

# Zur Frage der Assimilation der Mineralsalze durch die grüne Pflanze.

Von

A. F. W. Schimper.

## Uebersicht der benutzten Litteratur.

- Aé, H. A., Flora 1869, p. 189 ff.
- Arendt, Das Wachsthum der Hafer-Pflanze. 1859.
- de Bary, Ueber einige Sclerotinien und Sclerotienkrankheiten. Bot. Zeitung 1886.
- — Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne. Leipzig 1877.
- Berthelot et André, Les azotates dans les végétaux und andere Aufsätze. Ann. de Chimie et de physique. 6e série. Bd. VIII. 1836.
- Boehm, J., Ueber den vegetabilischen Nährwerth der Kalksalze. Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Bd. 71. 1875. Erste Abth.
- Borodin, Ueber einige bei Bearbeitung von Pflanzenschnitten mit Alkohol entstehende Niederschläge. Bot. Zeit. 1882. Sp. 589.
- Chareyre, J., Nouvelles recherches sur les Cystolithes. Revue des sciences naturelles 3e série. Bd. III. p. 523 und Bd. IV. p. 4.
- Church, Chemical News. Bd. XXXVI. 1887. p. 237.
- Dehérain, Nutrition de la plante. S.-A. aus Encyclopédie chimique. 1885.
- Emmerling, A., Beiträge zur Kenntniss der chemischen Vorgänge in der Pflanze. 2. Abth. Landwirthsch. Versuchsstationen. 1884. Bd. XXX.
- Engelmann, Th. W., Die Purpurbakterien und ihre Beziehungen zum Licht. Bot. Zeitung 1888.
- Frank, B., Untersuchungen über die Ernährung der Pflanze mit Stickstoff und über den Kreislauf derselben in der Landwirthschaft. Landw. Jahrb. 1888. p. 421 ff.
- — Bemerkungen zu der Mittheilung des Prof. Kreuzler. Landwirthsch. Jahrb. Bd. 17. 1888.
- Hansen, A., Ueber Sphärokrystalle. Würzburger Arbeiten. Bd. III.
- Hanstein, J., Versuche über die Leitung des Saftes durch die Rinde und Folgerungen daraus. Pringsheim's Jahrb. Bd. II. 1860.
- Hassak, C., Ueber das Verhältniss von Pflanzen zu Bicarbonaten und über Kalkincrustation. Tübinger Arbeiten. Bd. II. p. 465.
- Haushofer, Mikroskopische Reactionen. Braunschweig 1885.
- Hilger, A., u. L. Gross, Die Bestandtheile einzelner Organe des Weinstocks. Landwirthsch. Versuchsstationen. 1887. Bd. 33.
- Hilgers, Pringsheim's Jahrb. Bd. VI. p. 285.
- Holzner, Ueber die physiologische Bedeutung des oxalsauren Kalkes. Flora 1867.
- Hornberger, R., Chemische Untersuchungen über das Wachsthum der Maispflanze. Landw. Jahrb. Bd. 11. 1882.
- — Untersuchungen über Gehalt und Zunahme von Sinapis alba an Trockensubstanz und chemischen Bestandtheilen in 7tägigen Vegetationsperioden. Landw. Versuchsstationen. Bd. 31. 1885. p. 413.

- Hueppe, F., Die hygienische Beurtheilung des Trinkwassers vom biologischen Standpunkt. Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1888, und Tageblatt der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden, 1887 (nach Th. W. Engelmann, s. o.).
- Klement, C., et A. Renard, Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative. Bruxelles 1886.
- Kohl, G. F., Zur Kalkoxalatbildung in der Pflanze. Bot. Centralbl. 1889. Nr. 15.  
— — Anatomisch-physiologische Untersuchung der Kalksalze und Kieselsäure in der Pflanze. Marburg 1889.
- Kreusler, Zum Nachweis von Nitraten im Erdboden etc. Landw. Jahrb. Bd. 17. 1888.
- Leitzel, H., Der Gehalt der Dahliaknolle an Asparagin und Tyrosin. Mittheil. des bot. Inst. zu Graz. Heft II.
- Mayer, Ad., Lehrbuch der Agriculturchemie. 3. Aufl. 1886.
- Meyer, Arth., Ueber die Assimilationsproducte der Laubblätter angiospermer Pflanzen. Bot. Zeit. 1885. Sp. 417.
- Molisch, H., Ueber einige Beziehungen zwischen anorganischen Stickstoffsalzen und der Pflanze. Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Bd. 95. 1887.  
— — Ueber die Ablagerung von kohlen-saurem Kalk im Stamm dicotyler Holzgewächse. Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Bd. 84. 1882.
- Monteverde, Ueber die Verbreitung und Vertheilung des Salpeters in der Pflanze und über einige chemische Verwandlungen unter dem Einfluss der Zellsäfte. Arbeiten d. St. Petersburger Gesellsch. d. Naturforscher. Bd. XII. 1882.
- Nobbe, Ueber die organische Leistung des Kalium in der Pflanze. 1871.
- Palladin, Bildung der organischen Säuren in wachsenden Pflanzentheilen. Ber. der d. bot. Ges. Bd. V. p. 325.
- Planta, A., Ueber die chemische Zusammensetzung des Blütenstaubs der Haselstaude. Landw. Versuchsstationen. Bd. 31. 1885. p. 97.
- Pringsheim, N., Ueber die Entstehung der Kalkincrustationen an Süßwasserpflanzen. Pringsheim's Jahrb. Bd. 29.
- v. Raumer, Kalk und Magnesia in der Pflanze. Landw. Versuchsstat. Bd. 19. 1883.
- v. Raumer u. Kellermann, Ueber die Function des Kalks im Leben der Pflanze. Landw. Versuchsstationen. 1880. Bd. 25.
- Sachs, J., Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. Leipzig 1882.
- Schimper, A. F. W., Ueber Kalkoxalatbildung in den Laubblättern. Bot. Zeit. 1888.
- Schumacher, W., Die Ernährung der Pflanze. 1864.
- Streng, A., Ueber eine neue mikroskopisch-chemische Reaction auf Natrium. S.-A. aus dem XXIV. Ber. d. oberh. Ges. für Natur- und Heilkunde.  
— — Ueber einige mikroskopisch-chemische Reactionen. Neues Jahrb. für Mineralogie etc. 1885. Bd. I.
- Vries, H. de, Ueber die Bedeutung der Kalkablagerungen in der Pflanze. Landw. Jahrb. 1881.  
— — Ueber die Periodicität im Säure-Gehalte der Fettpflanzen. S.-A. aus Verslagen en Mededeel. d. koninkl. Ak. van Wetensch. Amsterdam 1884.
- Wagner, P., Einige praktisch wichtige Düngungsfragen etc. 6. Aufl. Berlin 1886.
- Wehmer, K., Das Verhalten des oxalsauren Kalkes in den Blättern von Symphoricarpos, Alnus und Crataegus. Bot. Zeit. und Ber. der bot. Gesellsch. 1889.
- Wolff, E., Aschenanalysen von land- und forstwirthschaftlichen Producten. 1. Thl. 1871 und 2. Thl. 1880.
- Zacharias, E., Ueber den Inhalt der Siebröhren von Cucurbita. Bot. Zeit. 1884.

### Einleitung.

Die bisherigen Untersuchungen über Aufnahme und Verarbeitung der Mineralsalze durch die Pflanze sind, mit Ausnahme einiger rein anatomischen Untersuchungen, ausschliesslich von Chemikern ausgeführt worden. Die Arbeiten von Arendt, Nobbe, Hornberger, v. Raumer, Kellermann, Emmerling beschäftigen sich nicht bloss mit dem Bestimmen der Kohlehydrate und sonstiger verbrennlichen Stoffe, sondern enthalten meist auch genaue Daten über den Gehalt der ganzen Pflanze und ihrer einzelnen Organe an Aschenbestandtheilen während der verschiedenen Perioden der Vegetation. Schlüsse allgemeiner Art wurden aus diesen Befunden gezogen, die Beziehungen der Phosphorsäure zur Eiweissbildung, namentlich aber die Rolle der verschiedenen Basen discutirt. Berthelot und André verdanken wir ausführliche Mittheilungen über die Verbreitung der Salpetersäure im Pflanzenreich.

Ein irgendwie befriedigendes Bild der Schicksale der Mineralsalze in der Pflanze, der Betheiligung ihrer sauren und basischen Bestandtheile an Stoffwechsel, ist aus den genannten Arbeiten, trotz der grossen Sorgfalt, mit der sie ausgeführt wurden, nicht zu entnehmen, und es ist nicht wahrscheinlich, dass die bisher angewandten Methoden für sich allein uns viel weiter bringen werden. Letztere leiden an dem Uebelstand, dass sie nur an den Gliedern der Pflanze in toto Verwendung finden können, eine Trennung derselben in Meristeme und fertige Gewebe, leitende, speichernde, verarbeitende Zellen ausschliessen.

