten gewonnenen Gattung die Assoziationsgruppe, die mehrere Assoziationen umfaßt, usw. Es ist folgerichtig, die Assoziation, der Grundbegriff der Vegetationskunde, dem Grundbegriff der Verwandtschaftskunde, der Art, an die Seite zu stellen und nicht der Gattung.

Verfahren wir in diesem Sinne, so haben wir das *Fagetum silvaticum* als *Assoziationsgruppe* zu bezeichnen, als *Assoziation* Einzelfälle davon. Welche Merkmale nun eine Zusammenfassung von Aufnahmen zu diesem Range erheben, dafür

¹¹⁾ Dabei ist zu bemerken, daß die Liste aus der Bredower Forst methodisch den ostpreußischen nicht gleichwertig ist, weil sie aus früherer Zeit stammt (Markgraf, die Bredower Forst, Diss. Berlin 1922).

¹²⁾ Pflanzenschicht von durchschnittl. Staudenhöhe.

¹³⁾ Fagetum.

¹⁴⁾ Vgl. Diels, Pflanzengeographie, 2. Aufl., Sammlung Göschen, Berlin-Leipzig 1918, S. 71.

¹⁵⁾ Beger in Beilage Jahresber. natf. Ges. Graubündens 1921/22. — Ähnlich Frey in Mitt. natf. Ges. Bern 1921, Heft 6.

Bestandesaufnahmen¹⁶⁾.

(Formation: laubwerfender Sommerwald.)

(Ass.-Gruppe: Fagetum.)

(Assoziation: Fagetum der Ebene.)

(Subassoziation: farnreich. Faget.)

(Subassoziat.: staudenreich. Faget.)

(Ass.-Gruppe: Carpinetum.)

(Assoziation:

Carpinetum der Ebene.)

I. Döhlauer Wald bei Osterode

II. Bredower Forst bei Berlin

III. Laubwald bei Lahnamühle

I. Döhlauer Wald bei Osterode		II. Bredower Forst bei Berlin		III. Laubwald bei Lahnamühle	
H	K	H	K	H	K
<i>Fagus silvatica</i>	5	<i>Fagus silvatica</i>	4	<i>Carpinus betulus</i>	5
<i>Carpinus betulus</i>	1	<i>Carpinus betulus</i>	2		5
<i>Maianthemum bifolium</i>	4	<i>Brachypodium silvaticum</i>	4	<i>Corylus avellana</i>	1
<i>Calamagrostis epigeios</i>	4	<i>Lathyrus vernus</i>	3	<i>Tilia cordata</i>	1
<i>Asperula odorata</i>	4	<i>Rubus caesius</i>	2	<i>Lonicera xylosteum</i>	1
<i>Actaea spicata</i>	2	<i>Asperula odorata</i>	2		
<i>Athyrium filix femina</i>	3	<i>Stellaria holostea</i>	2	<i>Melampyrum nemorosum</i>	5
<i>Aspidium filix mas.</i>	2	<i>Aspidium filix mas.</i>	1	<i>Equisetum silvaticum</i>	4
<i>Stellaria holostea</i>	2	<i>Viola silvatica</i>	3	<i>Maianthemum bifolium</i>	4
<i>Carex silvatica</i>	1	<i>Maianthemum bifolium</i>	2	<i>Galium Schultesii</i>	4
<i>Fagus silvatica</i> (jung)	1	<i>Polygonatum multiflorum</i>	2	<i>Asarum europaeum</i>	4
<i>Pulmonaria officinalis</i>	1	<i>Deschampsia caespitosa</i>	2	<i>Anemone hepatica</i>	4
<i>Dryopteris Linnæi</i>	2	<i>Festuca gigantea</i>	2	<i>Phyteuma spicatum</i>	2
<i>Lamium galeobdolon</i>	2	<i>Dactylis Aschersoniana</i>	2	<i>Oxalis acetosella</i>	4
<i>Anemone hepatica</i>	1	<i>Anemone nemorosa</i>	2	<i>Pulmonaria officinalis</i>	1
<i>Oxalis acetosella</i>	1	<i>Hedera helix</i>	2	<i>Melica nutans</i>	2
<i>Viola silvatica</i>	2	<i>Pulmonaria officinalis</i>	2	<i>Chaerophyllum aromaticum</i>	2
<i>Lactuca muralis</i>	1	<i>Lactuca muralis</i>	2	<i>Lamium galeobdolon</i>	2
<i>Polygonatum multiflorum</i>	1	<i>Convallaria maialis</i>	1	<i>Milium effusum</i>	1
<i>Lathyrus vernus</i>	1	<i>Milium effusum</i>	1	<i>Stellaria holostea</i>	1
<i>Acer platanoides</i> (jung)	1	<i>Phyteuma spicatum</i>	1	<i>Aspidium filix mas.</i>	2
<i>Hedera helix</i>	1	<i>Epipactis latifolia</i>	1	<i>Aira flexuosa</i>	1
<i>Sanicula europaea</i>	1	<i>Urtica dioica</i>	1	<i>Viola sp.</i>	1
		<i>Fragaria vesca</i>	1	<i>Polygonatum officinale</i>	1
				<i>Paris quadrifolia</i>	1
				<i>Festuca gigantea</i>	1
				<i>Ranunculus lanuginosus</i>	1
				<i>Lathyrus vernus</i>	1
				<i>Daphne mezereum</i>	1
				<i>Scrophularia nodosa</i>	1
				<i>Campanula trachelium</i>	1
				<i>Lampsana communis</i>	1

mögen uns wieder die drei Beispiele einen Fingerzeig geben.

