© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Mitteilungen.

32. Hans Molisch: Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. Nr. 6.: Über den Nachweis von Kalk mit Kalilauge oder einem Gemisch von Kalilauge und kohlensaurem Kali.

(Mit Tafel IX.)

(Eingegangen am 29. Mai 1916.)

Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Spikula von Kalkschwämmen fand BÜTSCHLI[1]), daß bei Behandlung der Kalknadeln mit konzentrierter Kalilauge (35 pCt.) hexagonale Täfelchen in Menge auftraten und daß pulverisierter Kalkspat unter denselben Verhältnissen diese Täfelchen ebenfalls lieferte. Er machte auch die Beobachtung, daß sie vom Wasser in kurzer Zeit unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk in Form von Globuliten oder Rhomboëdern zersetzt werden.

Nach BÜTSCHLIs genauen Untersuchungen handelt es sich bei den sechseckigen Täfelchen um ein Doppelsalz von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kali ($2\,CaCO_3 + 3\,K_2CO_3$) + $6\,H_2O$.

BIEDERMANN[2]), der fast gleichzeitig und unabhängig von BÜTSCHLI dieselben Täfelchen nach Behandlung junger Schalen von Helix pomatia mit Kalilauge gesehen hatte, konnte gegenüber den Einwendungen von MAAS[3]) und WEINSCHENK[4]) die Auseinandersetzungen und Beobachtungen BÜTSCHLIs, betreffend die Einwirkung von Laugen auf die Nadeln der Kalkschwämme, in allen Punkten bestätigen.

1) BÜTSCHLI, O., Untersuchungen über Strukturen. Leipzig 1898, p. 110—113 u. 124—125.

Derselbe: Über die Einwirkung von konzentrierter Kalilauge und konz. Lösung von kohlensaurem Kali auf kohlensauren Kalk, sowie über zwei dabei entstehende Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk. Verhandl. d. naturhist.-mediz. Vereins z. Heidelberg. N. Folge, 8. Bd., 1904 bis 1908, p. 277 etc.

2) BIEDERMANN, W., Physiologie der Stütz- und Skelettsubstanzen. Handbuch der vergl. Physiologie. III. Bd., 1. Hälfte, I. Teil, Jena 1914, p. 550. Hier auch die weitere einschlägige Literatur.

3) MAAS, O., Über den Aufbau des Kalkskelettes der Spongien in normalem und in $CaCO_3$-freiem Seewasser. Verhandl. d. deutsch. zool. Ges 1904, p. 196.

4) WEINSCHENK, E., Über die Skeletteile der Kalkschwämme. Zbl. f. Mineralogie, Geol. u. Paläontol., 1905, p. 581.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

MAAS hielt die sechseckigen Täfelchen irrtümlicherweise für Kristalle von kohlensaurem Kali.

Nach BÜTSCHLI ist die gewöhnliche Kristallform des Doppelsalzes, um das es sich hier handelt, ein sehr flaches, regelmäßiges, hexagonales Täfelchen. (Abb. 1a.) Die Flächenwinkel betragen annähernd 120°. Seltener gehen die Täfelchen, wenn sie dicker werden, in niedere Säulchen über. Der Winkel zwischen der Basis und den Säulenflächen beträgt 90°. Säulen und von der Seite gesehene Täfelchen löschen zwischen gekreuzten Nikols in den beiden Stellungen parallel den Polarisationsebenen aus und erweisen sich als stark doppelbrechend; einigermaßen größere zeigen schon Farben ohne Gipsplättchen. Die Plättchen sind optisch negativ. Gut ausgebildete, größere Täfelchen geben das Achsenkreuz einachsiger, negativer Kristalle.

Charakteristisch ist der Übergang der Täfelchen in vollständig kreisrunde Scheiben. (Abb. 1b.)

Auf einer oder den beiden Flächen der Täfelchen oder Scheibchen können ein oder mehrere Täfelchen oder Scheibchen schief aufwachsen und, indem sich diese um die Hauptachse des Täfelchens oder der Scheibe gruppieren, entstehen höchst zierliche, das Auge des Beobachters fesselnde Gebilde, die gefüllten Blumen gleichen. (Abb. 1c.)

Gelegentlich können auch zwei horizontal aufeinanderliegende Hexagone in um 30° verdrehter Stellung miteinander verwachsen, oder aufgewachsene kleinere Plättchen erheben sich etwas mit ihren Rändern und greifen mit diesen spiralig ineinander. (Abb. 1d.) Analoges kommt auch bei Scheibchen vor. Häufig „trifft man auch Tafeln oder Scheiben, auf denen eine zweite senkrecht in einem Durchmesser aufgewachsen ist; hieran schließen sich solche, bei welchen mehrere bis zahlreiche Tafeln oder Scheiben, strahlig um die Hauptachse gruppiert, senkrecht aufgewachsen sind[1]." (Abb. 1e.)