Eine tiefere Einsicht in den Stoffwechsel können wir natürlich nur dann erreichen, wenn wir die Thätigkeit der einzelnen Gewebearten für sich allein ins Auge fassen. Für die Kohlehydrate besitzen wir bereits in den Arbeiten von Sachs und Andern, für die Wanderung des Asparagins und anderer Amide in denjenigen von Th. Hartig, Pfeffer, Borodin, Leitgeb, sehr befriedigende Aufschlüsse, welche durch die ebenfalls in grosser Zahl vorhandenen makrochemischen Untersuchungen bestätigt und durch genaue quantitative Angaben unterstützt worden sind.

Das Gebiet, das ich mit der vorliegenden Arbeit betrete, ist dagegen für den Botaniker beinahe noch terra incognita. Es war meine Absicht, mit Hülfe mikrochemischer Methoden, die einzelnen Nährsalze von dem Moment ihres Eindringens in die Pflanze bis zu den Stätten ihres Verbrauchs zu verfolgen, die Bedingungen der Assimilation der Mineralsäuren, die Bedeutung der mit ihnen verbundenen Basen für den Stoffwechsel festzustellen. Ich bin sehr weit hinter meinem Ziele geblieben und zwar hauptsächlich wegen der Unvollkommenheit der Methoden. Ich bin jedoch zur Ueberzeugung gelangt, dass der letztere Uebelstand sich im Laufe der Zeit beseitigen lassen wird und ich hoffe, dass der Leser dieser Arbeit dieselbe theilen wird. Der Zweck des vorliegenden Fragments ist in erster Linie, durch Einführung einiger in der Botanik

bisher kaum oder gar nicht gebrauchter mikrochemischer Methoden und durch präzisere Aufstellung der Fragen, neue Untersuchungen zu veranlassen.

## I. Methodisches.

### 1. Mikrochemische Reactionen.

Der mikrochemische Nachweis von Mineralsäuren und Mineralbasen in der Pflanze ist bis jetzt wenig gepflegt worden. Nur für einzelne Fälle sind, meist in neuester Zeit, Methoden in Anwendung gekommen, so die Diphenylaminreaction der Salpetersäure (Bildung eines Anilinblau) und der Nachweis von Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak und Salpetersäure.

Im Gegensatz zu den Pflanzenphysiologen, pflegen die Mineralogen und Petrographen, bereits seit Jahren, den mikrochemischen Nachweis der meisten Elemente. Die diesbezüglichen, schon zu grosser Vollkommenheit gelangten Methoden bilden den Gegenstand zweier kleiner Handbücher; das eine, von Haushofer, ist mit zahlreichen, sehr naturgetreuen Figuren im Holzschnitt versehen, und ich habe daher, da es doch einem Jeden, der sich mit dem mikrochemischen Nachweis der Aschenbestandtheile beschäftigen will, unentbehrlich ist, es unterlassen, meinerseits auch die Niederschläge abzubilden. Das Werk von Klement und Renard ist nicht viel mehr als eine französische Bearbeitung des Haushofer'schen Buches mit einigen Zusätzen. Die Titel beider Werke sind im Litteraturverzeichniss ausführlich mitgetheilt. Selbstverständlich war die Uebertragung der genannten Methoden auf pflanzliche Objecte ohne gewisse Modificationen nicht möglich. Ich habe es daher für nothwendig betrachtet, dieselben, soweit sie in dieser Arbeit zur Verwendung kommen, einer ausführlichen Besprechung zu unterwerfen.

Die Reactionen habe ich theils an frischen Objecten, theils an den Aschen vorgenommen; es empfiehlt sich, wo möglich, immer beide zu untersuchen.

Die Niederschläge sind in den meisten Fällen sehr charakteristisch; bei einiger Kenntniss der Krystallographie ist eine Verwechslung in der Regel ausgeschlossen. Immerhin empfiehlt es sich, wo möglich, zwei verschiedene Reactionen anzuwenden, z. B. bei dem Nachweis von Natron, zuerst mit reinem Uranacetyl und dann unter Zusatz eines Magnesiumsalzes zu verfahren.

Ausgezeichnete Dienste leistet bei schwer löslichen Niederschlägen die von Borodin zur Prüfung der Asparaginniederschläge empfohlene Methode. Man behandelt die bei der Reaction entstehenden Krystalle mit einer gesättigten Lösung der Substanz, die man als Niederschlag erhalten zu haben vermuthet. Ist letzterer z. B. Chlorthallium, so lässt man die Krystalle vorsichtig eintrocknen und setzt einen Tropfen ge-

sättigter Chlorthalliumlösung hinzu. Sie werden sich in derselben wie in reinem Wasser auflösen, falls man sich über ihre Natur geirrt, ungelöst bleiben und an Grösse zunehmen, wenn man wirklich Chlorthallium gefällt hat.

Allgemeines lässt sich übrigens über die Anwendung der Reagentien kaum sagen. Der Grad der Concentration der letzteren ist meist ziemlich gleichgültig, darf jedoch bei Salzen nicht zu gross sein; eine 5% Lösung wird in allen Fällen ausreichen.

Die Reagentien sind meistens nicht rein und enthalten manchmal, wenn auch nur in Spuren, gerade diejenige Substanz, zu deren Nachweis sie dienen sollen, z. B. ist das Platinchlorid des Handels stets kaliumhaltig. Man muss dann entweder das Reagens reinigen, was beim Platinchlorid sehr schwer, in andern Fällen leichter gelingt, oder sich ein vollkommen reines Präparat herstellen lassen.

### Calcium.

Gyps. Die beste Reaction auf Calcium, namentlich bei der Untersuchung der Asche, ist die schon längst in der Mikrochemie gebräuchliche der Erzeugung von Gypskrystallen durch Zusatz von Schwefelsäure.

Die meisten Pflanzenaschen enthalten so viel Kalk, dass die Krystalle sich nach Zusatz des Reagens sofort bilden.

Bei geringem Kalkgehalt löse man die Asche in möglichst wenig Wasser auf, setze, am besten mit dem Platindraht, eine Spur verdünnter Schwefelsäure hinzu und lasse langsam eintrocknen. Auf diese Weise habe ich die Gypsnadeln in dem Rückstand eines Tropfens von 1 CaCl<sub>2</sub> in 50 000 H<sub>2</sub>O noch erkennen können.

Ist der Kalk als Gyps in der Asche enthalten, so scheidet er sich schon aus der wässerigen Lösung in Form der bekannten Krystalle aus.

Calciumoxalat. Die auf der Entstehung der äusserst schwer löslichen Kalkoxalatkrystalle beruhende Reaction mit Ammoniumoxalat leistet namentlich da gute Dienste, wo es sich darum handelt, Kalk im Zellsafte nachzuweisen.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das Salz in Form winziger, ziemlich schwach doppelbrechender tetragonaler Pyramiden, deren Form bei starker Vergrösserung leicht erkennbar ist.

Um die monokline Form zu erhalten, lege ich die Schnitte in kochende Ammonoxalatlösung; die alsbald entstehenden Krystalle sind ebenfalls sehr klein, meist von schmal ovaler Gestalt und sehr stark doppelbrechend.

Man wird es nie unterlassen dürfen, beiderlei Krystalle hervorzurufen. Bei Anwendung einer reinen Lösung von Kalknitrat in der Concentration 1:20 000 fand ich die Reaction noch brauchbar.

Calciumcarbonat. Auch diese Reaction leistet manchmal gute Dienste, namentlich wenn der Zellsaft ziemlich kalkreich ist. Man legt

den Schnitt einfach in einen Tropfen Ammoncarbonat, dem man bei stark saurer Reaction des Zellsaftes etwas Ammoniak hinzugesetzt hat. Nach kürzerer oder längerer Zeit scheiden sich im Zellinhalt meist kleine, aber sehr regelmässig ausgebildete, stark doppelbrechende Rhomboëder.

### Chlor.

**Chlorsilber.** Silbernitrat fällt lösliche Chlorverbindungen in Form eines reinen amorphen Niederschlags, der nichts Charakteristisches bietet. Lässt man aber diesen Niederschlag sich in etwas Ammoniak lösen, so scheiden sich bei Verdunsten des letzteren in den Zellen und in der umgebenden Lösung kleine Würfel und Oktaëder, auch Combinationen beider, die bei wässriger Beschaffenheit der Lösung sehr scharf und regelmässig ausgebildet sind, und, zunächst farblos, alsbald violett werden. Vielfach ist die durch Reduction von Silbermetall bedingte Violettfärbung an den Krystallen schon vorhanden, als dieselben deutlich erkennbar werden; die sonst langsam unter dem Lichteinfluss eintretende Reduction wird durch die Pflanzensäfte sehr beschleunigt.