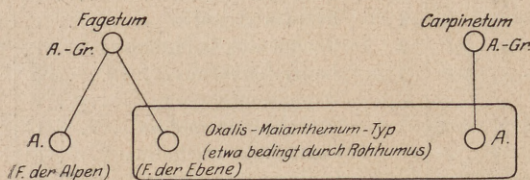
Als wir *Fagetum* und *Carpinetum* verglichen, die wir verschiedenen Assoziationen zugerechnet hatten, fiel uns auf, daß sie bis zu einem gewissen Grade gleichen Unterwuchs besitzen. Vom ökologischen Standpunkt aus kann dies nicht allzu erstaunlich erscheinen; denn Ähnlichkeiten in den Standortsfaktoren bieten Rotbuche und Weißbuche den Pflanzen der Feldschicht, die unter ihnen wachsen, sicherlich. Die Überraschung besteht eigentlich nur in der Erkenntnis, daß ein großer Teil der Gewächse, die man in einem kleineren Gebiet ständig als „Rotbuchenbegleiter“ auftreten sieht, keinen hohen Treuegrad gegenüber den *Fagus*assoziationen besitzen. *Braun-Blanquet*¹⁶⁾, der die Bestandestreue zum

Hauptkriterium der Abgrenzung von Einheiten der Vegetationskunde erhebt, unterscheidet gesellschaftstreue, -feste und -holde Charakterarten und daneben Begleiter (Sekundanten) und Zufällige. In Fällen wie dem eben berührten würde dann eine große Zahl von Sekundanten vorhanden sein, die den betreffenden Gesellschaften gemeinsam wären. Nordischen Botanikern folgend, nach deren Schilderungen derartige Verhältnisse in subarktischen Ländern häufig vorzukommen scheinen, faßt sie *Braun* unter dem Namen „Zwillingsgesellschaften“ zusammen. Neben diesen bleiben dann nur ganz wenige Vertreter übrig, die als Charakterarten bewertet werden können. In unserem Beispiel dürften sich vielleicht der Efeu für das herangezogene Fagetum, *Melampyrum nemorosum* für das mitgeteilte Carpinetum als solche ansehen lassen; jedoch muß dafür die Prüfung zahlreicherer Vorkommnisse dieser Assoziationen vorbehalten werden.

Es bleibt natürlich, wenn man die Bestandes-

¹⁶⁾ Die Häufigkeit (H) wurde durch Schätzung auf einer (nicht scharf begrenzten) Probestfläche, die Konstanz (K) durch Schätzung beim Durchqueren der Bestände gewonnen. Diese Vereinfachung möge durch die Zeitbedürfnisse einer Reise entschuldigt sein.

treue nicht beachtet, zweifelhaft, ob man nicht etwa die Zwillingsgesellschaft selbst als den wesentlichen Teil ansehen muß, der diese oder jene zur Kennzeichnung der Assoziation gleichgültige Baumschicht „in sich aufnimmt“¹⁷⁾. Damit wäre aber wieder ein Begriff von ganz anderem Umfang unter diesem Namen eingeführt. Wie er sich zu den bisher erörterten verhält, das sollen uns die „Waldtypen“ veranschaulichen, die der finnische Forstbotaniker *Cajander*¹⁸⁾ benannt und studiert hat. Es sind Typen gleichen Unterwuchses unter verschiedenen Baumschichten. Ursächlich werden sie von ihm durch Übereinstimmung der Standortsfaktoren erklärt. Daß dabei nicht ebenfalls die Bäume immer dieselben sind, soll daran liegen, daß der Wettbewerb zwischen den Gliedern des Unterwuchses schneller zum Gleichgewicht kommt als der der Bäume. Auch unsere Beispiele passen hierher; weitere Aufnahmen werden den Grad der Übereinstimmung zwischen ihnen wahrscheinlich noch besser erkennen lassen. Zum Teil ähnelt der Unterwuchs sogar noch dem im Mischwald; der gemeinsame ökologische Hauptfaktor dürfte hier der Baumschatten sein. Da also derselbe Vegetationstyp in verschiedenen Assoziationsgruppen auftritt, so muß jener Begriff von diesem formell verschieden sein. Man kann die Assoziationen nach zwei Richtungen zusammenfassen: sozusagen senkrecht, indem man sie derselben (floristischen) Assoziationsgruppe einfügt; wagerecht, indem man sie demselben (ökologischen) Vegetationstyp zurechnet. Von diesem Standpunkt aus scheint



mir eine Klärung der eingangs berührten Unsicherheit über das gegenseitige Verhältnis von Standort und Vegetation möglich zu sein: lediglich floristisch muß das System begründet sein, dem Assoziation, Formation usw. angehören; mit ihm kreuzt sich das ökologische System der Vegetationstypen.

Ein Beispiel: Zuerst ermittelt man die Verteilung der Arten im Verbands. Man wird da eine Reihe von *Konstanten* für jede Assoziation namentlich anführen, vielleicht auch eine untere Grenze des Konstantengrades für sie festsetzen können. Beim Vergleich der Rotbuchen-Assoziation bei Osterode und Berlin würden etwa *Fagus sylvatica* mit *K* 5, *Asperula odorata* mit mindestens *K* 4, *Lathyrus vernus*, *Stellaria holostea* (*K* 3), *Viola silvatica* (*K* 2), *Maianthemum bifo-*

lium mit durchschnittlich *K* 3 angegeben werden können. Für die große Zahl der Arten mittlerer und niedriger Konstantengrade wird sich kaum eine quantitative Regel ergeben, und sie werden ihren Hauptwert bei der Typenbeurteilung gewinnen. Die Häufigkeit und der Bedeckungsgrad¹⁹⁾ scheinen größeren Schwankungen unterworfen zu sein als die Konstanz, so daß man sie wohl meist nur zur Kennzeichnung von *Unterassoziationen* wird heranziehen können. Auch das *Minimialareal*²⁰⁾, die kleinste Fläche, auf der die Assoziation auftreten kann, könnte vielleicht als Merkmal brauchbar sein; jedoch habe ich diese Angelegenheit nicht verfolgt. Dagegen ist eine Mitteilung über die bestandstreuenden Arten wünschenswert. Namen sind für unsere Fälle ja schon angeführt worden.

