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

31. C. Wehmer: Zur Zersetzung der Oxalsäure durch Licht- und Stoffwechselwirkung.

Eingegangen am 23. Juli 1891.

Die seit lange bekannte allmähliche Zersetzung verdünnter Oxalsäure-Lösungen[1]) unter dem Einfluss des Lichtes hat auf Grund gleichzeitigen Auftretens von Pilzflocken in einigen Fällen eine Deutung dahin erfahren, dass letztere als mitbetheiligt an der Säurezerstörung angesehen wurden. Es ist aber weder diese Ansicht erwiesen, noch liegen überall genauere Untersuchungen über das Verhalten von Säurelösungen gegen etwa in Betracht kommende zerstörende Einflüsse vor, obschon solche mit Rücksicht auf die sehr allgemeine Verbreitung oxalsaurer Salze im Pflanzenreich gerade vom physiologischen Gesichtspunkt aus von einigem Interesse sind.

Im Anschluss an eine andere Arbeit[2]), wo dieser Punkt nur kurz berührt werden konnte, berichte ich an diesem Orte ausführlicher über einige diesbezügliche Versuche. Es wurde in ihnen genauer festzustellen gesucht, in welcher Beziehung das Licht, gewisse anorganische Salze, todte und lebende Pilzdecken bei Sauerstoffzutritt zu dem beobachteten Säureverschwinden stehen, und von diesen habe ich nur die näher zu erwähnen, welche anderweitig noch nicht mitgetheilt wurden.

I. Lichtwirkung.

10 mit je 25 *ccm* einer verdünnten Oxalsäure[3]) gefüllte, mit Wattepfropf versehene sterilisirte Kolben wurden zur Hälfte dem directen Tageslicht exponirt, zur Hälfte in einem Schranke bei derselben Temperatur (Zimmer-) lichtdicht aufbewahrt. 25 *ccm* der Säure erforderten 22,8 *ccm* einer Kalilauge von bestimmtem Gehalt (11,2 *g* KOH auf

1) Vergl. die zahlreichen Angaben der chemischen Litteratur.

2) Botan. Ztg. 1891. Die hier beschriebenen Versuche wurden dort nur kurz oder überall nicht angeführt, bezw. noch späterhin angestellt.

Die Thatsache der Säurezerstörung durch Pilze ist nicht allein an sich von Interesse, sondern erhält auch durch die a. a. O. daraus gezogenen Folgerungen eine weitere Bedeutung, sodass mir die Publication der vorliegenden, dem Wesen nach Neues nicht bringenden Versuche dennoch berechtigt schien. Anstossgebend war freilich der raumeshalber nothwendig gewordene Ausfall bez. Verkürzung der betreffenden Tabellen in der Botanischen Zeitung, so dass diese Mittheilung nur als eine Ergänzung anzusehen ist.

3) Käufliche umkrystallisirte Säure mit 2 Mol. Krystallwasser.

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

1 *l*) und daraus berechnen sich in jenen rund 0,198 *g* wasserfreier Oxalsäure, also eine Concentration von 0,792 pCt. Dreimaliges halbstündiges Erhitzen im Dampfsterilisirungscylinder (mit täglicher Unterbrechung) hatte keine Aenderung des Titres zur Folge[1]).

Nach $7^1/_2$ Monaten wurden die Versuche unterbrochen, und nunmehr erforderten die einzelnen Kolben an Alkali:

I. belichtet		II. verdunkelt	
1. . . .	8,2 *ccm*	6. . . .	22,8 *ccm*
2. . . .	7,6 „	7. . . .	22,6 „
3. . . .	3,0 „	8. . . .	22,7 „
4. . . .	0,0 „	9. . . .	22,6 „
5. . . .	3,2 „	10. . . .	22,8 „

Eine Säureabnahme hat demnach nur in den belichteten Kolben stattgefunden, während eine solche, über die Grenze der Versuchsfehler hinausgehende, in den unter Lichtabschluss gehaltenen überhaupt fehlt. Alle Flüssigkeiten waren wasserklar geblieben.

In 4 unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne Watteverschluss aufgestellten Kolben, die vereinzelt submerse Pilzflocken aufwiesen, stellte sich das Ergebniss wie folgt:

I. belichtet		II. verdunkelt	
1. . .	7,1 *ccm* Alkali	3. . .	22,8 *ccm* Alkali
2. . .	0,0 „ „	4. . .	22,7 „ „

Weiter wurde nach derselben Zeit für 25 *ccm* einer dem Licht ausgesetzten 4procentigen Säure (1,25 *g* krystallisirte Oxalsäure) an Alkali = 11,2 *ccm* gebraucht, sodass hier über 1 *g* derselben zersetzt war, und 50 *ccm* einer 3procentigen Säure (1,5 *g* krystallisirte Säure) erwiesen sich nach derselben Belichtungsdauer total zerstört[2]).