Bei dickerer Beschaffenheit der Lösung, in Knollen, Samen, in Blattmesophyll etc., scheiden sich in der Regel mehr oder weniger regelmässige Krystallskelette, manchmal aber auch unregelmässige Körner, die namentlich wo Phosphate gleichzeitig vorhanden sind, zu wenig Charakteristisches bieten, um ohne weiteres als Beweis der Anwesenheit von Chlor zu dienen, aber an ihren Reactionen sichere Merkmale bieten. Das Chlorsilber ist nämlich leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium, unterschwefligsaurem Natrium und einer conc. Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd; es ist etwas löslich in concentrirten Lösungen der Alkalimetalle und in concentrirter Salzsäure. Den besten Nachweis liefert jedoch das Verhalten gegenüber einer gesättigten Chlorsilberlösung in concentrirter Salzsäure oder Kochsalzlösung.

**Chlorthallium.** In chloridhaltigen Pflanzentheilen scheidet sich bei Zusatz von Thalliumsulfat, sofort oder beim Verdunsten, das schwerlösliche Thalliumchlorid. Dasselbe stellt, wo die Lösung hinreichend dünn, reguläre Oktaëder, oder meist mehr oder weniger wohl ausgebildete Skelette des regulären Systems, von körnig unebener Oberfläche, die in Folge ihrer hohen Lichtbrechung im durchfallenden Lichte schwarz, im auffallenden hingegen weiss erscheinen. In dickeren Lösungen werden ganz unregelmässige körnige Gebilde erzeugt.

Die Reaction ist bei guter Ausbildung der Skelette sehr charakteristisch. Zur Controle kann man sich übrigens einer gesättigten Lösung von Chlorthallium in Wasser bedienen, die den Niederschlag nicht auflöst, während er in reinem Wasser verschwindet; diese Reaction, die zu voller Sicherheit führt, hat mir immer ganz klare Resultate gegeben.

Sowohl die Chlorsilber- wie die Chlorthalliumreaction lassen sich selbstverständlich auch für die Untersuchung der Aschen benutzen, und geben da, wo der Zellsaft dick ist, besser ausgebildete Formen als in diesem.

**Directer Nachweis des Chlorkalium und Chlornatrium.** Hat man Pflanzenasche mit Wasser behandelt, und lässt eintrocknen, so kommen häufig farblose reguläre Würfel zum Vorschein, deren Natur häufig direct festgestellt werden kann. Man setzt einen kleinen Tropfen Platinchlorid am Rande des Präparates und bewegt dasselbe mit einer Nadel vorsichtig bis zu einem der Würfel. Ist dasselbe Chlorkalium, so wird es in einen Haufen rother Körnchen zerfallen. In gleicher Weise wird man zum Chlornachweis Thalliumsulfat, zur Prüfung auf Natrium Uranacetyl verwenden (s. u.). Selbstverständlich kann ein und derselbe Würfel nur zu einer dieser Reactionen Verwendung finden.

### Kalium.

**Kaliumplatinchlorid.** Der beste mikrochemische Nachweis des Kalium beruht auf der Bildung des Kaliumplatinchlorids, welches in regulären Oktaëdern und Würfeln krystallisirt, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol noch schwerer löslich sind. Ganz ähnliche Salze liefern allerdings auch die entsprechenden Salze des Ammonium, Caesium und Rubidium. Die beiden letzten Elemente kommen für die Pflanze nicht in Betracht, da sie im besten Falle nur in Spuren vorhanden sind, die in den kleinen Fragmenten, wie sie bei der mikrochemischen Analyse zur Verwendung kommen, gar nicht nachweisbar wären. Das Ammonium ist bei der Untersuchung von Aschen ausgeschlossen. Uebrigens wird in zweifelhaften Fällen die Borodin'sche Methode zur Entscheidung führen.

Das Verfahren beruht darauf, dass man den zu prüfenden Schnitt mit einem Tropfen des Reagens versetzt und verdunsten lässt; um letzteres zu beschleunigen, kann man den Schnitt auf der Spiritusflamme bis zum Eintrocknen erwärmen und, während der Objectträger noch heiss ist, die Platinchloridlösung hinzufügen. Letzteres roheres Verfahren leistet da, wo viel Kali vorhanden, noch gute Dienste.

Ist Asche zu untersuchen, so löse ich letztere in einem angesäuerten Wassertropfen auf und erwärme auf der Spiritusflamme bis zum Trocknen. Auch hier kann das Reagens entweder vor, oder nach dem Erkalten zugesetzt werden.

In beiden Fällen bilden sich zuerst Krystalle am Rande des Tropfens, und zwar bei rascher Ausscheidung zunächst in Form von Skeletten; in der Mitte des Tropfens bilden sich allmähig wohl ausgebildete reguläre Oktaëder.

Das Reagens steht an Empfindlichkeit denjenigen auf einige andere Aschenbestandtheile vielleicht etwas nach. In dem Rückstande eines

Tropfens einer Lösung von  $\text{PO}_4\text{K}_3$  in 40 000  $\text{H}_2\text{O}$  konnte ich jedoch das Kali eben noch nachweisen.

Das Reagens ist ganz kalifrei im Handel nur auf Bestellung zu beziehen. Die Reinigung des gewöhnlichen Platinchlorids des Handels mit absolutem Alkohol führte zu keinen guten Resultaten. Die Prüfung ist sehr einfach; man braucht nur einen Objectträger etwas zu erwärmen und einen Tropfen des Reagens auf demselben langsam verdunsten zu lassen.

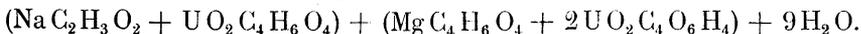
### Magnesia.

Die besten Methoden zum Nachweis der Magnesia beruhen auf der Bildung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia und des Magnesia-Natron Uranat. Erstere eignet sich am besten für Gewebestücke, letztere für die Aschenanalyse.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Das zu untersuchende Gewebestück wird in einem Tropfen phosphorsauren Natron oder phosphorsauren Natron-Ammoniak gelöst und etwas Ammoniak zugesetzt. Das Magnesia-Ammoniak-Salz scheidet sich innerhalb der Zellen in Form wohl ausgebildeter und höchst charakteristischer sargdeckelförmiger Krystalle. Dieselben gehören dem rhombischen Systeme an, sind hemimorph und zeigen die Combination zweier oder mehr Domen mit der Basis.

Pflanzenasche in derselben Weise behandelt gibt in den meisten Fällen keine wohl ausgebildeten Krystalle, sondern charakteristische X-förmige Krystallskelette, wie sie auf Haushofer's Fig. 74 in *d* und *e* abgebildet sind. Die Krystalle sind natürlich um so besser ausgebildet, je grösser die Verdünnung. Die Empfindlichkeit der Reaction ist eine ziemlich grosse. Wird ein Tropfen einer Lösung Magnesiumsulfat von 1:40 000 auf dem Objectträger getrocknet, so erhält man aus dem Rückstande bei der erwähnten Behandlung gut ausgebildete Sargdeckel, allerdings in geringer Anzahl und hauptsächlich in der Nähe des Saumes des Rückstands.

Uranacetylmagnesianatrium. Die Asche einer jeden Pflanze, die nicht bei Ausschluss von Natrium gezogen worden, wird, bei Behandlung mit Uranacetyl, kleine, schwach gelbliche oder farblose rhomboëdrische Krystalle ausscheiden, von der Combination  $\text{R}_1 - 2\text{R} \cdot 0\text{R}$ , gewöhnlich mit Vorherrschen der Basis. Dieselben bestehen aus einer Verbindung von Uranacetyl mit Natron und Magnesia. Ihre Zusammensetzung soll der Formel entsprechen:



### Natrium.

Uranacetylnatrium. Wird ein natriumhaltiges Gewebestück bzw. ebensolche Asche mit Uranacetyl versetzt, so scheiden sich beim Verdunsten am Rande des Präparats sehr scharf ausgebildete Tetraëder, die bei geringer Grösse farblos, bei grösseren Dimensionen gelblich erscheinen. Bei sehr geringen Mengen Natrium bilden sich stets die nachher zu beschreibenden Krystalle des Uranacetylmagnesianatrium aus, da Magnesia in jeder Zelle vorhanden ist.

Das Uranacetyl des Handels ist stets natriumhaltig. Um es zu reinigen, löst man in absol. Alkohol in der Kälte und lässt das Filtrat bis zum Eintrocknen eindampfen.

Uranacetylmagnesianatrium. Diese Reaction ist weit empfindlicher als die vorige, indem das Salz nur 1,48 % Na enthält. Wie bereits erwähnt, tritt dieselbe bei geringerem Gehalt an Natrium oder bei grosser Menge Magnesia ausschliesslich auf; bei natriumreichen Präparaten treten gleichzeitig die Tetraëder des Uranacetylnatrium und die Rhomboëder des Uranacetylmagnesianatrium auf. Ueber letztere vergleiche das Nähere unter Magnesium. Für beide Reactionen leistet die Borodin'sche Methode gute Dienste.

### Oxalsäure.

Kalkoxalat. Zur Erzeugung der tetragonalen und der monoklinen Krystalle bedient man sich am besten des Kalknitrats und verfährt übrigens genau so, wie beim Nachweis des Kalks durch Ammonoxalat.