Man wird hier fragen müssen, wie weit andere Arten in den einzelnen *Treuegraden*, die man aus vielen Vorkommnissen der Assoziation ermittelt hat, vorkommen dürfen, ohne daß man genötigt ist, eine neue Assoziation anzunehmen. Unter den Bestandstreuenden und -festen wird man gar keine zugestehen, unter den Begleitern und Zufälligen beliebige; die Bestandeshalten aber müßten, wie schon in ihrem Begriff liegt, in der von ihnen bevorzugten Assoziation regelmäßiger anzutreffen, d. h. konstanter sein als in den übrigen. So scheint sich z. B. *Phyteuma spicatum* in Ostpreußen gegen den Weißbuchenwald zu verhalten, in dem es als *K* 4 zu finden ist, während ihm gemischte Laubwälder, die ich kennen lernte, nur die geringste Konstanz (*K* 1) ermöglichten. Indessen gehören zur Prüfung gerade von Treuefragen viele Aufnahmen aus verschiedenen Gebieten. (Vielleicht kann hierbei auch den „soziologischen Stellvertretern“ Bedeutung zukommen, verwandten Arten von gleicher (zu untersuchender) Ökologie und einander ausschließender Verbreitung, die in derselben Gesellschaft dieselbe Rolle spielen. Das könnte z. B. bei dem östlichen *Galium Schultesii* und dem westlichen *G. silvaticum* der Fall sein. Jedoch ist diese Angelegenheit noch nicht spruchreif.)

Was in den letzten Erörterungen an Merkmalen für den Umfang einer Assoziation angeführt wurde²¹⁾, läßt unseren drei Beispielen den ihnen anfangs nur willkürlich zugeschriebenen systematischen Rang. Nicht für alle Formationen wird sich vielleicht die doppelte Unterteilung in Assoziationsgruppen und Assoziationen nötig erweisen. Daß sie aber nicht *allein* auf die bisher behandelten Fälle anwendbar ist, soll uns ein kurzer Überblick über andere Waldgesellschaften zeigen, die ich auf meiner Reise quantitativ aufnehmen konnte.

Beginnen wir mit derjenigen Baumart, die

¹⁷⁾ Ungefähr so bei *Ilvessalo* in Acta forest. Fenn. 20 (1922).

¹⁸⁾ Z. B. in Acta forest. Fenn. 1 (1909). — *Cajander* und *Ilvessalo* in Acta forest. Fenn. 20 (1922).

¹⁹⁾ Prozente der Aufnahmeffläche, die die Individuen einer Art bedecken.

²⁰⁾ Vgl. *Du Rietz* a. a. O.

²¹⁾ Gleiche floristische und zahlenmäßige Zusammensetzung und Vorkommen von Charakterarten.

ungefähr da, wo die Buche halt macht, mit einer weiten und für das Vegetationsbild wichtigen Verbreitung in östlicher Richtung beginnt, der *Fichte*²²⁾. Die Bestände in Ostpreußen, die von ihr beherrscht werden, sind von denen des Mittelgebirges und der Zentralalpen *floristisch* durchaus verschieden; es sind gut getrennte Assoziationen, die derselben Gruppe angehören.

Vergleichbare Vorkommnisse fehlen in der Mark; deshalb muß ich mich auf eine Darstellung der von mir angetroffenen Beispiele beschränken. Reinen Fichtenwald bekam ich nur selten zu sehen. Wie mir scheint, ist diese Ausbildung dort nur durch menschlichen Eingriff möglich; denn überall, wo natürliche Verjüngung unter *Picea* zu finden war, handelte es sich um irgendwie gemischte Baumbestände. Auf trockenem Boden pflegte eine schwach entwickelte Niederstrauchschicht aus Himbeeren und jungen Ebereschen aufzutreten. Im Unterwuchs herrschten an Menge das Gras *Calamagrostis arundinacea*. Sauerklee und Schattenblümchen vor. Die wenigen übrigen Arten folgten erst in weitem Abstand; unter ihnen ist der „Buchenfarn“ (*Dryopteris Linnæi*) hervorzuheben, der reichlich Sporen bildete²³⁾.

Weit häufiger sind Mischbestände mit Laubgehölzen. Diese gehören landschaftlich zu den schönsten Waldbildern. Bisweilen mischen sich Laub- und Nadelbaumanteil horstweise, so daß ein „Assoziationskomplex“²⁴⁾ zustande kommt, der aus kleinen Stücken einer Form des *Picetums* und einer des gemischten Laubwaldes mosaikartig zusammengesetzt ist. In jedem Fichtenfleck sieht man dann die durch obige Gras- und Farnarten ausgezeichnete Feldschicht, über der Hochsträucher gänzlich fehlen, in jedem Laubwaldstückchen Haselnuß- und Lindengesträuch und darunter viele der eingangs ausführlich aufgezählten Stauden und Kräuter.