Im letzten Versuch fand Zusatz von anorganischen Nährsalzen statt, und zur Feststellung eines eventuell die Zerstörung begünstigenden Einflusses fremder Salze wurden einige weitere Versuche nach dieser Richtung unternommen. Es genügt, die Resultate kurz zusammenzustellen; die nach Beendigung noch vorhandene Oxalsäure wurde hier durch Kalkfällung bestimmt, und Columne V giebt die Differenz des so erhaltenen und des aus der angewandten Säure berechneten Kalksalzes an.

---

1) Also keine Säurezersetzung durch Wärme unter diesen Umständen. Uebrigens ist ja bekannt, dass Oxalsäure sublimirbar und nur bei raschem Erhitzen bezw. bei höherer Temperatur zersetzt wird. Dem gegenüber ist die neuerdings gemachte Angabe, dass Temperaturerhöhung „bekanntlich“ eine Zersetzung der Oxalsäure hervorrufe, ein Irrtum.

2) Das bei diesen Versuchen als Indicator verwandte Kongoroth rief überall keine Blaufärbung der Flüssigkeit mehr hervor.

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

Versuchsdauer Tage	50 *ccm* Nährlösung mit *g* kryst. Oxalsäure	Berechnet an oxalsaurem Kalk *g*	Erhalten an oxalsaurem Kalk *g*	Differenz *g*	Bemerkungen über Nährlösung oder Zusatz
97	0,5	0,579	0	– 0,579[1])	1 pCt. NH_4Cl.
97	1,0	1,159	0,890	– 0,269	do.
97	0,5	0,579	0,062	– 0,517	5 pCt. NH_4Cl.
102	0,5	0,579	0,190	– 0,389	3 pCt. Zucker. KNO_3-Nährlösung.
370	1,5	1,730	0,902	– 0,828	NH_4NO_3-Nährl.
370	1,5	1,730	0,853	– 0,877	do.
370	1,5	1,730	0,292	– 1,438	do.
370	1,5	1,730	0,504	– 1,226	do.
590	1,5	1,730	0,090	– 1,640	do.

Bei dem schon aus den obigen Versuchen ersichtlichen sehr ungleichmässigen Verhalten der einzelnen Versuchsgefässe lassen sich bestimmte Schlüsse auf eine Salzbetheiligung an der Säurezerstörung nicht ziehen; doch scheint es immerhin, als ob die concentrirtere Säurelösung unter den gewählten Verhältnissen eine schnellere Abnahme zeigt, möglicherweise spielt die Anwesenheit anderer Salze — so des Salmiak — dabei auch eine gewisse Rolle, ähnlich der wie wir sie bei der Säurezersetzung in lebenden Pilzculturen beobachten. Zu einem sicheren Entscheid sind aber specielle Untersuchungen nöthig.

Es ist jedoch erwiesen, dass ein Säurezerfall im Dunkeln, sofern anderweitige Einflüsse ausgeschlossen, nicht stattfindet — wie auch die Wärme als solche ohne Belang ist —, dass dagegen dem Licht die Fähigkeit der Zersetzung in einem Grade zukommt, der allerdings erst nach längerer Zeit messbar, aber dann doch eine nicht unbeträchtliche Höhe erreichen kann. Ob solche nur bei Luftzutritt verläuft, darf offen gelassen werden; der allein mögliche Fall ist das keineswegs, denn auch unter anderen Umständen (Gegenwart von gewissen Metallsalzen) soll die Lichtzersetzung neben Kohlensäure Kohlenoxyd liefern, sodass hier wenigstens neben einer möglichen Oxydation eine Zerspaltung einhergeht.

II. Einfluss der Nährlösungsbestandtheile sowie todter Pilzmassen.

Wir haben nunmehr zu zeigen, dass im Dunkeln eine Zerstörung der Säurelösungen, solange lebende organische Materie fehlt, nicht stattfindet, dass also weder todte organische Massen noch Verbindungen

1) 146 Theile Kalkoxalat entsprechen 126 Theilen der angewandten krystallisirten und 90 Theilen wasserfreier Säure.

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

der Art, wie sie innerhalb der Zelle vorkommen können, in diesem Sinne wirksam sind. Eine solche Möglichkeit wäre ja von vornherein nicht ausgeschlossen, da wir eine Reihe von Körpern kennen, die einen Theil ihres Sauerstoffes auf das Molecül leicht oxydabler Stoffe übertragen, ohne dass hierzu ein besonderer Anstoss durch äussere Kräfte nothwendig ist.

Fassen wir — unter directer Bezugnahme auf Pilzculturen — die Bestandtheile der üblichen Nährlösungen in's Auge, wie sie sich uns als Zucker, Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat und ein salpetersaures Salz darstellen, so ist hier allerdings eine Wirkung in bezeichnetem Sinne kaum zu erwarten, und sie würde selbst unter Annahme secundärer Umsetzungen bezw. Veränderungen nicht leicht verständlich sein. Dem entspricht auch der stets als letzte Instanz zu betrachtende Versuch.