Uranylloxalat. Versetzt man einen Tropfen Uranacetyl zu einem löslichen Oxalate in nicht zu geringer Menge enthaltenden Präparat, so scheiden sich prächtige Krystalle des rhombischen Systems aus, die meist rechteckige Gestalt zeigen, bei hinreichender Grösse deutliche gelbe Färbung besitzen und zwischen gekreuzten Nicols in äusserst lebhaften Farben glänzen. Diese schöne Reaction ist weniger empfindlich als die vorige. Näheres über die Zusammensetzung dieser Krystalle, welche Haushofer bereits erwähnt, ist mir nicht bekannt.

Das saure oxalsaure Kali lässt sich bei hinreichender Concentration in eingetrockneten Präparaten, beim Vergleich einer eingetrockneten Lösung des Salzes, an Krystallform, lebhaften Polarisationerscheinungen, Borodin'scher Reaction etc. leicht erkennen.

### Phosphorsäure.

Ammoniumphosphomolybdat. Diese von Hansen in die Mikrochemie eingeführte Reaction ist von sehr grosser Empfindlichkeit, wird aber durch gewisse organische Substanzen, z. B. weinsteinsaures Kali, verhindert; man wird daher nur bei der Analyse von Aschen sicher

sein, dass bei Nichteintreten derselben Phosphorsäure in nachweisbarer Menge nicht vorhanden ist.

Als Reagentien dienen molybdänsaures Ammoniak und Salpetersäure; das entstehende charakteristische Product ist phosphor-molybdänsaures Ammoniak in glänzend gelben Krystallen des regulären Systems, gewöhnlich Combinationen des Oktaeders und Würfels. Die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaction erklärt sich durch die sehr geringe Menge der im Salze ( $11 \text{ MoO}^3 + \text{PO}^4\text{H}^3 + 12 \text{H}^2\text{O}$ ) enthaltenen Phosphorsäure.

Verwechslungen mit anderen Niederschlägen, so mit dem isomorphen arsensauren Salze und mit einem gelben Niederschlag, der durch Kieselsäure hervorgerufen wird, kommen für den Botaniker unter gewöhnlichen Umständen nicht in Betracht.

Will man ein Gewebestück untersuchen, so versetzt man dasselbe mit einem Tropfen der Ammonmolybdatlösung und setzt etwas Salpetersäure hinzu. Ist der Zellsaft rein an Phosphorsäure, so entsteht der Niederschlag sofort; ist letzteres nicht der Fall, so erwärmt man das Präparat bis zum Kochen und lässt, wenn die Reaction dann noch ausbleibt, einige Stunden liegen.

Die in eiweissartigen Substanzen (z. B. Siebröhrenschleim), in Nuclein und sonst organisch gebundene (Globoide) Phosphorsäure lässt sich nur in der Asche nachweisen.

Die Prüfung der Asche wird in ganz ähnlicher Weise vorgenommen, wie diejenige von Gewebestücken. Ich löse in Salzsäure auf, erhitze bis zu völligem Eintrocknen, und setze dann das Reagens zu.

Der Rückstand eines Tropfens von  $1 \text{ PO}_4\text{K}_3$  in  $60\,000 \text{ H}_2\text{O}$  gab mir bei dieser Reaction noch wohl erkennbare Krystalle. Die Grenze der Empfindlichkeit in diesem und anderen Fällen genau festzustellen, hielt ich für überflüssig, da geringe Spuren der nachzuweisenden Stoffe sich im destillirten Wasser stets befinden, und solche Resultate, wie bei künstlich hergestellten Lösungen von der Untersuchung pflanzlicher Präparate nicht zu erwarten sind.

Magnesium-Ammoniumphosphat. Diese Reaction auf Phosphorsäure steht der vorstehenden an Empfindlichkeit nicht nach und ist für den Nachweis in Geweben vorzuziehen, da der Niederschlag vielfach in den Zellen entsteht und durch organische Substanzen nicht verhindert wird; ein ähnliches Salz wird ausser durch Phosphorsäure nur noch durch Arsensäure gebildet.

Die Formen der Krystalle sind bereits unter Magnesia beschrieben worden.

Ich konnte die Anwesenheit von Phosphorsäure noch in Tropfen einer Lösung von  $1:25\,000 \text{ PO}^4\text{H}^3$  bequem nachweisen, glaube jedoch kaum, dass in den Zellen noch bei solcher Verdünnung die Reaction erkennbar sein würde.

In dem Rückstande von Tropfen einer Lösung von 1:50 000 lässt sich, wenn man möglichst wenig der Reagentien, Magnesiumsulfat und Chlorammonium, verwendet, die Phosphorsäure noch sicher nachweisen. Auf noch geringere Mengen habe ich nicht geprüft.

#### Salpetersäure.

Diphenylamin. Dieses ausserordentlich empfindliche Reagens zum Nachweis von Nitraten (und Nitriten) hat für die Mikrochemie zwei Nachteile. Erstens sind ausser der Salpeter- und salpetrigen Säure noch andere Stoffe bekannt, die dieselbe Reaction (Bildung eines Anilinblau) hervorrufen, andererseits wird letztere durch in der Pflanze enthaltene Stoffe geschwächt bis ganz verhindert. Trotz dieser Nachteile liefert das Diphenylamin sehr gute Dienste, da wo man, z. B. bei künstlich mit Salpetersäure ernährten, vorher nitratfreien Pflanzen und Pflanzenorganen die Möglichkeit einer Verwechslung ausschliesst, andererseits festgestellt hat, dass etwaiges Ausbleiben der Reaction wirklich durch Verschwinden des Nitrats und nicht durch die reducirende Wirkung von Pflanzenstoffen herrührt. Am meisten wirken verholzte Gewebe hemmend auf die Reaction, aber beinahe sämtliche Pflanzentheile dürften in mehr oder weniger hohem Grade dem Zustandekommen derselben entgegenwirken; um sich dessen zu überzeugen, braucht man nur ein nicht zu nitratreiches Gewebestück einige Secunden in reiner Schwefelsäure liegen zu lassen und erst nachher die Diphenylaminlösung zuzusetzen; die Blaufärbung tritt weit schwächer auf, als bei unmittelbarem Legen in Diphenylaminlösung oder bleibt auch ganz aus. Man kann sie vielfach im letzteren Falle doch noch dadurch hervorrufen, dass man eine grössere Menge des Reagens verwendet. Hervorgehoben sei jedoch, dass die Bildung der reducirenden Stoffe in nicht verholzten Geweben weit langsamer vor sich geht, als die Oxydation des Diphenylamin durch die Nitrats, so dass die Reaction, wo letztere nicht zu spärlich, wenn auch etwas geschwächt, eintritt; dagegen ist an den Nachweis von Nitraten durch Diphenylamin, bei solchen Mengen, wie sie in der Pflanze vorkommen, in verholzten Geweben nicht zu denken.

Der Chemiker, der mit grösseren Mengen arbeitet, kann äusserst schwache Spuren von Nitraten durch Diphenylamin aufdecken. Bei der Mikrochemie hat man es mit sehr geringen Flüssigkeitsmengen zu thun, und schon dadurch ist die Empfindlichkeit der Reaction sehr herabgesetzt. Das Wasser unserer Wasserleitung nahm z. B. im Becherglase eine dunkelblaue Färbung an, während ein Tropfen desselben Wassers auf dem Objectträger erst nach mehreren Secunden eine schwache Reaction zeigte; während der gleichen Zeit würde die Schwefelsäure in einem Gewebestücke bereits reducirende Stoffe reichlich erzeugt haben.

Die Menge Nitrats, die durch Diphenylamin in Pflanzentheilen nachgewiesen werden kann, ist je nach der Gewebeart, vielleicht auch der

Pflanzenart. sehr schwankend. Einige diesbezügliche Versuche machte ich mit Schnitten aus der Rinde diesjähriger Zweige von *Hedera Helix*, dem Parenchym des Stiels etiolirter, in destillirtem Wasser cultivirter Maispflänzchen und den krautigen Endzweigen von *Medicago arborea*; diese Pflanzen wurden daher gewählt, weil sie für sich allein gar keine Reaction haben. Die Schnitte blieben 48 Stunden lang in Lösungen von 1:5000 und 1:10000 Magnesianitrat, sowie in dem schon erwähnten Wasserleitungswasser. Die Schnitte von *Hedera* und *Medicago* nahmen gar keine Blaufärbung an, während die Flüssigkeiten deutlich, die 1:5000 sogar ziemlich stark reagirten. Anders die Maisstücke, die offenbar Nitrate aufgespeichert hatten. Wenigstens reagirten solche, die in der 1:5000 Lösung gelegen hatten, stärker als die letztere, während solche aus den schwächeren Lösungen nur eine noch eben sichtbare Färbung annahmen.