BÜTSCHLI erhielt durch Behandlung des kohlensauren Kalkes mit Kalilauge noch ein zweites Doppelsalz, das in spitzen Rhomboëdern kristallisiert und gestaltlich von dem eben beschriebenen Doppelsalz ganz abweicht. Da das zweite Doppelsalz aber bei entsprechenden Reaktionen in der Pflanze nicht auftrat, so gehe ich nicht näher darauf ein.

Die mitgeteilten Untersuchungen BÜTSCHLIs haben bisher die Aufmerksamkeit der Botaniker nicht nur nicht erregt, sondern

1) BÜTSCHLI, O., Über die Einwirkung von konz. Kalilauge etc. l. c. p. 291—294.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

sind ihnen höchst wahrscheinlich ganz entgangen; ich gestehe, daß ich bei der Abfassung meiner „Mikrochemie der Pflanze“ leider nichts davon gewußt habe und daß ich erst, als ich einige analoge Beobachtungen an der Pflanze machte wie BÜTSCHLI und BIEDERMANN an Tieren, darauf gekommen bin.

Bei meinen einschlägigen Untersuchungen gelangte ich zu der Überzeugung, daß der Nachweis des Kalkes mit Kalilauge, besonders wenn diese gemischt mit kohlensaurem Kali verwendet wird, in der botanischen Mikrochemie ausgezeichnete Dienste zu leisten vermag.

Ich will zunächst einen bestimmten Fall herausgreifen und den Sachverhalt bei *Impatiens Sultani* schildern.

Bringt man einen Querschnitt durch den Stengel in einen Tropfen halbgesättigter, also sehr konzentrierter Kalilauge so tritt schon nach wenigen Minuten in vielen Zellen, die gelöste Kalkverbindungen enthalten, ein feinkörniger Niederschlag auf, der nach einer bis mehreren Stunden in deutliche Kristalle, hauptsächlich in sechseckige Täfelchen übergeht[1]). In einer einzigen Zelle können einige wenige bis hundert und mehr solcher Kristalle auftreten. Wenn sie im Profil betrachtet werden, sehen sie wie Strichelchen aus. Läßt man das Präparat einen Tag, am besten ohne Deckglas liegen, so vergrößern sich die sechseckigen Täfelchen oft ganz ansehnlich und nebenbei können in großer Zahl alle jene Formen entstehen, wie sie oben auf Grund der BÜTSCHLIschen Angaben geschildert worden sind und wie ich sie in der Abb. 1 und Abb. 3 zusammengestellt habe.

Die Kristalle entstehen viel reichlicher, wenn man den Versuchstropfen nicht mit einem Deckglas bedeckt, sondern offen liegen läßt. Zuerst entstehen fast ausschließlich die höchst charakteristischen sechseckigen Täfelchen und erst bei längerem Liegen pflegen die anderen Kristallformen und Kristallaggregate aufzutreten.

Die Reaktion ist sehr empfindlich. Ein minimales Wassertröpfchen der Wiener Hochquell-Wasserleitung gibt sehr deutlich die Reaktion. In einer einzigen Zelle (Brennhaar von *Urtica urens*) können oft hundert und mehr der erwähnten Sechsecke des Doppelsalzes Kalk-Kali-Karbonat entstehen. Daher darf es nicht wundernehmen, wenn die Kalkprobe mit den verschiedensten Pflanzen aus dem Bereiche der Phanerogamen und Kryptogamen gelingt. Allerdings mit sehr verschiedener Intensität,

1) Solche Täfelchen enthält man auch mit Natronlauge.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

die über die beiläufige Menge des Kalkes in den verschiedenen Gewächsen und Geweben Schlüsse zu ziehen erlaubt. — Die besten Resultate erzielte ich mit wässeriger, konzentrierter Kaliumhydroxydlösung, z. B. mit einer halbgesättigten, d. i. also einer hundertprozentigen[1]).