Versuchsanstellung: Eine gewogene Menge umkrystallisirter chemisch reiner Oxalsäure wurde der pilzfreien Nährlösung zugesetzt und aus den sterilisirten Flüssigkeiten nach 6—8 Wochen als Kalksalz wieder ausgefällt. Aus der Differenz dieses und des aus der angewandten Oxalsäure berechneten ergiebt sich die Menge der etwa zersetzten Säure. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Methode bei Operationen mit beträchtlicheren Oxalatmengen kleineren Fehlerquellen ausgesetzt ist, die verschiedenartigen Umständen entspringen können und wohl im Allgemeinen den Verlust einiger Milligramm Oxalat zur Folge haben, sodass von vornherein mit Wahrscheinlichkeit die Zahlen um etwas zu niedrig — also die Differenzen etwas zu gross — ausfallen.

Es wurde nun unter den hier bezeichneten Umständen Folgendes ermittelt:

Zeitdauer	Angewandte Oxalsäure-Menge	Berechnet an oxalsaurem Kalk	Gefunden an oxalsaurem Kalk	Differenz	Zuckergehalt der Nährlösung	Volumen
Tage	*g*	*g*	*g*	*g*	pCt.	*ccm*
40	1,5	1,730	1,712	– 0,018	3	50
60	1,5	1,730	1,665	– 0,065	10	50
60	1,0	1,159	1,130	– 0,029	10	50
40	1,5	1,730	1,694	– 0,036	3	50

Im Maximum wurden demnach 0,065 *g* Kalkoxalat zu wenig ermittelt, während in den drei anderen Fällen kaum die Hälfte hiervon erhalten wurde, und es fragt sich, ob wir diesen Fehlbetrag auf die Methode oder eine thatsächliche Zerstörung in Anrechnung bringen wollen. Nach Allem scheint mir das erstere berechtigt, aber selbst bei der zweiten Annahme würde es sich um Zahlen handeln, die kaum noch in's Gewicht fallen, da hiernach an wasserfreier Säure im Maximum rund 0,040 *g* in 60 Tagen zersetzt wären. Ein, wenn auch ge-

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

ringer Fehler wäre aber auch hiervon noch abzuziehen, und es bleibt als Resultat somit, dass eine sicher nachweisbare resp. merkliche Säurezerstörung unter den eingehaltenen Bedingungen nicht anzunehmen ist. Wie erheblich solche dagegen bei gleichzeitigem Zutritt von Licht ausfällt, zeigt die eine der oben aufgeführten Zahlen, wo in 97 Tagen 0,5 *g* krystallisirte Säure total zersetzt war — also in einem Tage über 5 *mg*. —

Es ist nunmehr noch der Fall in Rechnung zu ziehen, dass eventuell abgestorbene organische Massen, todte Theile der Pilzdecke etc., in irgend einer Weise an einer Zerstörung betheiligt sein können, aber auch diese Frage ist in dem gleichen Sinne zu entscheiden. Die Ausführung der Versuche war dieselbe, nur wurde der mit Oxalsäure versetzten Nährlösung vor dem Erhitzen im Dampfsterilisirungscylinder eine 4—6 *g* schwere lebende Penicilliumdecke zugegeben, die in dieser Weise, ohne vorher von bestimmten Stoffen — wie das beim Auskochen für sich unvermeidlich — befreit zu werden, abgetödtet wurde. Ich beschränke mich auf die Erwähnung eines Versuches, der unter den ganz gleichen Verhältnissen wie vorher statt 1,730 = 1,682 *g* Oxalat — also ein Deficit von 0,048 *g* — lieferte, und füge hinzu, dass hier, wie bei Abwesenheit todter Pilzdecken, übereinstimmende Resultate in vier Versuchen mit oxalsaurem Kali erhalten wurden. Endlich erwähne ich nebenbei, dass auch 2 *g* zerschnittener grüner Blätter unter Zusatz einiger Tropfen Aether mit 6 *ccm* der Anfangs genannten verdünnten Oxalsäure 220 Tage bei Lichtabschluss in Berührung eine Zersetzung dieser — welche nach Versuchsbeendigung gleiches Titre zeigte — nicht bewirkt hatten[1]).

Bei Culturversuchen dürften demnach wohl kaum irgend welche der in Betracht kommenden Stoffe eine Säurezerstörung veranlassen, wenigstens in dem Masse, dass solche in Rechnung gezogen werden muss, und da ein spontaner Zerfall innerhalb 200—300 Tagen nach unseren anfänglichen Ermittelungen gleichfalls ausgeschlossen ist, so bleibt bei Abwesenheit der Lichtwirkung nur die des Organismus selbst, welcher in irgend einer Weise Bedingungen für ihre Zersetzung schafft. Ueber diese habe ich a. a. O. bereits einige Mittheilungen gemacht, und ich möchte solche hier etwas ausführlicher an der Hand neuerdings angestellter Versuche erörtern.