Aber auch ausgeglichene Assoziationen kommen vor, in denen die Bäume und ihre Schützlinge sich bunt durcheinander mischen. So ist es in den urwaldartigen Stückchen, die einige tiefe Schluchten der Borker Heide (Kreis Goldap) erfüllen. Hellgrüne Farnwedel überschatten den schwarzen Bach im Grunde und steigen zwischen den gestürzten, liegen bleibenden Stämmen auch an den Abhängen hinauf, wo eine stattliche Zahl von Blütenpflanzen, darunter Schönheiten unserer Waldflora wie *Dentaria bulbifera*, *Platanthera bifolia* und *Phyteuma spicatum*, sich mit ihnen mischt. Auch niedere und hohe Sträucher gedeihen trotz der dichten Baumkronen, die ein buntes Durcheinander großer Pappeln, Fichten, Weißbuchen, Birken, Linden, Eschen, Eichen, Rüstern, Ahorne und Ebereschen der Sonne entgegenreckt.

²²⁾ Ihre relative Westgrenze beschreibt *Abromeit* in *Höck*, Nadelwaldflora, Stuttgart 1893.

²³⁾ Auch von dieser und allen übrigen angeführten Assoziationen habe ich quantitative Aufnahmen gemacht; die Listen konnten jedoch hier nicht gedruckt werden.

²⁴⁾ Vgl. *Du Rietz* a. a. O. und *Wangerin* a. a. O.

Wenn man von unten her die Steilhänge überblickt, die bald tiefdunkle modernde Baumstümpfe, bald im Sonnenstrahl leuchtende grüne Farnwedel und Moospolster und dicht daneben im Dämmerlicht zartes Laub des Buchenfarns und noch zartere Blüten des Hexenkrauts (*Circaea lutetiana*) zeigen, dann erlebt man einen prachtvollen Eindruck von Freiheit und Natürlichkeit.

Ähnlich in der Durchmischung der Arten in den einzelnen Schichten verhalten sich gemischte Laubwälder, in denen die Fichte fehlt. Ihre Baumanteile sind sehr wechsellvoll, während der Unterwuchs, namentlich die Bodendecke, in allen ziemlich ähnlich ist und sich oft nur um Arten von ganz geringer Assoziationsbreite unterscheidet. Erst ein umfangreicheres Material wird die systematische Bewertung dieser unauffälligen Merkmale passend gestalten. Ziemlich viele Unterassoziationen dürften sich zu einigen schwach verschiedenen Assoziationen zusammenfügen, die alle einer dem allgemeinen *Pagetum*, *Carpinetum* usw. gleichberechtigt nebenzuordnenden Assoziationsgruppe der stark gemischten Laubwälder angehören müßten. „Stark“ gemischt wären solche Bestände, in denen nicht das Übergewicht einer Baumart an Menge eine durch sie schon charakterisierte Assoziation hervorruft. —

In ihren Bodenansprüchen ganz anders als die Mehrzahl der bisher behandelten Gesellschaften verhalten sich diejenigen, die zu der *Kiefer* in Beziehung stehen. Trotzdem kommen Durchmischungen zwischen ihnen vor, wo trockenere, wenig bindiger Sand den Wettbewerb der Kiefer ermöglicht. Bei Stabigotten südlich Allenstein bekam ich einen derartigen Wald zu Gesicht, dessen Mischung außerordentlich reich, aber doch gleichmäßig war. Eiche, Weißbuche, Kiefer und Fichte traten etwa in gleicher Menge zusammen, die Birke war hin und wieder eingesprengt. Wacholder, Haselnuß und der Nachwuchs der Laubbäume versperren den Durchblick. Am Boden gedeihen zwischen ihnen eine Anzahl in Kiefern- und Fichtenwäldern anzutreffender Arten und Laubwaldvertreter, die hinter diesen nicht zurückstanden. *Lathyrus vernus* nahm es z. B. an Konstanz mit der Blaubeere auf.

Derartige Pflanzenvereine fügen sich schlecht in das System ein; man muß ihnen schon unter den *Formationen* eine Sonderstellung einräumen. Diese Tatsache zeigt wieder, daß die Mehrzahl der Bürger keine große Treue gegen eine Assoziation besitzt, sondern Standortbedürfnissen stärker folgt. Dafür sollen eben die *Vegetationstypen* ein Ausdruck sein. —

Wenn die Kiefer zur beherrschenden Baumart wird, haben wir es wieder mit einer den früheren gleichwertigen Assoziationsgruppe zu tun. Deren wichtigste Assoziation ist der Wacholderkiefernwald, der sich außer in Ostpreußen auch in Pommern und der Mark, sicherlich auch noch weiter im Flachland verbreitet findet. Gesund und kräftig sieht ein Bestand aus, den diese oft über-

mannshohen, dunkelgrünen Bäumchen in allen Wuchsformen und Altersstufen durchsetzen. Gar keine Ähnlichkeit herrscht auch im Unterwuchs mit den „Savannenwäldern“, die unsere Forsten vielfach darstellen. Moose sind häufig, darunter das zierliche *Hypnum crista castrensis*. Große Beete von Bärlapp-Pflanzen²⁵⁾ in der vollen Pracht ihrer Sporangienähren bedecken stellenweise den Boden; *Lycopodium clavatum*, *annotinum* und *complanatum* kommen vor. Auch *Linnaea borealis* fehlt nicht, und die schöne, dieser Assoziation holde *Pirola umbellata* macht im Verein mit dem Heidekraut die Geschlossenheit der Gesellschaft noch deutlicher. Als floristische Zierden kommen *Anemone patens* und *vernalis* hinzu.