Die mit der Diphenylaminreaction verbundenen Fehlerquellen sind bereits von Molisch, der dieselbe zuerst in die Botanik einführte, für gewisse Fälle, spec. verholzte Gewebe, erkannt worden. Ich kam in meiner Arbeit über das Kalkoxalat zu dem Schluss, dass beinahe alle Gewebe Stoffe enthalten, die der Reaction entgegenwirken und sie zum Theil ganz verhindern. Ganz anders Frank, der in seiner viel später als diejenige von Molisch erschienenen grossen Arbeit, in welcher letztere doch citirt (p. 457 u.) und kritisirt wird, diese Befunde vollkommen ignorirt und behauptet, dass die Reaction durch die Gegenwart von keinem in der Pflanze vorkommenden Stoffe verhindert wird. Diese Behauptung stützt sich auf Versuche mit folgenden Substanzen: Traubenzucker, Dextrin, Inulin, arabisches Gummi, Mannit, Oxalsäure, Weinsäure und weinsaures Kali, Aepfelsäure, Citronsäure, Legumin, Gluten-Kasein, krystallisirtes Eiweiss aus der Paranuss, Albumin, Asparagin, Leucin, Tyrosin, Pepsin, Cumarin, Tannin, Solanin, Narcotin, Salicin. Hätte der Verf. ein mit Nitrat imprägnirtes Stück Holz benutzt, — und Holz ist doch ein mehr verbreiteter Bestandtheil der Pflanze als etwa das Cumarin, — so würde er vergeblich auf die Reaction gewartet haben. Der richtige Weg war nicht, alle möglichen isolirten Stoffe, sondern Stücke der Pflanze in ihrer Wirkung auf das Reagens zu prüfen.

Dass da, wo die Blaufärbung ausbleibt, kein Nitrat vorhanden sein soll, ist ebenso unrichtig, als die ebenfalls von Frank vertretene Ansicht, dass überall, wo in der Pflanze oder im Boden die Reaction eintritt, dieselbe als untrügliches Zeichen der Anwesenheit eines Nitrats zu betrachten ist. Durch dieses unverdiente Vertrauen wurde Frank verleitet, Oxyde des Eisens und Mangans, die die Oberfläche von Sandkörnchen überzogen, trotz ihrer Unlöslichkeit als Nitrate zu betrachten <sup>1)</sup>. In der Pflanze ist

1) Vgl. Kreuzler, l. c.

es allerdings höchst wahrscheinlich, dass Blaufärbung bei Behandlung mit Diphenylamin wirklich auf Nitate zurückzuführen ist. indem es weder Frank noch mir gelungen ist, bei nitratfrei gezogenen Pflanzen eine Spur solcher Reaction zu erhalten.

**Directer Nachweis des Kaliumnitrats.** Bereits Borodin und Monteverde haben das Kaliumnitrat direct in der Pflanze nachgewiesen. Man verfährt am besten, wie es die genannten Autoren empfohlen, indem man die Schnitte in einen Tropfen Alkohol legt und bis zur Trockniss, ohne zu erwärmen, eindampfen lässt. Die meisten Krystalle haben breit rhombische Umrisse und gehören wohl der hexagonal rhomboedrischen Modification des Salzes an; ausserdem sind auch prismatische Formen, mit eigenthümlich gezackten Kanten vorhanden. Vergleiche mit dem Rückstand einer Kalinitratlösung und Anwendung von Diphenylamin werden zur Sicherheit führen; dagegen lässt hier die Borodin'sche Reaction, wie bei anderen leicht löslichen Körpern häufig, im Stiche. Dieselbe gestattet jedoch eine sichere Unterscheidung von den Krystallen des sauren oxalsauren Kali und des Asparagins, die übrigens bei genauer Untersuchung schon an ihrer Form von denjenigen des Kalisalpeters leicht kenntlich sind.

#### Schwefelsäure.

Wirklich brauchbare Reactionen zum mikrochemischen Nachweis der Schwefelsäure in pflanzlichen Geweben sind mir leider nicht bekannt. Auf Fehlen derselben kann man zwar bei Ausbleiben des Niederschlags nach Chlorbaryumbehandlung schliessen; wo ein solcher aber entsteht, ist die Entscheidung häufig schwer.

Manchmal leistet gute Dienste die Bildung von Strontiumsulfat nach Behandlung der zu prüfenden Gewebestücke mit Strontiumnitrat. Es bilden sich kleine, dicke Krystalle von meist rundlich-rhombischen, zuweilen aber scharfen und geradlinigen Umrisen, die sich in Wasser gar nicht mehr lösen.

Auch nach Behandlung mit Chlorbaryum habe ich zuweilen scharfe, rhombische Täfelchen erhalten.

In den Aschen lässt sich nach Zusatz eines Wassertropfens häufig schwefelsaures Kali direct nachweisen, — farblose, hexagonale Krystalltafeln, die, da sie ziemlich schwer löslich sind, schon am Rande des Tropfens sich zeigen und manchmal bedeutende Dimensionen erreichen. Bei Zusatz (nach dem Eintrocknen) eines Tropfens Platinchlorid, zerfallen sie in einen Haufen rother Körnchen, desgl. in farblose Körnchen nach Zusatz von Chlorbaryum.

Mit grösserer Sicherheit, manchmal auch an lebenden Geweben (*Crambe maritima*), lässt sich Kalisulfat, auch Natronsulfat, durch schwefelsaures Nickel nachweisen, das mit letzteren ein schön krystalli-

sirendes Doppelsalz  $(\text{SO}_4)_2\text{NiK}^2(\text{s.Na}^2) + 6\text{H}_2\text{O}$  von sehr einfacher Gestalt (monoklines Prisma mit Basis) bildet. Allerdings ist das Salz leicht löslich.

### Weinsäure.

Saures Kaliumtartrat. Versetzt man eine saure Lösung von Weinsäure oder eines ihrer Salze mit Kaliumacetat, so bildet sich sofort oder in pflanzlichen Objecten nach dem Verdunsten, das rhombisch hemiedrisch krystallisirende, schwer lösliche saure Kaliumtartrat.

Calciumtartrat. Diese Reaction, die mir in Pflanzen, z. B. bei Vitaceen, die besten Resultate gegeben hat, beruht in der Bildung von krystallinischem Calciumtartrat bei Behandlung neutraler Lösungen weinsaurer Salze mit Chlorkalcium. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und bestehen in der Regel aus der Combination eines langgestreckten Prisma mit einem Doma. Die Krystalle sind leicht in verdünnter, schwer in concentrirter Essigsäure löslich.

Ueber den directen Nachweis von Calciumtartrat bei Vitis-Arten ist der Abschnitt über die »organischen Kalksalze der Pflanze« zu vergleichen.

## 2. Uebersicht der zu Wasserculturen benutzten Lösungen.

Die nachfolgenden sind sämmtlich concentrirte Lösungen, die mit destill. Wasser im Verhältniss von 1:4,8 zur Verwendung kommen.

### Normale Lösungen.

- |    |     |  |
|----|-----|--|
|    | Gr. |  |
| 1) | 6   | Kalknitrat.                            |
|    | 1,5 | Kalinitrat.                            |
|    | 1,5 | schwefelsaure Magnesia.                |
|    | 1,5 | neutr. phosphorsaures Kali.            |
|    | 1,5 | Chlornatrium.                          |
|    | 600 | destill. Wasser.                       |
| 2) | 7   | Kalinitrat.                            |
|    | 1,5 | schwefelsaure Magnesia.                |
|    | 1,5 | Chlornatrium.                          |
|    | 600 | destill. Wasser.                       |
|    |     | Neutrales Kalkphosphat in Ueberschuss. |
| 3) | 7   | Kalinitrat.                            |
|    | 1,5 | schwefelsaure Magnesia.                |
|    | 1,5 | Chlornatrium.                          |
|    | 1,5 | neutr. phosphorsaures Kali.            |
|    | 600 | destill. Wasser.                       |
|    |     | Gyps in Ueberschuss.                   |

- 4) Kalkarm. <sup>Gr.</sup> 6 Kalinitrat.  
 2 Kalknitrat.  
 1,5 neutr. Kaliphosphat.  
 1,5 Magnesiumsulfat.  
 1,5 Chlornatrium.  
 600 destill. Wasser.

Tradescantia Selloi gedieh gleich gut in den Lösungen 1—3; Lösung 4 kam nur einmal, im Spätherbst, mit zweifelhaftem Erfolg zur Verwendung.

#### Kalkfreie Lösungen.

Die Lösungen 2 und 3 mit Ausschluss des Kalks.

#### Kalifreie Lösungen.

- 1) <sup>Gr.</sup> 7 Kalknitrat.  
 1,5 Magnesiumsulfat.  
 1,5 Chlornatrium.  
 1,5 neutrales Natronphosphat.  
 600 destill. Wasser.

2) Dieselbe Lösung, aber anstatt des Natronphosphats Kalkphosphat in Ueberschuss.

#### Magnesiumfreie Lösungen.

- 1) <sup>Gr.</sup> 6 Kalknitrat.  
 1,5 Kalinitrat.  
 1,5 neutr. Kaliphosphat.  
 1,2 Kaliumsulfat.  
 600 destill. Wasser.
- 2) Dieselbe, aber anstatt Kaliumsulfat Gyps in Ueberschuss.