III. Einfluss des lebenden Pilzes.

Es verdient zunächst die Thatsache Beachtung, dass die Wirkung lebender Zellen keine ganz unbedingte ist, sondern in hohem Maasse sich von den näheren Umständen, als deren bedeutsamster sich die procentische Menge der anwesenden Säure darstellt, abhängig erweist.

---

1) An Lauge wurden 5,8 *ccm* gebraucht (6 *ccm* der Säure beanspruchen 5,3 *ccm*).

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

Sobald die Concentration ihrer Lösung kaum ein Procent erreicht, erlischt die Zerstörungsfähigkeit des Organismus offenbar in Folge einer Schädigung durch solche, und dementsprechend beobachten wir dann auch in sonst gut nährenden Zuckerlösungen keine Pilzentwickelung nach erfolgter Aussaat. Weder *Aspergillus*- noch *Penicillium*-Sporen (desgleichen solche von *Mucor*, *Peziza Sclerotiorum* und *P. Fuckeliana*) kamen in Nährlösungen zur Entwickelung, die neben 3 resp. 10 pCt. Zucker 1 und 1,5 *g* krystallisirte Oxalsäure enthielten (50 *ccm* mit Ammonnitrat oder Kaliumnitrat als Stickstoffquelle), so dass solche noch nach 40 und 60 Tagen ohne Mycelbildung blieben. Wie hier die jungen Sporenschläuche nach Kurzem absterben und die Wiederbestimmung der Säure über die Fehlergrenze hinausgehende Verluste nicht ergiebt, so scheinen auch ausgewachsene Decken in ähnlicher Weise empfindlich zu sein, indem wenigstens durch solche von *Aspergillus* nach 40 Tagen Säureabnahmen nicht constatirbar waren, und selbst *Penicillium* bei Zuckergegenwart in einem Falle nur ein Deficit von 32 *mg* ergab (40 Tage, Deckengewicht 2,1 *g*, bei *Aspergillus* 3,5—5 *g*).

Ein wesentlich anderes Resultat erhalten wir jedoch bei Herabsetzung der Säureconcentration unter 1 pCt.: Nunmehr vermögen die Hyphen beider Pilze eine allmähliche Zerstörung zu veranlassen, die um so rascher verläuft, je günstiger hierfür die Bedingungen, wie sie durch Temperatur und Nährlösungszusammensetzung gegeben sind, liegen. 0,5 pCt. krystallisirte Säure vermag eine Sporenkeimung auf gutem Substrat nicht mehr zu unterdrücken, wenn auch selbst 0,2 pCt. die Entwickelung von *Aspergillus* auf gewissen, sonst nicht ungünstigen Nährlösungen (10 pCt. Weinsäure) noch ausserordentlich beeinträchtigen kann, sodass unter sonst gleichen Verhältnissen in der gleichen Zeit nur ein Viertel an Pilzgewicht erzeugt wird. In den meisten Fällen wählte ich einen Zusatz von 0,4 pCt. und konnte so in einer ganzen Reihe von Versuchen das allmähliche Verschwinden constatiren, welches jedoch bei gewöhnlicher Temperatur stets ein langsames ist[1]). So war von der wachsenden Decke der zwei Pilze nach 113 Tagen in 3 Fällen die Gesammtmenge der der Zuckernährlösung zugefügten 0,2 *g* Säure verschwunden, während in einem vierten Fall noch ein Rest von 0,040 *g* sich vorfand; die totale Zersetzung dürfte aber schon früher beendet gewesen sein, da wir mit dem Umstande zu rechnen haben, dass *Aspergillus* unter den gewählten Verhältnissen zunächst selbst freie Säure abspaltet, und somit das bei Beendigung des Versuches constatirte Fehlen auch das Wiederverschwinden dieser einschliesst. Kürzlich wurde von mir darauf hingewiesen, ein welch' erheblicher Einfluss dabei der Temperatur zukommt, denn es genügt eine Wärmesteigerung von 15° C. auf

1) Ueber den Einfluss der Temperatur vergl. diese Ber. 1891, Heft VI. p. 163. — Die hier gemachten Angaben gelten stets für Zimmertemperatur.

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

35° C. um das Verschwinden fast der Gesammtmenge der Säure bereits nach 19 Tagen zu zeigen. Dabei äussert sich auch hier die Wirkung der steigenden Concentration, da ein Mehr von 0,1 pCt. schon merklichen Einfluss übt, eine die Pilzentwickelung stark einschränkende Verdoppelung (auf 1 pCt.) jedoch die Zersetzung zunächst verhindert. Es wurde auch bereits betont, wie gerade bei *Aspergillus* die Qualität der benutzten Stickstoffquelle jenen Vorgang sichtlich beeinflusst, indem die Anwesenheit von Salmiak nicht allein die Abspaltung solcher im Stoffwechsel ausschliesst, sondern nunmehr auch gleichzeitig noch von aussen zugeführte Säure schneller zerstört wird. Der Verlauf des Vorganges wurde in folgenden Versuchen näher verfolgt. Versuchsanstellung: Sporenaussaat von *Aspergillus* auf 10procentige Zuckerlösung (50 resp. 100 *ccm*) mit Zusatz von 0,2 resp. 0,4 *g* krystallisirter Säure; Ausfällung derselben zu verschiedenen Terminen aus Bruchtheilen der Lösung.