Gerade im Kiefernwald sind menschliche Eingriffe sehr stark. So entsteht, wenn der Wacholder vernichtet wird, eine Gesellschaftsform, die von *Calluna vulgaris* weitaus beherrscht wird: im Herbst ein prächtiger Anblick. In der Johannisburger Heide sah man z. B. weit und breit nur das Farbenmeer der Heidekrautblüten, in dem alle anderen Gewächse untertauchten. —

Wo aber im Mischwald durch die Kultur den Kiefern das Übergipfeln der Weißbuchen usw. ermöglicht wird, da entsteht ein seltsames Gehölz: halbhohe Laubbäume unter hochstämmigen Kiefern. In sehr weitgehender Übereinstimmung kann man diesen Verein in Ostpreußen, Pommern und der Mark wahrnehmen.

Auch zu dichter Schluß soll oft öde, und zwar flechtenreiche Bestände hervorrufen. Bei Neidenburg gewährte ich jedoch auf den bis 200 m ü. M. ansteigenden, trocken sandigen Moränenhöhen ein *Pinetum* mit gut entwickelten Bäumen, das ebenfals einen Flechtenteppich besaß. Dort könnte wohl eine große Trockenheit der „ökologische Grenzwert“ sein²⁶⁾. An gewölbten Stellen bildete hierin die Bärentraube, *Arctostaphylos uva ursi*, mit ihren kriechenden Stämmchen große Lager.

An den Abhängen dieser Hügelrücken wuchs eine neue Gesellschaft, die man als weitere Assoziation der *Pinetum*-Gruppe wird ansprechen dürfen. Die Bodentrockenheit läßt nur eine lückenreiche Pflanzendecke aufkommen, in der *Sedum maximum*, *Peucedanum oreoselinum*, *Dianthus arenarius* und *Cytisus ratisbonensis* Kennpflanzen für den „Grenzwert“ sind. Die Lücken füllen die abgefallenen Kiefernadeln, und daher treten eine Anzahl bezeichnender Rohhumusbewohner auf: der Fichtenspargel (*Monotropa hypopitys*) und die Wintergrünarten *Pirola secunda*, *minor*, *chlorantha*; auch *umbellata* fehlt nicht ganz.

Nur eine Auswahl meiner Beobachtungen habe ich hier geboten; sie sollen nur Richtlinien für eigene weitere Arbeit auf diesem Gebiet liefern.

²⁵⁾ *Lycopodium*.

²⁶⁾ Entspricht etwa dem in der englisch-amerikanischen Literatur häufigen Ausdruck „controlling agent“.

Besprechungen.

Richardson, Lewis F., Weather Prediction by Numerical Process. Cambridge, University Press, 1922. XIII, 236 S. 23 × 30 cm. Preis 30 sh.

Das vorliegende Werk enthält den Versuch, das kommende Wetter mit Hilfe der Gleichungen der theoretischen Physik und Meteorologie vorauszuberechnen. Infolge der bekannten Unmöglichkeit, die Differentialgleichungen der Dynamik und Wärmelehre allgemein zu integrieren, hat *Richardson* sich damit begnügt, die Differentialbeziehungen auf endliche Zeitintervalle anzuwenden. Dieser Umstand beschränkt den Versuch der Vorausberechnung naturgemäß auf wenige Stunden, ist also praktisch zunächst kaum von Bedeutung, da die Berechnungen mehr Zeit erfordern, als bei einer Prognose auf so kurze Zeit zur Verfügung steht.

Wenn der Arbeit daher voraussichtlich auch keine unmittelbare praktische Bedeutung zukommt, so ist sie doch in theoretischer Beziehung interessant und wertvoll. Denn abgesehen von einem viel einfacheren Versuch in dieser Richtung, den der Referent im Jahre 1906 ausgeführt hat (vgl. Meteorol. Zeitschrift, Februarheft 1908), ist dies der erste Versuch zu einer exakt analytischen Lösung des Hauptproblems der Meteorologie.

Dem Referenten ist es nicht wahrscheinlich, daß man jemals auf dem angegebenen Wege einen wesentlichen Fortschritt in der Wettervorhersage erzielen wird. Hierzu sind die Vorgänge im Luftmeer zu kompliziert und von zu vielen Details belastet. Die theoretische Physik hat sich an Vorgängen in kleinen Dimensionen herangebildet, und es ist zu erwarten, daß für die Erscheinungen im großen allmählich andere theoretische Grundlagen gefunden werden müssen, die all die unendlichen Details ausschließen. Trotzdem ist die Arbeit von *Richardson* gewiß nicht vergebens geleistet worden. Es wird jeder einzelne vom Autor behandelte Einfluß auf das Wetter an der Hand von dessen theoretischen Überlegungen für sich studiert werden können, was zweifellos noch nötig ist, wenn diese verschiedenen Vorgänge näher erfaßt und in ihrer Bedeutung für das kommende Wetter gegeneinander abgeschätzt werden sollen.

Richardson konnte seine Theorie nur an einem Beispiel prüfen, und diese einzelne Prognose — auf bloß 6 Stunden — ist nicht zufriedenstellend ausgefallen. Dieser Fehlschlag nimmt nicht Wunder; wenn die theoretischen Grundlagen auch vollständig durchgearbeitet wären, so würden uns heutzutage doch noch die Beobachtungen fehlen, die als bekannter Anfangszustand in die Gleichungen einzuführen wären. Selbst für den Raum von Mittel- und Westeuropa, der gegenüber der ganzen Erdoberfläche recht beschränkt ist, sind die Beobachtungen, namentlich jene aus der Höhe, viel zu spärlich, um wirklich sichere Grundlagen für die Berechnung der Veränderungen zu liefern. Stand doch in dem möglichst günstig gewählten Beispiel vom 20. Mai 1910 nur eine kleine Zahl von Stationen mit Beobachtungen aus der Stratosphäre, dem oberen Teil der Atmosphäre, zur Verfügung. Durch die Bildung von horizontalen Gradientenwerten für die meteorologischen Elemente auf endliche Entfernungen verkleinert sich bei jedem Schritt in der Zeitintegration der besetzte Flächenraum, so daß sich das geographische Gebiet der Voraussage bei der angewandten Methode um so mehr einschränkt, auf je längere Zeit die Vorausberechnung ausgedehnt wird. Eine Ausnahme hiervon käme nur in dem Fall zustande, daß der Anfangszustand auf der geschlossenen Erdkugel gegeben wäre.