#### Stickstofffreie Lösung.

- <sup>Gr.</sup> 1,5 neutr. Kaliphosphat.  
 1,5 Magnesiumsulfat.  
 1,5 Chlorkalium.  
 600 destill. Wasser.

#### Phosphorfreie Lösung.

- 0,5 Kalinitrat.  
 1 Kalknitrat.  
 0,5 Magnesianitrat.  
 0,5 neutr. Kaliumsulfat.  
 1000 destill. Wasser.
- NB. Diese Lösung erfuhr keine weitere Verdünnung.

## II. Ueber Vertheilung und Leitung der Aschenbestandtheile in der Pflanze.

In meiner Arbeit »über Kalkoxalatbildung in den Laubblättern« habe ich bereits in aller Kürze gezeigt, dass die Nährsalze des Bodens meist nicht direct durch die Wasserbahnen nach den Orten ihres Verbrauches geführt, sondern in der Mehrzahl der Fälle mehr oder weniger lange in bestimmten Geweben aufgespeichert werden, welchen theilweise auch die Leitung derselben zukommt. Für den Salpeter war diese Aufspeicherung in bestimmten Fällen schon längst erkannt worden und in neuerer Zeit namentlich von Borodin, Monteverde, Berthelot u. a. näher untersucht oder doch berücksichtigt worden. Wie der Salpeter verhalten sich aber auch Phosphate, Sulfate und Chloride.

Die Aufspeicherung und Leitung der Aschenbestandtheile bildet eine Hauptaufgabe gewisser Gewebe und ist für eine nähere Einsicht der Beziehungen der Pflanze zu ihrer Umgebung von hervorragender Bedeutung. Hier werde ich wesentlich nur diejenigen Punkte berühren, die für das Verständniss der übrigen in dieser Arbeit besprochenen Erscheinungen von Belang sind.

### 1. Aufspeicherung von anorganischen Salzen in den Reservestoffbehältern und Auswandern derselben bei der Keimung bezw. der Entfaltung der Knospen.

Von einer Aufspeicherung anorganischer Salze im Samen kann kaum die Rede sein, indem die in demselben reichlich vertretenen Phosphate von Kali, Kalk und Magnesia mit organischen Bestandtheilen in lockerer Verbindung stehen. Es ist bekannt, dass phosphorsaures Kali einen Bestandtheil gewisser eiweissartiger Verbindungen des Samen bildet und die Phosphate von Kalk und Magnesia sind, wie Pfeffer zeigte, in den Globoiden mit einer organischen Säure gepaart. Es war mir unmöglich, aus Schnitten trockener oder zuerst einen bis zwei Tage aufgeweichter Samen <sup>1)</sup> die Phosphorsäurereaction mit Magnesiumsulfat, Chlorammonium und Ammoniak zu erhalten; auch die Molybdänreaction blieb ohne Erfolg, so dass die Anwesenheit anorganischer Phosphate ausgeschlossen ist. Ob anorganische Sulfate im Samen präexistiren, dürfte wohl noch nicht als feststehend betrachtet werden; die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge Schwefelsäure im Samen behauptet Arendt für Hafer, Raps und Saubohnen. Ob die von dem genannten Verfasser beschriebene Methode des Nachweises (l. c. p. 33) wirklich einwurfsfrei ist, muss ich dahingestellt lassen. Die mikrochemischen Reactionen auf Schwefelsäure sind für Samen wegen der die Krystallbildung erschwerenden Stoffe nicht möglich.

1) Benutzt wurden *Lupinus albus*, *Phaseolus multiflorus*, *Cucurbita Pepo*, *Ricinus communis*, *Spinacia oleracea* und *Zea Mais*.

Jedenfalls bleibt es dahingestellt, ob die Schwefelsäure an anorganische Basen gebunden ist und ob sie sich in der Schale oder in den Reservestoffbehältern befindet. Aehnliche Zweifel bleiben auch in Betreff der stets spärlichen Chloride bestehen, während Nitrate bekanntlich in Samen nicht vorkommen.

Ganz anders als die Samen verhalten sich die Rhizome, in welchen die Mineralstoffe, zum grossen Theile wenigstens, in anorganischer Verbindung aufgespeichert sind<sup>1)</sup>. Phosphate sind sehr reichlich vorhanden, und zwar, in manchen Fällen wenigstens, zum Theile als lösliches Kalkphosphat, so in der Georgine, wo sich, wie Leitgeb zeigte, das Phosphat im Alkohol in Form von Sphaeriten ausscheidet und im Salomonssiegel. In manchen Fällen (Begonia, Kartoffel, Canna) konnte ich allerdings gelösten Kalk in den Zellen nicht finden; es ist aber doch möglich, dass hier sehr feinkörniges festes Kalkphosphat, ähnlich wie in den Globoiden, vorliegt. Sulfate konnte ich in den untersuchten Fällen nicht mit Sicherheit nachweisen, was allerdings auf die die Ausscheidung deutlicher Krystalle verhindernde Beschaffenheit des Zellsafts zurückgeführt werden könnte. Chloride liessen sich überall nachweisen, namentlich reichlich im Rhizom von Polygonatum. Salpetersäure fand ich reichlich bei der Kartoffel (äusseres Parenchym), bei der Georgine und Canna, bei Begonia nur in einem Theile der untersuchten Knollen, in Hyacinthenzwiebeln und Rhizomen von Polygonatum und Convallaria gar nicht. Ich lasse es dahingestellt, ob dieses Fehlen constant ist oder von der chemischen Beschaffenheit des umgebenden Bodens herrührte.

Aehnliches wie von Rhizomen gilt auch von perennirenden als Reservestoffbehälter fungirenden oberirdischen Organen, so namentlich von dem Holze unserer Sträucher und Bäume, das Phosphate aufspeichert. (Vgl. darüber Dehèrain p. 23).

Bei der Keimung gleichen sich die Unterschiede zwischen Samen und anderen Reservestoffbehältern in Bezug auf die Phosphate aus; die organischen Verbindungen, in welchen letztere gleichsam verborgen waren, werden gespalten, so dass dieselben in der Keimpflanze auch in frischen Geweben nachweisbar werden.

Die Auswanderung der Phosphate ist vom Anfang der Keimung an, wie auch schon aus den makrochemischen Untersuchungen über die letztere hervorgeht, eine sehr beträchtliche, und zwar dient zur Leitung derselben, soweit sie als anorganische Salze wandern, das chlorophyllarme Rinden- und Markparenchym des Stengels und der Wurzel, sowie das Nervenparenchym der Blätter; ausserdem findet im Siebtheil der Gefässbündel eine Auswanderung phosphathaltiger organischer Körper statt,

1) Ich untersuchte Knollen der Kartoffel, Georgine, Begonia sp.; Rhizome von Polygonatum multiflorum, Convallaria majalis und Canna sp.

die uns hier nicht zu beschäftigen hat. In gewissen Fällen ist die wandernde Phosphorsäure nur oder beinahe nur an Kali gebunden, so beim Mais, wie sowohl aus den makrochemischen Untersuchungen Hornbergers, wie aus dem mikrochemischen Befunde hervorgeht. In anderen Fällen, so namentlich bei dem Treiben der Kaulome, wandern auch reichlich Kalk und Magnesia aus, ersterer in gewissen Fällen nachweisbar und wahrscheinlich überall ganz oder zum grossen Theile ebenfalls als Phosphat. Das weitere Schicksal dieser Phosphate wird uns im letzten Kapitel dieser Arbeit zu beschäftigen haben. Hier will ich nur hervorheben, dass in den Vegetationspunkten sehr reichlich, im Blattmesophyll etwas weniger Phosphorsäure in organischer, nur bei der Untersuchung der Asche nachweisbarer Verbindung sich anhäuft, während anorganische Phosphate gänzlich fehlen. Die Vegetationspunkte und das Blattmesophyll stellen demnach Endziele der Wanderung dar, Bildungsstätten phosphorsäurehaltiger organischer Verbindungen.

Die Nitrate und Chloride der Knollen wandern in denselben Geweben wie die Phosphate.

Das chlorophyllarme langzellige Parenchym der Kaulome und Blattnerven, in welchem bekanntlich Zucker und Amide geleitet werden, stellt demnach während der Keimung des Samen und anderer Reservestoffbehälter auch die Bahn dar, in welcher die Mineralsalze sich nach den Orten ihres Verbrauchs bewegen.

## 2. Aufspeicherung und Leitung der Mineralsäuren und Mineralbasen in der erwachsenen Pflanze.

Wie während der Keimung, so auch nachher, ist die Vertheilung der Mineralsalze keineswegs eine gleichmässige. Als Behälter derselben dienen vielmehr, unter normalen Umständen, beinahe ausschliesslich dieselben Gewebe, die wir auch während der Keimung diese Rolle übernehmen sahen, also das saftreiche und chlorophyllarme Parenchym von Mark und primärer Rinde der Wurzeln und Kaulome, sowie das sehr ähnliche Parenchym der Blattnerven. Hierzu kommt in vielen, aber nicht in allen Fällen, die Epidermis mit ihren Anhängen.