Nach 10 Tagen wurden in 10 *ccm* der herausgenommenen Nährlösung 0,030 *g* Oxalat gefällt; 0,046 *g* wären bei völligem Intactsein der Säure und Nichtanrechnung etwaiger Versuchsfehler zu erwarten gewesen. Nach 80 Tagen ergab der Rest der Culturflüssigkeit noch 0,073 *g* Oxalat, während die Pilzdecke ein Gewicht von 1,240 *g* erreicht hatte. Der überwiegende Theil von 0,2 *g* Säure war demnach zersetzt worden.

In einer anderen Cultur wurden nach 10 Tagen in 10 *ccm* (Vol. 100 *ccm*) 0,010 *g*, nach 33 Tagen 0,018 *g* Oxalat gefunden, und nach 80 Tagen war in den noch bleibenden 80 *ccm* keine Spur der ursprünglichen Säure (0,4 *g*) mehr nachweisbar (Pilzgewicht: 2,300 *g*).

Diese Zahlen erhalten aber besondere Bedeutung, wenn wir zum Vergleiche die Resultate der unter sonst ganz übereinstimmenden Bedingungen angestellten Culturen mit Ammonnitrat als Stickstoffquelle heranziehen, wo ein Oxalsäurezusatz nicht stattfand, denn hier sehen wir Mengen von 300—800 *mg* freier Säure zu den einzelnen Zeitpunkten in der Cultur auftreten. Es darf demnach wohl angenommen werden, dass in den angeführten Fällen wenigstens die gleichen Beträge gleichzeitig mit zersetzt sind, da ein Grund zur Annahme principiellen Fehlens nicht vorliegt (vergl. Kalkwirkung), und wir im Gegentheil zeigen können, dass die Ansammlung einer Nichtzersetzung entspricht.[1]) Dementsprechend pflegt ja auch solche in alten Culturen bis zum gänzlichen Verschwinden wieder zurückzugehen, und experimentell können wir diese Thatsache selbst an älteren Pilzdecken, die einer Lösung der freien Säure aufgelegt wurden, direct erweisen. So ergaben einige in den Einzelheiten der Ausführung mit den vorhergehenden ganz übereinstimmende Versuche noch Folgendes:

Als Deficit an Oxalat wurden nach 26tägiger Berührung einer

---

1) Vergl. dazu auch die Wirkung säurebindender Salze bei höherer Temperatur. l. c.

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

0,4 *g* schweren *Aspergillus*-Decke mit einer halbprocentigen Säurelösung[1]) 0,075 *g* gefunden, in einem anderen Falle nach derselben Zeit dagegen nur 0,060 *g* — Zahlen, die im Uebrigen unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquelle nicht sehr in's Gewicht fallen. In zwei weiteren Versuchen mit 1 und 1,2 *g* schweren Decken wurden 0,098 und 0,082 *g* Fehlbetrag ermittelt (NH_4Cl-Minerallösung) und endlich für *Penicillium* (2 *g* schwere Decke) ein Deficit von 0,109 *g* und nach 73 Tagen ein solches von 0,203 *g*, während nach 107 Tagen von beiden Species in mehreren Fällen die Gesammtmenge von 0,2 *g* kryst. Säure zerstört war.

Es ist bekannt, dass oxalsauren Salzen nicht die gleiche Zersetzlichkeit, wie sie die freie Säure charakterisirt, zukommt, und dass Oxydationsmittel bei mittleren Temperaturen im Allgemeinen erst auf die durch andere Agentien in Freiheit gesetzte Säure einwirken. Das gilt ebensowohl für die fixen Alkalioxalate, wie für das bekanntlich so gut wie unlösliche Kalkoxalat, dessen Zersetzung im Allgemeinen nur unter Mitwirkung einer anderen Säure vorstellbar ist, und so auch zu einer gelegentlichen Lösung — bei der jedoch auch noch andere Momente mitwirken können — führen kann. Neuerdings dargelegte Anschauungen verkennen die Natur speciell dieser Verbindung durchaus und begehen überdies den Fehler, die Summe der krystallisirenden Substanzen von einem Sonderfall aus zu beurtheilen. — Unseren Erfahrungen über den chemischen Charakter der Oxalate entsprachen auch die Resultate der Versuche über die etwaige Wirkung des Lichtes auf 3procentige Kaliumoxalatlösungen, indem hier die Abnahme der Säure bei Gegenwart von Nährsalzen nach rund 8monatiger Versuchsdauer die Fehlergrenze nicht erheblich überschritt.[2]) Dementsprechend beobachteten wir auch, dass lebende Pilzdecken, derartigen Lösungen aufgelegt, nur unter besonderen Umständen den beabsichtigten Erfolg haben, insbesondere aber solche von *Aspergillus* bei Abwesenheit eines anderweitigen Nährstoffes so gut wie wirkungslos sind. So gab ein Versuch nach 66 Tagen ein Deficit an Säure von ca. 30 *mg* (angewandt 2,015 *g* Kalioxalat auf 50 *ccm* NH_4NO_3-Mineralsalzlösung; ermittelt: 1,562 *g* Oxalat, berechnet: 1,599 *g*). Etwas beträchtlichere