Nach einer kurzen Übersicht wird im 2. Kapitel ein einfaches Beispiel besprochen und die Frage der

Fehler von endlichen Differenzen in Differentialgleichungen diskutiert. Im nächsten Kapitel wird die Atmosphäre nach solchen endlichen Differenzen geteilt, um diese Einteilung in den späteren analytischen Ausdrücken zu verwenden. Die Atmosphäre wird ihrer Dicke nach in 5 Schichten zerlegt, durch Flächen in der Höhe von 2,0, 4,2, 7,2 und 11,8 km. Die Erdoberfläche (Europa) wird geteilt durch Breitenkreise, die 200 km, durch Längenkreise, die in 63° Breite etwa 142 km voneinander abstehen. Es kommt dann auf rund 30 000 km² je ein Wert der meteorologischen Elemente. Das gewählte Zeitintervall beträgt, wie schon erwähnt, 6 Stunden.

4. Kapitel. An Veränderlichen werden berücksichtigt: die Luftbewegung, die Dichte, der Wassergehalt, die Temperatur und der Druck der Luft, alle als Funktionen von Ort und Zeit. An analytischen Differentialgleichungen stehen zur Verfügung: die Bewegungsgleichungen (mit Einschluß der inneren Reibung, Turbulenz), die Kontinuitätsgleichung der Massenbewegung, eine analoge für den Wassergehalt, eine thermodynamische Gleichung für die Temperaturänderung (mit Einschluß der Strahlung) und die Gasgleichung.

Es ist hier natürlich ganz ausgeschlossen, auf die näheren Beziehungen einzugehen; es sei nur einiges wenige hervorgehoben; so die Abschätzung der einzelnen Glieder in den Gleichungen, was ihre Größe anlangt, eine, soviel dem Referenten bekannt ist, neue Behandlung der Kontinuität der Wassermassen nach Art jener der Luftmassen, die schichtenweise Berechnung des Wassergehaltes, die Dynamik der Bewegungen, wo an Stelle der Geschwindigkeit meist das Moment (Geschwindigkeit mal Dichte) benützt wird. Es folgt eine Behandlung der Energie, der Entropie bei den verschiedenen Kondensationsstadien (potentielle Temperatur), des Wärmetransportes, der Strahlungsverhältnisse von Luft, Erde und Sonne, der Turbulenz in ihrem Einfluß auf Wärmetransport (Austausch), der Oberflächenreibung, der Verdunstung, ferner ein merkwürdiger Abschnitt über die „Heterogenität“ der meteorologischen Elemente, womit die fortwährende Veränderlichkeit (Pulsationen) in kleinem Maßstab gemeint ist, und die Vereinfachung der Gleichungen, um solche kleinen Erscheinungen aus ihnen auszuschließen. Schließlich enthält das vierte Kapitel noch eine Behandlung der Erdoberfläche, des festen Bodens wie des Meeres, ja selbst des Verhaltens des Wassers im festen Boden, um den Kreislauf des Wassers zu verfolgen; dazu noch die Rolle der Vegetation für die Atmosphäre. Man sieht, es wäre hier ein Lehrbuch der theoretischen Meteorologie geschaffen worden, wenn nicht alles auf die Frage der Prognose zugeschnitten wäre.

Das 5. Kapitel ist der wichtigen Frage nach der Vertikalbewegung der Luft gewidmet, die ja nicht direkt beobachtet wird. Für sie wird eine verwickelte Gleichung abgeleitet, die aus der Kontinuität der Massenbewegung hervorgeht, und an einfachen Beispielen erläutert.

Im 6. Kapitel wird die Stratosphäre gesondert behandelt, da diese sich bis etwa 40 km erstreckt, also viel dicker ist als die anderen Schichten. Hier werden Integrationen durchgeführt, so weit dies möglich ist.

Das 7. Kapitel enthält die Vorarbeiten zur Anwendung der gefundenen Gleichungen, die Festsetzung der Beobachtungspunkte und -zeiten für die Bildung der Differenzenquotienten, das 8. die Arbeitseinteilung zur Auswertung der Gleichungen und verschiedene Nachträge zur Theorie.

Im 9. Kapitel wird das schon oben erwähnte Bei-

spiel berechnet. Es sind Tabellen für die verschiedenen physikalischen Vorgänge angelegt, aus denen die berechneten Werte zusammengestellt werden.

Nach einem kurzen 10. Kapitel enthält das 11. u. a. ein interessantes Ergebnis über die zu einer derartigen Voraussage nötige Genauigkeit der Beobachtungen. Der Verfasser verlangt die Windstärken auf Zehntel m/sec genau beobachtet. Weiter gibt er einen phantastischen Plan, wie solche Voraussagen in der Praxis durchgeführt werden müßten: „Man stelle sich eine große Halle vor, wie ein Theater . . . Die Wände sind gemalt, so daß sie eine Erdkarte darstellen . . . Eine Myriade von Rechnern arbeitet über das Wetter an jenem Orte, wo jeder sitzt, aber jeder Rechner befaßt sich nur mit einer Gleichung . . . In der Mitte . . . auf einem hohen Sockel sitzt der Leiter des ganzen Theaters . . .“ usw.