Es ist eine oft beobachtete Erscheinung, daß sich auf dem Boden der Glasflaschen, in denen konz. Kalilauge aufbewahrt wird, ein weißer Bodensatz bildet, der sich aus den sechseckigen Täfelchen des Kalikalkkarbonates zusammensetzt. Ja, wenn man einen Tropfen reiner Kalilauge auf dem Objektträger verdunsten läßt, so können sich, wie BÜTSCHLI[2]) gesehen hat, einige wenige Täfelchen des genannten Salzes bilden. In beiden Fällen sind es Spuren des Kalkes aus der Wand der Glasflaschen, die Veranlassung zu dieser Reaktion geben. Es wird sich daher mit Rücksicht auf die große Empfindlichkeit der Probe empfehlen, keine alte, sondern möglichst frisch bereitete Kalilauge zu verwenden. Die Störung aber, die Kalkverunreinigungen der Kalilauge hervorrufen, werden durch den Umstand, daß der Kalk des Gewebes ziemlich lokal angezeigt wird, auf ein Minimum beschränkt, denn die Kalkreaktion tritt recht lokalisiert auf und das ist einer ihrer großen Vorteile.

BÜTSCHLI hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Kriställchen des Doppelsalzes durch Wasser eine Umsetzung in kohlensauren Kalk erfahren[3]). Diese Tatsache ist sehr wichtig, weil sie zur Diagnose des Kalikalkkarbonates herangezogen werden kann. Es ist nämlich zu beachten, daß bei dem teilweisen Verdunsten des Kalilaugetropfens sich nicht bloß die Kristalle des erwähnten Doppelsalzes, sondern auch die des Kalikarbonates abscheiden können, die durch die Luftkohlensäure mit der Kalilauge eventuell entstehen.

Die Kristalle des kohlensauren Kali unterscheiden sich aber auffallend von denen des Kalikalkdoppelsalzes und lösen sich leicht, während die Kristalle des Kalikalkkarbonates durch das Wasser die schon erwähnte Umsetzung in kohlensauren Kalk erleiden, der sich nach meinen Erfahrungen entweder an Ort und Stelle oder gewöhnlich in der Nachbarschaft des ursprünglichen Kristalles in Gestalt von kleinen Globuliten oder undeutlichen Rhomboëdern absetzt.

BIEDERMANN hat seinerzeit beobachtet, daß auch Dikalzium-

---

1) In 100 Teilen Wasser lösen sich 200 Teile Kaliumhydroxyd. S. W. BEHRENS, Tabellen z. Gebrauch b. mikroch. Arbeiten, 4. Aufl. 1908, p. 27.

2) BÜTSCHLI, O., l. c. p. 285.

3) BÜTSCHLI, O., l. c. p. 278.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

phosphat mit konz. Kalilauge hexagonale Täfelchen gibt und BÜTSCHLI[1]) hat diese Beobachtung bestätigt. Es geht also daraus hervor, daß nicht bloß kohlensaurer Kalk, sondern auch andere Kalksalze solche Täfelchen geben. Ich kann hinzufügen, daß auch schwefelsaurer, salpetersaurer und phosphorsaurer Kalk, ferner oxalsaurer, äpfelsaurer, essigsaurer, buttersaurer und weinsaurer Kalk mit Kalilauge hexagonale Plättchen liefern, daß also diese Reaktion mit den verschiedensten Kalksalzen gelingt — ein Umstand der für die mikrochemische Untersuchung des Vorkommens von Kalk von Bedeutung ist. Daß die hierbei erhaltenen Kristalle den sechseckigen Täfelchen, die man mit kohlensaurem Kalk erhält, gestaltlich gleichen, ist sicher; ob aber auch die chemische Zusammensetzung die gleiche ist, d. h. ob es sich auch hier um das Kalikalkdoppelsalz von der Formel $(2\ CaCO_3 + 3\ K_2CO_3) + 6\ H_2O$ handelt, kann nur die Analyse ergeben. Unter der Voraussetzung, daß diese die gleiche Zusammensetzung ergeben würde, müßte man annehmen, daß die Kohlensäure, die die Kalilauge aus der Luft absorbiert, die Bildung des Doppelsalz-Karbonates ermöglicht.

Wenn dieser Gedanke richtig wäre, so müßte ein Gemisch von konz. Kalilauge und konz. kohlensaurem Kali die Umwandlung verschiedener Kalksalze z. B. des oxalsauren Kalkes in das Doppelsalz rascher bewerkstelligen und sich wegen der Zuführung eines Karbonates überhaupt für den Kalknachweis besser eignen als Kalilauge allein. Das ist nun in der Tat der Fall.

Ich verwende mit Vorteil ein Gemisch von halbgesättigter Kalilauge und einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Kali im Verhältnis von 1 Vol : 1 Vol.