1) Sofern nicht anders bemerkt, gilt für alle diese Versuche ein Volumen von 50 *ccm* mit der angegebenen Nährlösung (1,75 pCt. der betreffenden Salze enthaltend) und gleiche Kolbengrösse (ca. 300 *ccm*). Dass Lichtabschluss selbstverständlich stattfand, wo es sich um Constatirung der Wirkung anderer Factoren handelt, braucht nicht hervorgehoben zu werden.

2) Beispielsweise ergaben 2 Versuche mit 1,5 *g* Kalioxalat in 50 *ccm* NH_4NO_3-Nährlösung, welche 258 Tage der Wirkung des zerstreuten Tageslichtes ausgesetzt waren, an oxalsaurem Kalk: 1,112 und 1,060 *g* (berechnet 1,190 *g*) und somit ein Deficit von 0,078 und 0,130 *g*, sodass sich ohne Berücksichtigung der Fehlerquelle ein Fehlbetrag von ungefähr 40 und 80 *mg* wasserfreier Säure berechnet.

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

Differenzen ergab die Benutzung von *Penicillium*, wo beispielsweise in 2 Versuchen nach 35 Tagen ein Fehlbetrag von 0,076 *g* und 0,150 *g* Oxalat ermittelt wurde. (Deckengewicht ca. 5 *g*, angewandt an oxalsaurem Kali 2,040 *g* und 1,363 *g* erhalten; an Ca-Oxalat: 1,542 *g* und 0,932 *g*; berechnet: 1,619 *g* und 1,082 *g*; 50 *ccm* Ammonnitratlösung.)

Setzen wir aber nunmehr gleichzeitig einen guten Nährstoff zu, so ist unter gewissen Bedingungen bei beiden Pilzen der Erfolg ein ganz verschiedener, *Aspergillus* consumirt nicht allein das Kaliumoxalat nicht, sondern solches giebt noch Veranlassung zu einer Säurevermehrung, während *Penicillium* dasselbe nunmehr mit relativ grosser Schnelligkeit zersetzt, sodass in einem Falle nach 28 Tagen bereits über 1 *g* desselben zerstört war.[1]) Aus diesen Resultaten ableiten zu wollen, dass *Aspergillus* die Fähigkeit der Oxalatzersetzung nicht zukommt, wäre natürlich verfehlt, denn allein die näheren Bedingungen sind bei diesen Vorgängen massgebend, und dementsprechend können wir durch Abänderung derselben die gleiche Thatsache auch für diesen Pilz constatiren.

Wählen wir die Mineralsalze derart, dass durch den Stickstoffconsum Gelegenheit zum Disponibelwerden einer Mineralsäure geschaffen wird, so vermag diese nunmehr eine Sättigung des mit der Oxalsäure verbundenen Alkalis zu bewirken, und wir beobachten unter auch sonst günstigen Zerstörungsbedingungen eine nicht unbeträchtliche Abnahme derselben.

Beispiel: Eine 10procentige mit Sporen von *Aspergillus* geimpfte Zuckernährlösung mit Salmiak als Stickstoffverbindung (50 *ccm*), der 1 *g* kryst. Kaliumoxalat zugesetzt war, ergab nach 80 Tagen neben einer Pilzernte von 1,404 *g* : 0,370 *g* Kalkoxalat, während sich rund die doppelte Menge berechnet. Durch Bestimmung der Säure in 10 *ccm* derselben, welche bereits nach 33 Tagen herausgenommen wurden, ergab sich, dass nach dieser Zeit eine Zersetzung noch nicht begonnen, sondern zunächst ein Mehr an Säure vorhanden war (gefunden 0,150 *g* Oxalat; berechnet 0,079 *g*, also + 0,071 *g*); sodass sich hiernach die Wirkung erst nach längerer Zeit äussert.

In einem anderen Versuche (100 *ccm*), dem 1 *g* oxalsaures Ammon zugefügt war, wurde nach 80 Tagen ein Oxalatausfall von 0,525 *g* constatirt. (Gefunden: 0,672 *g*, berechnet 1,197 *g*, während die Ernte 2,572 *g* betrug). Es ist also auch hier ungefähr die Hälfte der Säure zersetzt worden, und dabei ist zu beachten, dass gleichzeitig die Ansammlung, wie sie eine veränderte Stickstoffverbindung unter sonst

---

1) Bot. Zeitung, 1891, p. 327. Die Durchschnittsberechnung ergiebt an täglich zerstörtem Alkalioxalat ungefähr 28 *mg*; da der Vorgang aber anfangs nur langsam verlaufen kann, so dürfte später weit mehr zersetzt werden. Dagegen ergab die gleiche pilzfreie Nährlösung, welcher 1,002 *g* Kalioxalat zugesetzt, nach 41 Tagen: 0,785 *g* Kalkoxalat an Stelle der berechneten 0,795 *g* (Deficit 0,010 *g*).