Das letzte Kapitel bringt u. a. eine Liste der gebrauchten Symbole. Leider enthalten die analytischen Darstellungen Zeichen von ganz ungewohnter Form; außer griechischen findet man hebräische (?) Buchstaben, aber auch Zeichen eigener Erfindung, für die es keine Namen gibt, was die Lektüre äußerst erschwert. Daß die Bezeichnungen nicht nur in englischer Sprache, sondern auch in Ido erklärt sind, sei der Kuriosität halber hinzugefügt.

Die vorliegende Übersicht kann das Buch in keiner Weise ersetzen. Es wird nur allmählich gelingen, die neuen Gedanken aus dem Werk herauszuschälen, da die Lektüre nicht nur schwierig ist, sondern das Buch auch zu viel heterogenes Material enthält, um zu befriedigen. Der Verfasser hätte nach Ansicht des Referenten der Meteorologie einen besseren Dienst geleistet, wenn er seine sehr gründlichen Studien der Einzelercheinungen unabhängig nebeneinander gestellt hätte. Ein sehr wertvolles theoretisches Werk wäre daraus hervorgegangen, während es wenige Leser geben wird, die das Buch in seiner jetzigen Form durchstudieren werden. Dazu trägt es zu sehr den Stempel der persönlichen Absicht; wer von vornherein überzeugt ist — und das wird bei der Mehrzahl der Meteorologen der Fall sein —, daß der von *Richardson* eingeschlagene Weg zur Wettersvorhersage wenn nicht verfehlt, so doch gewiß sehr verfrüht ist, der wird die Geduld zum Studium des Werkes kaum aufbringen.

Es wäre daher sehr zu empfehlen, daß der Verfasser entweder das Neue in seinen Berechnungen in einzelnen Schriften allgemein bekannt macht, oder — noch besser — eine theoretische Meteorologie herausgibt, die von der Absicht einer unmittelbaren Anwendung auf die Prognose frei ist.

F. M. Ewner, Wien.

Freundlich, Herbert, Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete.

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1922. XV, 1181 S., 157 Figuren im Text und auf Tafeln und 192 Tabellen im Text. 15 × 23 cm.

Die erste Auflage von *Freundlich's* Kapillarchemie erschien vor vierzehn Jahren. Es hatte sich damals das Bedürfnis nach systematischer Ordnung der älteren und der im Anschluß an die Ausgestaltung des Ultramikroskops neu hinzugekommenen Tatsachen so verdichtet, daß es in demselben Jahre, 1909, gleich in drei größeren Werken sozusagen zur Explosion gelangte; neben *Freundlich's* Kapillarchemie erschien der Grundriß der Kolloidchemie von *Wolfgang Ostwald* und die Methoden zur Darstellung kolloider Lösungen von *The Svedberg*. Ihnen gesellte sich kurz darauf das Lehrbuch der Kolloidchemie von *Zsigmondy*, der doch noch

im Jahre 1905 in seiner Schrift „Zur Erkenntnis der Kolloide“ geäußert hatte, „daß wir bei der Erforschung der Kolloide vor einer großen, umfangreichen Wissenschaft stehen, zu deren Aufbau bis jetzt kaum die ersten Anfänge vorliegen“.

Es wäre eine reizvolle Aufgabe, die Werke, insbesondere der drei deutschen Forscher, unter dem Gesichtspunkte zu vergleichen, wie sich da dasselbe Stück Welt, gesehen durch ein anderes Temperament, so ganz anders darstellt. *Wilhelm Ostwald* würde hier einen hübschen Beleg für die Brauchbarkeit seines Einteilungsprinzips finden, wenn er den vorsichtig abwägenden „Klassiker“ *Zsigmondy* den „Romantikern“ gegenüberstellen würde, dem mit suggestiver Begeisterung vorstürmenden *Wolfgang Ostwald* und dem die ganze sicht- und unsichtbare Welt in das Bereich seiner Betrachtung zwingenden *Freundlich*.

Freundlich's Werk liegt jetzt in zweiter, mit bewundernswerter Energie nahezu völlig neugestalteter und auf den doppelten Umfang der früheren gebrachten Auflage vor. Ihm ist die Kolloidchemie ein Teil eines größeren Gebietes, das er mit dem von ihm selbst als nicht ganz glücklich empfundenen Namen Kapillarchemie bezeichnet. Gemeint ist etwa „Grenzflächenchemie“. Denn bei den kolloiddispersen Systemen ist es die außerordentliche Größe der Grenzfläche zwischen zwei Phasen, welche den in die Erscheinung tretenden physikalischen und chemischen Vorgängen ihren besonderen Charakter verleiht. Der Verfasser erblickt somit einen wesentlichen Teil seiner Aufgabe darin, in einer grundlegenden Erörterung die Erscheinungen an größeren, einheitlichen, wenig gekrümmten Grenzflächen zu behandeln. Diese Erörterung, bei deren Grenzabsteckung Meisterschaft nicht gerade in der Beschränkung zu betätigen versucht wird, nimmt mehr als die Hälfte des Werkes, in der neuen Auflage etwa 500 Seiten, ein. Behandelt werden nacheinander die Grenzflächen flüssig-gasförmig, flüssig-flüssig, fest-gasförmig und fest-flüssig. Sodann die kapillarelektrischen Erscheinungen und anschließend die Ergebnisse von Theorie und Experiment über die Dicke und den Feinbau der Oberflächenschicht.