Behandelt man einen Schnitt durch den Stengel von *Impatiens Sultani* mit Kalilauge allein und einen zweiten derselben Art mit dem eben erwähnten Gemisch, so treten die charakteristischen Sechseckplättchen nebst den anderen in Abb. 1 abgebildeten Kristallen im letzteren Falle viel rascher und sicherer auf als im ersteren. Das Gemisch von Kalilauge und kohlensaurem Kali leistet, verglichen mit der Kalilauge allein, um soviel bessere Dienste beim Kalknachweis, daß ich fast nur mehr mit dem Gemisch arbeite. Interessant ist das Verhalten der Raphiden und anderer Kristallformen des oxalsauren Kalkes in der Pflanze bei Behandlung mit konz. Kalilauge. Die Raphidenbündel von *Impatiens Sultani* werden nach Behandlung mit konz. Kalilauge alsbald

1) BÜTSCHLI, O., l. c. p. 290.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

ganz in sechseckige Plättchen umgeformt: zunächst läßt jede Raphide eine Granulierung erkennen (Abb. 4) und die einzelnen Körnchen gehen nach und nach in sechseckige Täfelchen über. (Abb. 5.)

Die tetragonalen Pyramiden des Kalkoxalates im Blatt- oder Stengelparenchym von *Begonia manicata* zeigen dasselbe. Schon wenige Minuten nach der Kalilauge-Einwirkung tritt eine mit schwacher Braunfärbung verbundene Trübung des Kristalles ein. Bei dieser kann es entweder verbleiben oder der Kristall zerfällt zunächst noch unter Beibehaltung seiner ursprünglichen Form in plättchen- oder strichförmige Kristalle, die in der Folge auch zu sechseckigen Plättchen auswachsen können.

Die geschilderten Umwandlungen der Kalkoxalatkristalle erfolgen alle viel rascher und schöner, wenn man anstatt der Kalilauge die erwähnte Mischung von Kalilauge und Kaliumkarbonat verwendet. Die Raphiden von *Tradescantia* lösen sich und in ihrer Umgebung erscheint das Doppelsalz. Die Pyramiden von *Begonia* zerfallen in kurzer Zeit in ein Haufwerk von Kristallen des Doppelsalzes.

Ein sehr geeignetes Objekt für die Verfolgung der allmählichen Umwandlung des oxalsauren Kalkes sind die großen spindförmigen, prismatischen Kristalle aus der *Quillaja*-Rinde. Die Abb. 6 veranschaulicht den Übergang des Kalkoxalatkristalls in die Kristalle der Doppelverbindung.

Zusammenfassung.

1. Wenn man Gewebeschnitte der Pflanze, welche gelöste oder ungelöste Kalkverbindungen enthalten, mit einem Tropfen halbgesättigter, d. i. 100 proz. wässeriger Kalilauge behandelt, so treten nach einiger Zeit sehr charakteristische, hexagonale Plättchen oder Scheiben auf, die später in gefüllten Blüten sehr ähnliche Kristallaggregate übergehen können. Diese Kristalle bestehen aus einem Doppelsalz von der Zusammensetzung $(2\,CaCO_3 + 3\,K_2CO_3) + 6\,H_2O$.

Noch rascher und sicherer erhält man diese Kristalle, wofern man anstatt der angeführten Kalilauge ein Gemisch von dieser halbgesättigten Lösung mit einer gesättigten von kohlensaurem Kali verwendet.

2. Diese Reaktion tritt nicht nur mit kohlensaurem Kalk, sondern auch mit verschiedenen anderen, in der Pflanze vorkommenden Kalksalzen ein: mit schwefelsaurem, salpetersäurem, phos-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

phorsaurem, oxalsaurem, äpfelsaurem, weinsaurem, essigsaurem und buttersaurem Kalk.

3. Die Reaktion ist sehr empfindlich und kann ebenso wie der in der Nummer 5 dieser mikrochemischen Beiträge behandelte Kalknachweis mit Soda für botanisch-mikrochemische Zwecke warm empfohlen werden.

Erklärung der Tafel IX.

Abb. 1. Kristalle des Kali-Kalk-Doppelsalzes ($2\ CaCO_3 + 3\ K_2CO_3 + 6\ H_2O$, wie man sie erhält, wenn man ein kalkführendes Gewebe mit Kalilauge oder mit einem Gemisch von Kalilauge und kohlensaurem Kali behandelt. Vgl. d. Text. Vergr. 350.

Abb. 2. *Impatiens Sultani.* Stengelparenchymzelle, kurze Zeit nach Behandlung mit Kalilauge. Im kontrahierten Zellinhalt entstehen sechseckige Plättchen des erwähnten Doppelsalzes. Vergr. 350.