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

ganz gleichen Umständen zur Folge hat, ganz unterdrückt wurde. Es ist nicht daran zu zweifeln, dass der gleiche Effect bei Zusatz von Kalkoxalat erreicht werden kann, sofern solches in Lösung übergeführt[1]) bezw. durch irgend eine andere Säure die Oxalsäure dauernd partiell ausgetrieben und so successive im Stoffwechsel zersetzt wird. Naturgemäss muss aber eine solche bei Zerstörung von Oxalaten die Bindung der freiwerdenden Basis übernehmen, da sowohl diese in freiem Zustande in der Zelle nicht gut denkbar, als auch überdies auf Grund ihrer nachtheiligen Wirkung den Process selbst alsbald unterdrücken würde. Tritt als solche Kohlensäure ein,[2]) so ist zu erwägen, in wie weit solches vom gebildeten Carbonat gilt. Uebrigens liegt da, wo stete Gelegenheit zur Abspaltung freier Oxalsäure verhanden — wie wir dies für pflanzliche Verhältnisse annehmen dürfen, — dieser Fall nicht sehr nahe, und im Ganzen wird es nutzbringender sein, an Stelle der neuerdings mit Vorliebe erwogenen Möglichkeiten entsprechende Versuche treten zu lassen.

Wie erfolgreich durch das willkürliche Betonen jener Möglichkeiten die bisher keineswegs unklare Sachlage verwirrt ist, zeigt ein genauerer Einblick der heutigen Litteratur des Gegenstandes, in der die Hypothese das massgebende und das Experiment — in mehr oder weniger kritischer Anordnung — eine mehr untergeordnete Rolle spielt.

In wie weit Uebereinstimmung zwischen Licht- und Stoffwechselwirkung auf freie Oxalsäure in den Einzelheiten besteht, vermögen wir nicht anzugeben. Möglicherweise handelt es sich in beiden Fällen um eine Sauerstoffübertragung, obschon eine Zerspaltung nicht ausgeschlossen ist, wenn auch speciell im letzten Falle eine Oxydation wahrscheinlich ist, im Uebrigen auch beides stattfinden mag, und im Stoffwechsel auch eine Reduction zu erwägen ist. Die nachgewiesene Begünstigung durch Wärmezufuhr deutet nicht nothwendig allein auf nur eine der drei Möglichkeiten, denn solche fördert nicht allein Oxydationsvorgänge, sondern wirkt überall beschleunigend auf den Umsatz, muss also auch den schnelleren Verlauf von Zerspaltungen und Reductionen zur Folge haben. Unsere vorzugsweise mit zwei Species angestellten Versuche fordern zu einer Ausdehnung auch auf andere Arten auf, obschon ein gleichsinniger Ausfall von vornherein nicht zu bezweifeln ist und durch a. a. O. mitgetheilte Culturresultate so gut wie erwiesen ist, denn auch in Culturen mit *Peziza Sclerotiorum*, *P. Fuckeliana*,

---

1) Wahrlich, welcher den Schimper'schen Angaben in Betreff der Beweglichkeit des Oxalates in mehreren Punkten entgegentritt, hält entstehende Oxalsäure an der etwaigen Lösung von Krystallen betheiligt. Inaug. Dissertation. Marburg 1889.

2) Bei Anwesenheit von saurem Kaliumphosphat in der Nährlösung kann auch dies die Bindung des disponibel werdenden Alkalis übernehmen, wie solches ja gleichfalls die aus dem consumirten Alkalinitrat abgespaltene Basis sättigen kann, ohne dass hierfür Oxalsäure nothwendig einzutreten braucht.

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

Aspergillus glaucus, *Mucor stolonifer* vermögen wir die Wiederzerstörung der zunächst abgespaltenen Säure zu verhindern. *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* verdienen darum noch ein besonderes Interesse, als sie gewissermassen zwei extreme Fälle zur Anschauung bringen, indem der eine die Säure relativ leicht, der andere dagegen sehr träge weiter zu zerstören vermag. Dementsprechend beobachteten wir auch, dass sie in den Culturen des letzteren nicht regelmässig nachweisbar und verhältnissmässig gewaltsame Mittel (Natriumphosphat) erst die Eliminirung der nur im status nascens gegebenen aus dem Umsatz bewirken, während es deren bei *Aspergillus*, wo meist erhebliche Mengen real abgespalten werden, nicht bedarf. Nur langsam vermag dieser Pilz das nachtheilig wirkende intermediäre Product weiter zu verändern. Aber in beiden Fällen ist dasselbe — wenn auch nur vorübergehend — gegeben, wie solches allgemein durch die Möglichkeit seiner Ansammlung erwiesen ist, und darin liegt trotz des sonst verschiedenartigen Verhaltens das Uebereinstimmende. Jenes ist im Grunde aber ebensowenig auffallend wie anderweitige in der Natur des beiderseitigen Stoffwechsels begründete Differenzen.