Das Blattmesophyll und die Holztheile der Gefässbündel enthalten unter gewöhnlichen Umständen meist weder Nitrate, noch anorganische Phosphate, noch Sulfate in nachweisbaren Mengen, Chloride dagegen habe ich auch im Blattmesophyll häufig gefunden. Wo das Substrat an den Salzen der einen oder der anderen der genannten Säuren reich ist, werden ihre Salze auch in den erwähnten Geweben nachweisbar.

Ausnahmslos frei von Mineralsalzen fand ich die Meristeme der Vegetationspunkte und secundären Zuwachszonen, die Pollenkörner, Ovula, Siebröhren, Milchröhren, cellularen und intercellularen Secretbehälter.

Das Vorkommen der Mineralsalze in den Pflanzen und die Art ihrer Vertheilung in den Geweben bietet grosse Unterschiede und erscheinen geeignet über manche Fragen des Stoffwechsels und der Biologie Licht zu werfen; ich werde daher im Folgenden die bisher darüber gesammelten Daten kurz zusammenstellen und dann auch den Aschenbestandtheilen der Mineralsäuren nicht enthaltenden Gewebe einige Zeilen widmen.

### Vorkommen und Vertheilung der Mineralsäuren in der Pflanze.

Die Befähigung Salze der Mineralsäuren aufzuspeichern kommt wohl allen Pflanzen in geringerem oder grösserem Grade zu, wie sich bei der Cultur auf einem Substrat, das solche in sehr grosser Menge enthält, zeigt. Unter gewöhnlichen Umständen zeigen sich aber viele Pflanzen nahezu oder ganz frei von Mineralsalzen, während solche bei anderen, auf demselben Substrat wachsenden Pflanzen, sehr reichlich auftreten können.

Manche Pflanzen beschränken dementsprechend ihre Salzaufnahme ungefähr auf den augenblicklichen Bedarf. Hierher gehören viele, wenn auch keineswegs alle Holzgewächse, z. B. die strauch- und baumartigen Rosaceen, Amentaceen, Coniferen, unter den krautigen Gewächsen wiederum namentlich Rosaceen (Arten von *Fragaria*, *Potentilla*, *Poterieen* etc.), auch einige Ranunculaceen (*Aconitum Napellus*, *Helleborus foetidus* etc.) Gerade entgegengesetzt verhalten sich viele andere, hauptsächlich krautige Gewächse, welche von sämtlichen Nährsalzen des Bodens grosse Mengen aufspeichern, so namentlich sämtliche Chenopodiaceen, Amarantaceen, Cruciferen, krautige Solanaceen (*Datura Stramonium*, *Hyoseyamus*, *Solanum nigrum*) überhaupt alle Gewächse, die häufig auf Schutt und an anderen salzreichen Standorten wachsen; diese ihre Neigung, grosse Menge löslicher Salze aufzuspeichern, tritt aber auch auf salzarmem Boden in auffallender Weise zum Vorschein. Viele Pflanzen endlich zeigen nur zu bestimmten Mineralsäuren grosse Begierde: Lösliche Phosphate findet man z. B. in sehr grosser Menge angehäuft im Parenchym der Stiele und Blätter der Rosskastanie<sup>1)</sup>, *Forsythia viridissima*, *Premna latifolia*, *Tectonia grandis*, *Vitex incisa*, *Allium Cepa*, *Ranunculus repens*, *Anemone japonica* u. a., während Nitrate, Sulfate und Chloride gar nicht oder nur in sehr geringer Menge nachweisbar sind.

Neigung, Chloride bei Ausschluss anderer Mineralsalze in ihren Blattgeweben aufzuspeichern, finden wir bei vielen Holzgewächsen, die unter natür-

1) Phosphatgehalt der Asche der Blätter nach Wolf 24,40 %.

lichen Bedingungen vorwiegend auf dem Strand wachsen, aber auch auf gewöhnlichem Boden sehr chlogierig bleiben, so, nach meinen Beobachtungen in Buitenzorg, bei *Bruguiera Rheedii*, *Sonneratia acida*, *Terminalia Catappa*, *Excoecaria Agallocha*, *Paritium tiliaceum*, *Climacandra obovata*. Dieselbe Eigenschaft, Chloride aufzuspeichern, bei Ausschluss anderer Mineralsalze, fand ich aber auch bei Holzgewächsen, die unter natürlichen Bedingungen nicht als Halophyten wachsen, aber meist mit Halophyten verwandt sind, so bei *Hibiscus Lampas*, *Abutilon atropurpureum*, *Brunfelsia americana*, *Derris sinuata*, *Clematis tubulata*, *Excoecaria bicolor*, *Terminalia Arjuna* und *bicolor*, *Sapium*-Arten und vielen anderen Euphorbiaceen. Auf dem Strande sind die Chloride zum grossen Theil in Form von Chlornatrium, an anderen weniger chlorreichen Standorten von Chlorkalium enthalten und befinden sich wohl vorwiegend in den Blättern.

Ob es Pflanzen giebt, die Nitrate oder Sulfate, bei Ausschluss anderer Mineralsalze, aufspeichern, ist mir nicht bekannt.

Der grosse Unterschied in Menge und Beschaffenheit des Vorraths an Mineralsalzen, den sich verschiedenartige Gewächse aus demselben Substrat verschaffen, trat z. B. in auffallender Weise bei der Pflanzengesellschaft hervor, die einen Composthaufen des Botanischen Gartens in Bonn überwucherte. So zeigten sich Nitrate in enormen Mengen bei *Impatiens parviflora*, *Fumaria officinalis*, *Atriplex hastata*, *Thlaspi arvense*, *Alliaria officinalis*, *Lamium purpureum*, *Datura Metel*, in geringer Menge dagegen bei *Vicia angustifolia*, sowie jungen Pflanzen von *Aesculus Hippocastanum* und *Acer* sp. Bei *Aesculus* und *Impatiens* waren grosse Mengen von Phosphaten aufgespeichert. Eine starke Reaction auf Chloride zeigten *Atriplex*, *Impatiens*, *Fumaria*, *Lamium*, während *Aesculus* und *Acer* kaum reagierten.

Instructiv war in derselben Hinsicht die Untersuchung der Gewächse, welche auf einigen Beeten der zu den Rosaceen gewidmeten Abtheilung des Botanischen Gartens wuchsen. Die auf ihren Salzgehalt geprüften Rosaceen ergaben eine auffallende Armuth an Salpetersäure, anorganischer Phosphorsäure und Chlor (*Fragaria vesca*, *Sanguisorba officinalis*, *Agri-monia Eupatorium*, *Acaena sarmentosa*, *Potentilla mollissima*), während einige zu anderen Familien gehörige Pflanzen, die als Unkräuter mit den Rosaceen wuchsen (*Impatiens parviflora*, *Calystegia sepium*, *Fumaria Vaillantii*, *Lamium album*, *Solanum nigrum*, *Euphorbia Peplus*, *Senecio vulgaris*), eine intensive Reaction auf Nitrate und Phosphate gaben und zum Theil auch sehr chlorreich waren (namentlich *Senecio*, *Euphorbia*, *Impatiens*, *Lamium*).

Der Modus der Vertheilung der anorganischen Salze im pflanzlichen Organismus zeigt, je nach der Qualität derselben, bedeutende Unterschiede. Zwar dienen zur Speicherung aller Salze, wie bereits früher erwähnt,

wesentlich nur das plasmaarme Parenchym der Rinde und des Marks, sowie dasjenige der Blattnerven und der Epidermalgebilde. Während aber Phosphate und Chloride in der Gesamtheit dieser Speicherzellen vorhanden sind, zeigen sich die Nitrate vielfach nur in einem Theile derselben. Auch sind die letzteren weit strenger an die Speichergewebe gebunden als die Phosphate und namentlich die Chloride. Nitrate sind im Mesophyll nur dann nachweisbar, wenn das Substrat sehr reich daran ist oder die Bedingungen für ihre Assimilation ungünstig sind; das Vorhandensein anorganischer Phosphate im grünen Blattgewebe ist schon eine gewöhnlichere Erscheinung, dasjenige von Chloriden, da wo die Pflanze zu ihrer Aufspeicherung neigt, die Regel. In Blüthentheilen, spec. in der Corolle, findet man häufig kleine Mengen Phosphate und grössere Mengen Chloride, während die Nitrate constant zu fehlen scheinen.

Die Vertheilung der Salze in der Pflanze zeigt auch je nach der Art mehr oder weniger grosse Unterschiede. So waren z. B. bei den jungen Exemplaren von *Aesculus* und *Acer*, die auf dem vorhin erwähnten Composthaufen gewachsen waren, Nitrate mit Diphenylamin beinahe nur in der Wurzel nachweisbar, während solche bei *Atriplex hastata* in der Wurzel ganz zu fehlen schienen, in sämtlichen Sprosstheilen dagegen massenhaft aufgespeichert waren. Die Phosphate zeigten sich bei allen drei Pflanzen hauptsächlich in der Wurzel, bei *Aesculus* auch in den Blattstielen angehäuft. Die Regel scheint jedoch für die Nitrate grösste Anhäufung im Stengelparenchym zu sein, während die Phosphate eine mehr gleichmässige Vertheilung, die Chloride eine Bevorzugung der grünen Organe zu zeigen pflegen.