Wenn der Verfasser bis dahin die ungeheure Fülle des neu gewonnenen Materials in ein Fachwerk einfügen konnte, das dem der ersten Auflage bis auf die erheblich vergrößerten Dimensionen entspricht, sieht er sich im weiteren veranlaßt, in einem neu angefügten Teil die Vorgänge bei der Entstehung neuer Phasen, insbesondere die Kristallisationsgeschwindigkeit und ihre Beeinflussung zu behandeln. Endlich wird die *Brownsche* Molekularbewegung — entsprechend den neuen, bedeutungsvollen Erkenntnissen, die sich hier haben gewinnen lassen — als besonderer Abschnitt an den Schluß des grundlegenden Teils gesetzt.

In der eigentlichen Kolloidchemie werden entgegen der Anordnung in der früheren Auflage die kolloiden Lösungen entsprechend ihrer Bedeutung an die erste Stelle gerückt und nacheinander die Sole und die Gele behandelt. An die Stelle der Einteilung der Sole in Suspensionskolloide und Emulsionskolloide, die auf *Wolfgang Ostwald* zurückgeht, gegen die der Verfasser aber Bedenken vorbringt, ist jetzt die in lyophile und lyophile Sole getreten, bzw., da es sich meist um wässrige Lösungen handelt, in hydrophobe und hydrophile. Aber auch diese Einteilung, deren Prinzip sich schon nicht recht scharf fassen läßt, entspricht nicht einer natürlichen Differenzierung. Und da auch *Zsigmondys* Unterscheidung in reversible und irreversible Sole nicht den Anspruch auf allgemeine Durchführbarkeit

erhebt, so bleibt die Frage nach einem die Tatsachen einwandfrei gliedernden Einteilungsprinzip offen. Dem Referenten will scheinen, daß die elektrischen Eigenschaften bei genügend erweiterter Kenntnis auch der nichtwässrigeren Lösungen ein solches Prinzip liefern könnten. *Freundlich*, der darauf hinweist, schlägt dafür die Namen elektrokratische und nicht-elektrokratische Sole vor. Immerhin erweist sich die Einteilung in hydrophobe und hydrophile Sole als zweckmäßig für eine übersichtliche Darstellung des Tatsachenmaterials. Auch am Eingange des folgenden Abschnitts, über die Gele, zeigt sich, daß die Definitionen der Kolloidchemie öfter etwas von dem scharf umrissener Gestaltung abholden Charakter der zu beschreibenden Gebilde haben. Man stößt nach *Freundlich* auf erhebliche Schwierigkeiten, wenn man ein Gel eindeutig kennzeichnen will. Sie werden als mehrphasige Gebilde aufgefaßt, und zwar wie bei den Solen mit der Flüssigkeit als Dispersionsmittel, dessen Menge aber eben nur ausreicht, um mit feinen Häuten die Mizellen voneinander zu trennen.

An die kolloiden Lösungen schließen sich die Nebel und Rauche, sodann die Schäume, endlich die dispersen Gebilde mit festem Dispersionsmittel, wie Rubingläser, gefärbte Salze usw.

Freundlich's Werk ist das Ergebnis einer wahrhaft imponierenden Hingebung an den Gegenstand seiner Darstellung. Eine ungeheure Literatur aus den verschiedensten Forschungsgebieten ist herangezogen und zu zwanglos erscheinender Form assimiliert worden. Es wäre leicht, eine Fülle von Beispielen aus den anorganischen und organischen Naturwissenschaften und der Technik herauszugreifen, um die Vielseitigkeit des Angezogenen zu zeigen; der Versuch des Referenten, ein Gebiet zu finden, dem die Kolloidchemie nach *Freundlich* nichts zu bieten hätte, mußte als vergeblich aufgegeben werden.

Dabei aber sei betont, daß das Gewicht des Tatsachenmaterials die Form des Werkes nicht verunstaltet hat. Wer es als Nachschlagbuch in die Hand nimmt, dem wird es zum Lesebuch — denn wo man's packt, da ist es interessant. Und wenn der Referent besonders fesselnde Kapitel hervorheben wollte, etwa die Gegenüberstellung der thermodynamischen und der molekularkinetischen Auffassung bei der Theorie der Adsorption, die Erörterung der Adsorptionskatalyse oder das ganze Kapitel über die kapillarelektrischen Erscheinungen, so würde ein in anderer Richtung Interessierter andere Kapitel als besonders gelungen bezeichnen. Nicht verabsäumt werden soll die Erwähnung der Offenheit, mit der der Verfasser Behauptungen aus der ersten Auflage, wenn sie ihm nicht mehr berechtigt erscheinen, zurücknimmt, so, wenn er bemerkt, daß die Vereinigung von Strahlen, Tropfen und Blasen unter dem Einfluß elektrischer Kräfte nicht die früher von ihm angenommene Bedeutung für die Koagulation der Kolloide besitzt. Oder auch die Objektivität, mit der in Fällen, wo zwischen zwei Theorien zur Zeit der Abfassung des Buches eine Entscheidung noch nicht möglich erschien, beide vorgetragen werden, wie gelegentlich der Frage, ob bei der Adsorption von Gasen an festen Stoffen die Adsorptionsschicht aus einer (*Langmuir*) oder aus mehreren (*Polanyi*) Molekellagen besteht.

In einer Sammlung von Dokumenten, die zeigen sollte, wie in dieser harten Zeit in Deutschland wissenschaftlich gearbeitet wird, darf *Freundlich*'s Kapillarchemie einen ehrenvollen Platz beanspruchen.

Alfred Coehn, Göttingen.