Unterschiede ganz ähnlicher Art werden wir auch bei höheren Pflanzen, wo Oxalate bald fehlen, bald reichlich angesammelt werden, erwarten dürfen, ohne dass solche auffallend genannt werden dürfen oder gar zu besonderen Schlüssen berechtigen. Wie manchen höheren Pilzen[1]), so pflegen auch gewissen parasitischen Phanerogamen[2]) Oxalate — voraussichtlich aus dem gleichem Grunde wie bei *Penicillium* — zu fehlen, während im Allgemeinen perennirende Gewächse mit ergiebigen, einen lange andauernden Umsatz vorschreibenden, doch langsamen secundären Wachsthumsvorgängen daran reich zu sein pflegen. Stets werden hier die Umstände wie die Eigenart für den Effect entscheidend sein, und es ist nach den jetzigen Erfahrungen ebenso unbewiesen wie unwahrscheinlich, dass die Bildung oxalsaurer Salze zu concreten Stoffbildungsvorgängen[3]) in causalem Zusammenhang steht. Und dies gilt natur-

---

1) Vergl. die betreffenden Aschenanalysen bei Wolff, aus denen sich Zurücktreten von Kalk, wie von organischen Säuren ergiebt.

2) Bei *Lathraea* wie *Cuscuta* fehlen irgendwelche oxalsauren Salze so gut wie ganz, obschon gerade erstere Pflanze sich relativ reich an Kalk — der wahrscheinlich als Carbonat den Membranen eingelagert — erweist. (In Betreff des Näheren sei auf eine in Kurzem erscheinende Mittheilung verwiesen.)

3) Vergl. die Arbeiten von Kohl und Schimper, Bot. Zeitung, 1888. Flora, 1890. Bot. Centralbl. 1888. Bot. Zeitung, 1891 (eine „Berichtigung"). Bot. Centralbl. 1890 und Kohl, „Anatom.-physiol. Unters. der Kalksalze." Marburg, 1889. — In einer früheren Arbeit wies ich bereits darauf hin, dass die Säureentstehung nicht unter beliebigen Bedingungen in der lebenden Zelle stattfindet, obschon ich die Nitratbedeutung für den Process zu überschätzen geneigt war. Die Nothwendigkeit einer weiteren Prüfung dieser Hypothese hob ich jedoch hervor, und sie findet durch die neuerdings ermittelten Thatsachen Erledigung. (Diese Ber. 1889. p. 232.)

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

gemäss auch für das Auftreten des Calciumoxalats, für welches — wie ich das a. a. O.[1]) dargelegt — ganz andere Momente als massgebend anzusehen sind, obschon noch neuerdings durch mit mehr Eifer als Kritik unternommene Versuche unter einseitiger speculativer Verwerthung der vieldeutigen Resultate jene Anschauung wahrscheinlich zu machen gesucht wurde. —

Leipzig, 15. Juli 1891.

---

32. W. Palladin: Ergrünen und Wachsthum der etiolirten Blätter.

Eingegangen am 24. Juli 1891.

Es ist lange bekannt, dass etiolirte Pflanzen im Sonnenlichte rasch ergrünen. Um die Bedingungen der Chlorophyllbildung näher kennen zu lernen, benutzte ich nicht die ganzen Pflanzen, sondern nur Blätter (stets ohne Blattstiel). Meine Untersuchungen habe ich an Weizen und an Bohnen (*Vicia Faba*) gemacht. Die Samen wurden in Flusssand gesäet.

Etiolirte Blätter legte ich auf destillirtes Wasser oder auf Lösungen verschiedener Substanzen, und dann stellte ich sie in's zerstreute Sonnenlicht.

Versuch 1.

Vicia Faba. 18tägige Pflanzen. Temperatur 21—24 °C.

a) Destillirtes Wasser.

Nach zwei Tagen waren die meisten Blätter noch gelb, nur einige sehr schwach grün. Unbedeutendes Wachsthum. Nach drei Tagen waren die meisten Blätter abgestorben.

b) Kalknitrat 0,3 pCt.

Allmähliches Absterben ohne Chlorophyllbildung.

c) Rohrzucker 10 pCt.

Nach 24 Stunden waren die meisten Blätter grün; nach zwei Tagen alle Blätter. Unbedeutendes Wachsthum. Nach drei Tagen waren einige Blätter abgestorben.

d) Rohrzucker 10 pCt. und Kalknitrat 0,3 pCt.

---

1) Bot. Zeitung, 1891.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 9

Autor(en)/Author(s): Wehmer Carl Friedrich Wilhelm

Artikel/Article: Zur Zersetzung der Oxalsäure durch Licht- und Stoffwechselwirkung 218-229