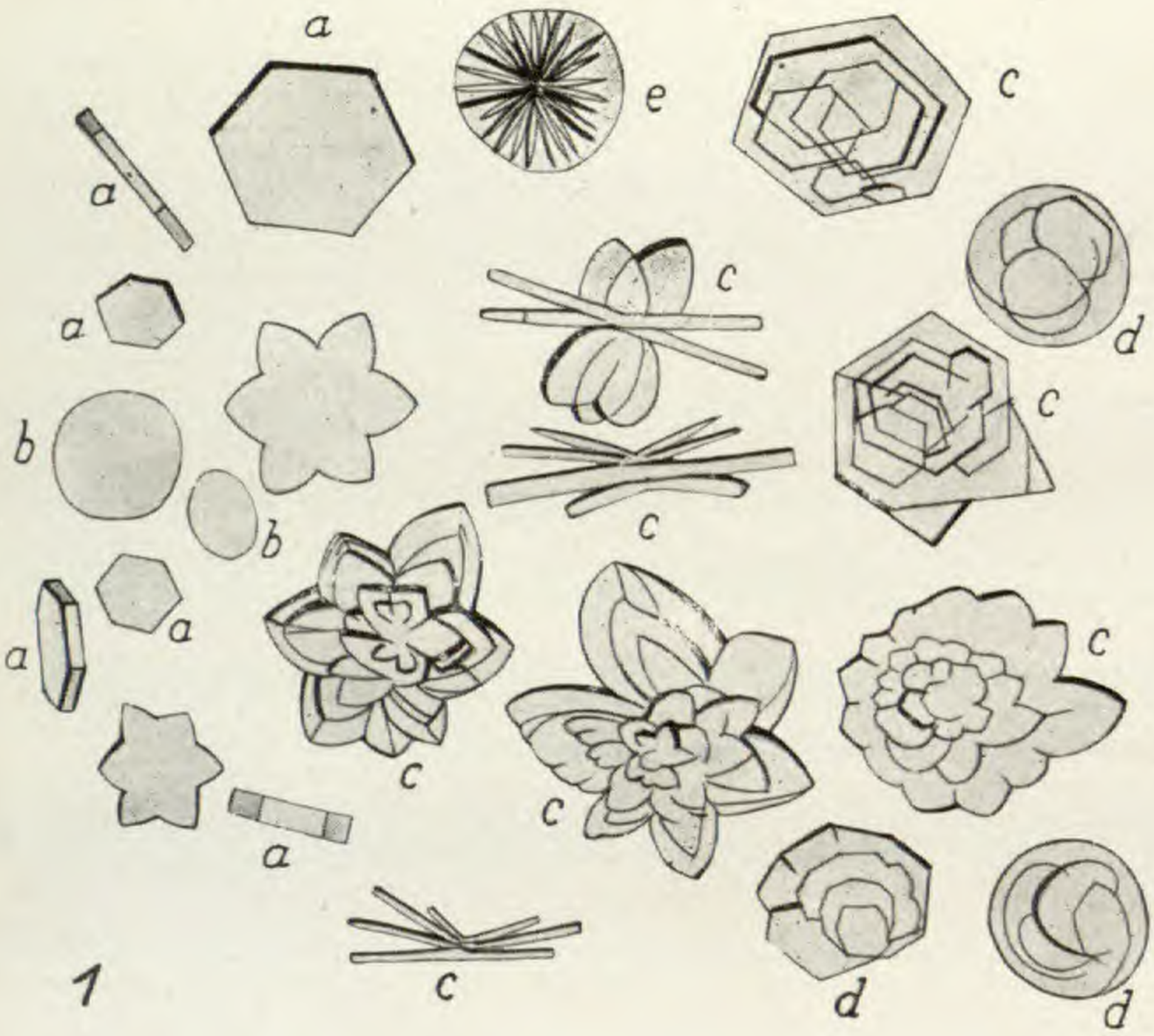
Abb. 3. Dasselbe nach längerer Einwirkung der Kalilauge. Die sechseckigen Plättchen kombinieren sich zu Sternen und blütenähnlichen Formen. Vergr. 350.

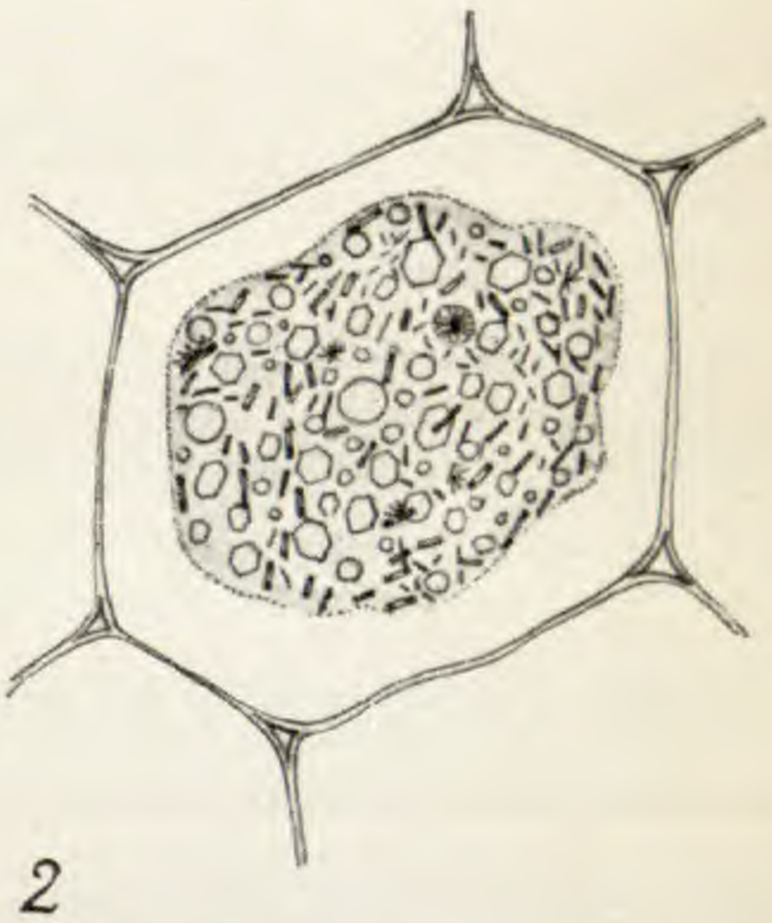
Abb. 4. *Impatiens Sultani.* A ein Raphidenbündel von Kalkoxalat in einer Parenchymzelle kurze Zeit nach Behandlung mit KOH. Die Raphiden erscheinen granuliert. Vergr. 300.

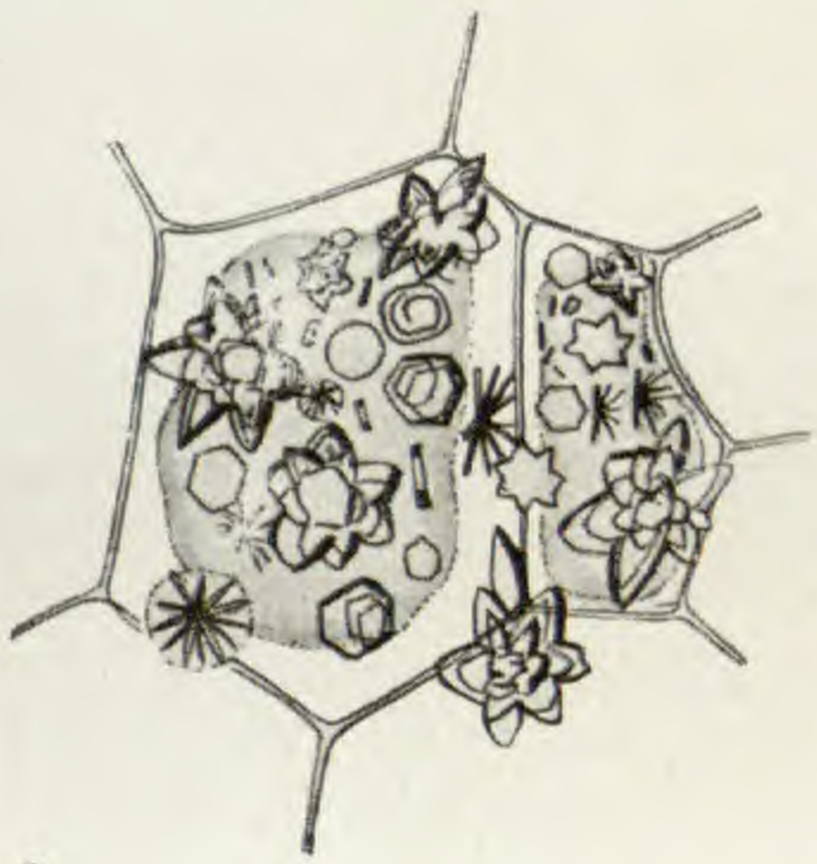
B 2 granulierte Raphiden stärker vergrößert. Vergr. 550.

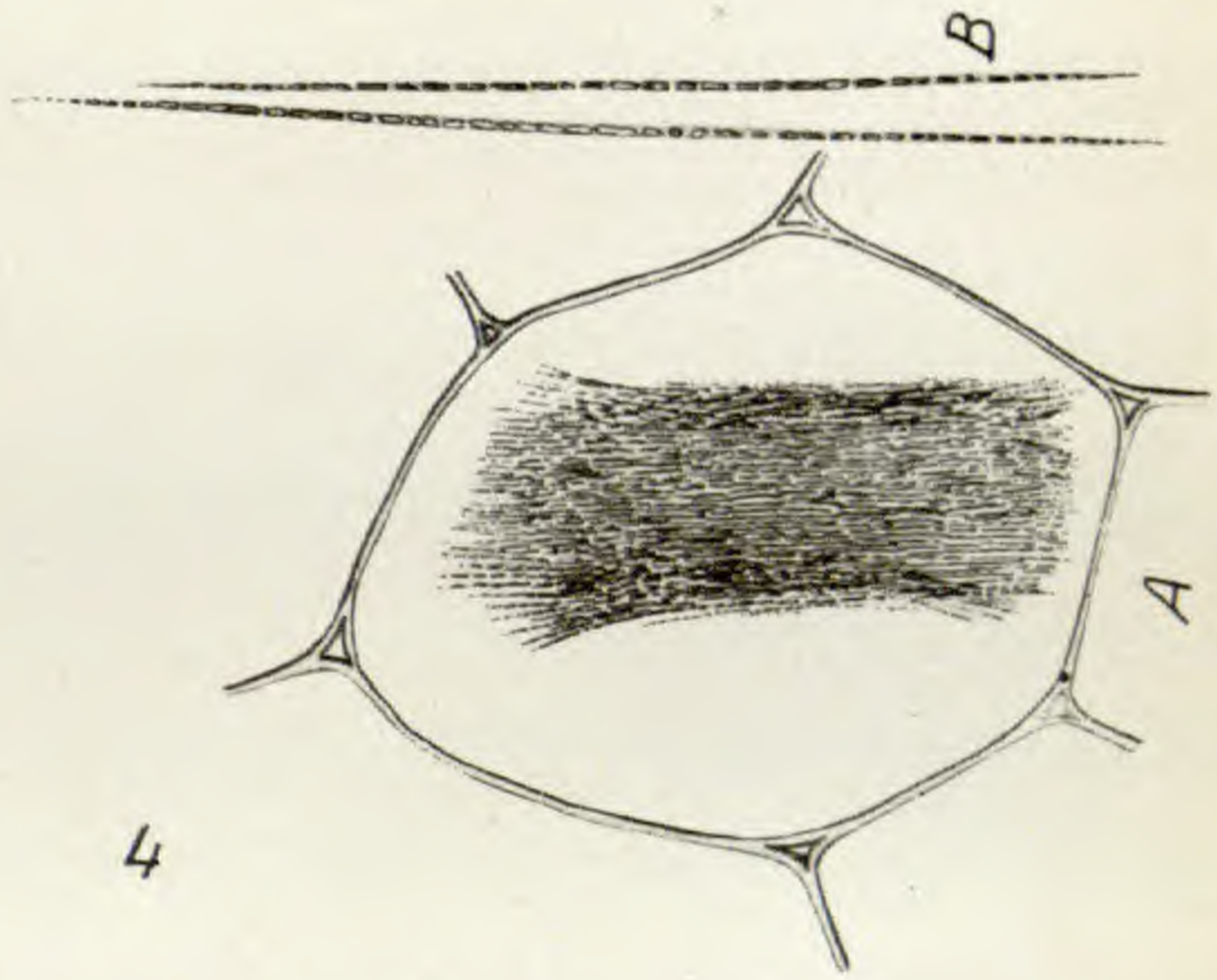
Abb. 5. Dasselbe nach längerer Einwirkung der Kalilauge. Aus den Raphiden entstehen die sechseckigen Plättchen des Kalk-Kalisalzes. Vergr. 350.

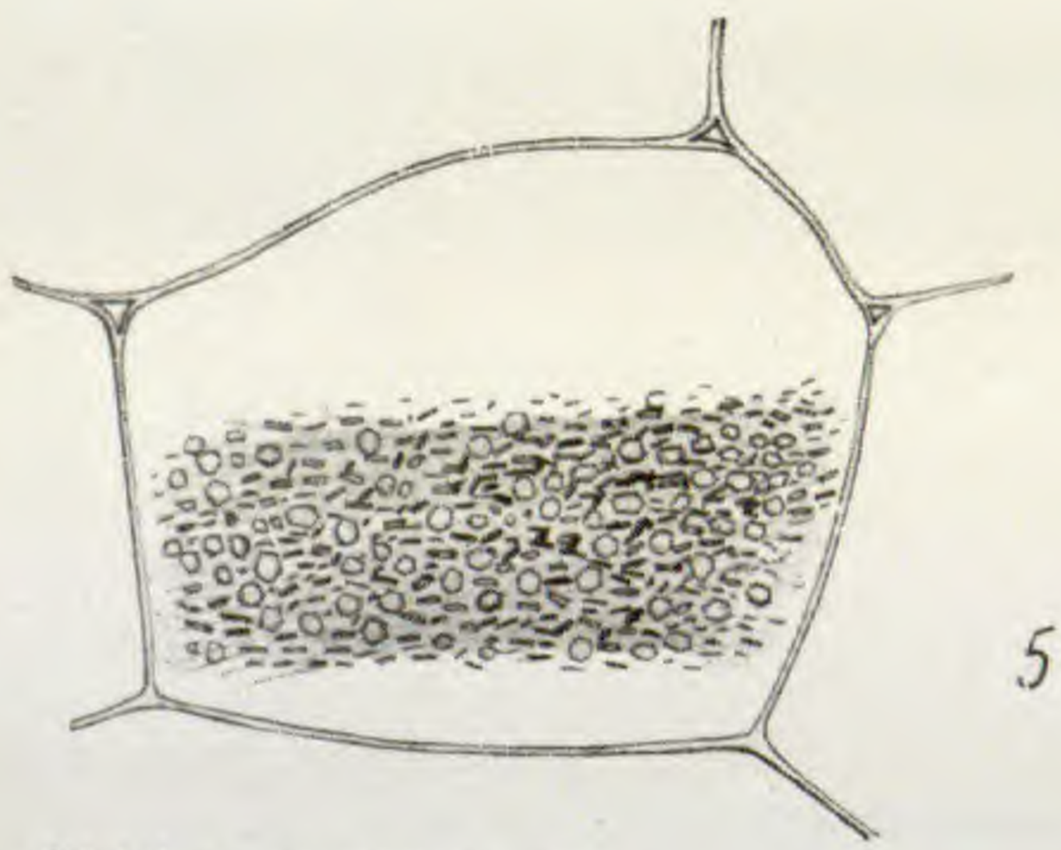
Abb. 6. *Quillaja saponaria.* Kalkoxalatkristalle aus der Rinde. a intakt, die anderen 3 nach Behandlung mit einem Gemisch von Kalilauge und kohlensaurem Kali. Das Kalkoxalat liefert wieder die für das Kali-Kalkdoppelsalz charakteristischen Plättchen und Scheiben sowie Aggregate derselben. Vergr. 350.

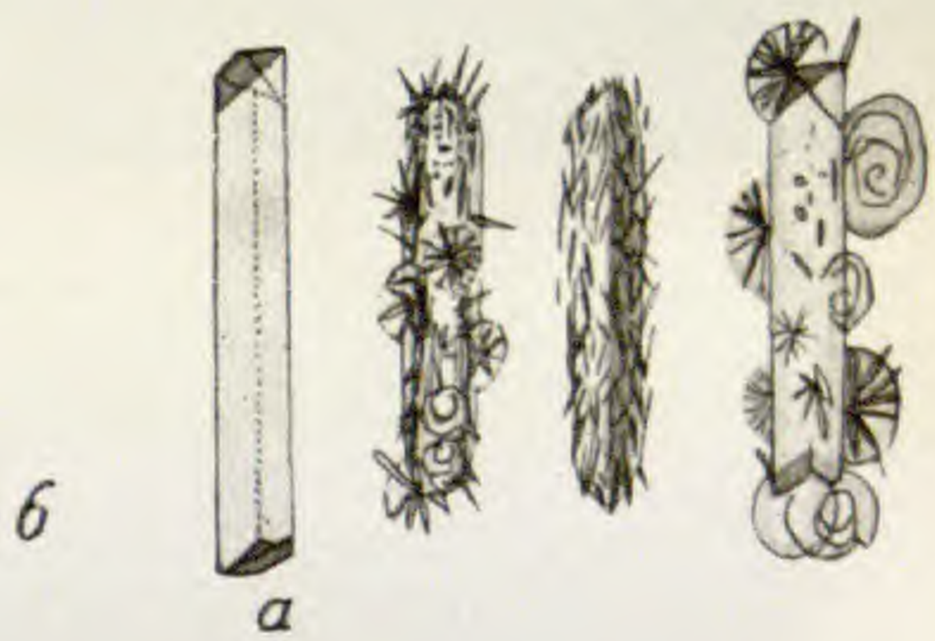












Gickthorn et Molisch delin.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: 34

Autor(en)/Author(s): Molisch Hans

Artikel/Article: Beitrage zur Mikrochemie der Pflanze. Nr. 6.: Über den Nachweis von Kalk mit Kalilauge oder einem Gemisch von Kalilauge und kohlensaurem Kali. 357-363