### 3. Die Mineralbasen der anorganischer Säuren entbehrenden Gewebe.

Anorganische Salze fehlen, wie schon erwähnt, stets in den Urmeristemen, den Siebtheilen der Gefässbündel, den Milchröhren und Secretbehältern, den Pollenkörnern und Ovula und kommen im Blattmesophyll und Wassergewebe meist nur in geringer Menge vor. Die in diesen Geweben enthaltenen Mineralbasen befinden sich daher in organischer Verbindung, sind assimiliert.

Eine genauere Untersuchung des Gehalts dieser Zellen an anorganischen Basen würde gewiss dazu beitragen, die Rolle der letzteren im pflanzlichen Stoffwechsel zu beleuchten. Schon die noch unvollkommenen Methoden, deren ich mich bediente, haben Resultate ergeben, die einiges Interesse beanspruchen dürften.

Fangen wir mit den Meristemen an, so zeigten dieselben stets eine intensive Reaction auf Kali und Magnesia, während sich Kalk nicht nachweisen liess, so im Vegetationskegel der Sprosse von *Elodea cana-*

denis, *Hippuris vulgaris*, *Tradescantia Selloi*, der Luftwurzeln von *Philodendron canifolium*, *Anthurium*-Arten und verschiedener Orchideen, im Cambium von *Aesculus Hippocastanum*, *Alnus glutinosa*, *Rosa centifolia*, *Brassica oleracea*. — Phosphorsäurereaction wurde im Cambium hier und da, so bei *Aesculus*, beobachtet, dürfte aber von den älteren Zellen herrühren. Die Asche des Cambium der erwähnten Pflanzen zeigte eine ganz schwache Reaction auf Kalk.

In den Blattmesophyllzellen wurden Magnesia und Kali stets sehr reichlich gefunden, während Kalk häufig nicht nachweisbar war. Für letzteren bestand das Verfahren in Behandlung der Schnitte mit Kalioxalat-Eau de Javelle, Auswaschen derselben mit Wasser und mit Alkohol, und Untersuchung bei starker Vergrösserung in *Origanum-Oel*. Bei *Prunus Laurocerarus*, *Dianthus chinensis* wurde in den Zellen, die kein Kalkoxalat schon vorher enthielten, solches gar nicht gefunden; dieselben enthielten also keinen Kalk, oder doch nicht in nachweisbarer Menge. Bei *Nymphaea alba* wurde bei der erwähnten Behandlung reichlich Kalkoxalat im Schwammparenchym, dagegen keines in den Palissadenzellen ausgeschieden.

**Siebröhren.** Der frische Saft der Siebröhren von *Cucumis sativus* (Stengel) und *Cucurbita Pepo* (Stengel und unreife Frucht) gab eine intensive Reaction auf Kali und Magnesia, eine sehr schwache auf Kalk. In der Asche war Phosphorsäure ausserordentlich reichlich, Kalk in Spuren vorhanden.

Bei *Wistaria sinensis* liessen sich in den Siebröhren an Schnitten Kalk und Magnesia nachweisen; die kleinen Tropfen des Querschnitts reagierten intensiv auf Kali. Die Schnitte waren ausserordentlich reich an anorganischer Phosphorsäure, die jedoch dem Siebröhren-Inhalt zu fehlen schien.

Bei *Aristolochia Siphon* liess sich im Siebröhreninhalt der frischen Schnitte Kalk und Magnesia, nach dem Eintrocknen der Schnitte in Platinchlorid eine sehr grosse Kalimenge nachweisen.

Bei *Menispermum canadense* liess sich in den Siebröhren des Stengels sehr reichlich Magnesia und, nach Eintrocknen der Schnitte in Platinchlorid, Kali nachweisen. Spuren von Kalk waren ebenfalls erkennbar, dagegen keine anorganische Phosphorsäure. Der veraschte Bast gab intensive Phosphatreaction.

Die Milchsäfte und Gummiharze gaben keine Reaction auf anorganische Säuren. Folgende waren die Ergebnisse meiner mikrochemischen Untersuchung der Asche:

*Papaver somniferum*, junge Früchte von der Grösse einer Wallnuss bis nahezu zum fertigen Zustande: Phosphorsäure (intensive Reaction), Schwefelsäure (id.), Kali, Kalk, Magnesia.

Opium-Patna (von der hiesigen Sammlung): Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk, Kali; Magnesia und Natron fehlen.

Lactearium von *Lactuca virosa* (aus Zell): Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Kali (intensiv), Magnesia (id.), Kalk (schwach). — Natron fehlt.

*Euphorbia Lathyris*: Schwefelsäure, Spuren von Phosphorsäure, Kalk (bildet als  $\text{CO}_3\text{Ca}$  die Hauptmasse der Asche), zweifelhafte Spuren von Kali und Magnesia.

*Euphorbia procera*: Stengel blühender Pflanzen. Die Asche besteht beinahe nur aus kohlen-saurem Kalk, neben Spuren von Gyps. Kali, Natron, Magnesia, Phosphorsäure sind nicht nachweisbar.

Euphorbium des Handels. Die Asche besteht beinahe nur aus Carbonaten des Kalkes und der Magnesia. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali sind nicht nachweisbar.

*Ficus elastica*: Junger Trieb und Blattstiele desselben. Die Asche besteht vorwiegend aus kohlen-saurer Magnesia, untergeordnet aus kohlen-saurem Kalk; von Gyps sind Spuren vorhanden. Kali, Phosphorsäure, Chlor fehlen.

Ammoniacum: Sehr rein, milchweiss. Die massenhafte Asche besteht beinahe nur aus den Carbonaten des Kalks und der Magnesia; etwas Phosphorsäure ist nachweisbar.

Olibanum: Die sehr reichliche Asche besteht beinahe nur aus kohlen-saurem Kalk; Schwefelsäure und Phosphorsäure sind eben nachweisbar. Keine Reaction auf Magnesia, Kali, Natron.

Gummi-Resina *Hederæ*: Die Asche besteht wesentlich aus kohlen-saurem Kalk; auch etwas Magnesiacarbonat ist vorhanden. Keine Reaction auf Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali, Natron.

Pollenkörner. Der frische Zellinhalt des Pollens von *Hemerocallis fulva*, *Althæa rosea*, *Cucurbita Pepo* reagirt intensiv auf Kali und Magnesia; Kalk ist nicht nachweisbar. Nach der qualitativen Analyse von *Planta* enthält die Asche des Blütenstaubs von *Corylus Avellana* wenig Kalk, mehr Magnesia und Alkalien, viel Phosphorsäure, Spuren von Chlor.

### III. Die organischen Kalksalze der Pflanze.

In meiner Arbeit über die Kalkoxalatbildung in Laubblättern habe ich gezeigt, dass dieselbe in der Regel nicht ihrer Gesamtmenge nach an gleiche Bedingungen gebunden ist. Unabhängig von Licht, Chlorophyll und Transpiration wird in wachsenden Pflanzentheilen das primäre Kalkoxalat erzeugt. Im ausgewachsenen Blatt hört die Bildung desselben und manchmal von Kalkoxalat überhaupt ganz auf; in den meisten Fällen aber fährt die Erzeugung fort, aber von nun an nur in chlorophyllhaltigen transpirirenden Zellen unter dem Lichteinflusse. Ich habe diese zweite

Art der Kalkoxalatbildung als secundäre bezeichnet. Tertiär habe ich endlich das Kalkoxalat genannt, das in vergilbenden Blättern durch Wechselzersetzung von Kalioxalat und Kalksalzen entsteht.

Wie eben erwähnt, bilden nicht alle Blätter, in welchen primäres Kalkoxalat erzeugt wird, auch secundäres. So scheint letzteres bei manchen Monocotylen, wie Iris, Funkia, aber auch bei Dicotylen, z. B. den Onagraceen, zu fehlen.

Die Resultate, zu welchen ich gelangt bin, sind von Kohl in der Hauptsache bestätigt worden. Ein Hauptunterschied beruht darauf, dass er einen vierten Modus der Kalkoxalatbildung unterscheidet, den er als tertiär bezeichnet, während mein tertiäres Kalkoxalat von ihm quartäres genannt wird. Da jedoch dieses Kohl'sche tertiäre Kalkoxalat in Laubblättern nicht oder in ganz untergeordneter Weise auftreten soll, so war hierin bisher ein Gegensatz unserer Anschauungen eigentlich nicht vorhanden. Ausserdem nimmt Kohl an, dass das Kalkoxalat weniger wanderungsfähig ist als ich es in meiner Arbeit darstelle, und sich nicht als solches bewegt, sondern zunächst eine Zersetzung erleidet.

Es war schon, als ich die Kalkoxalatbildung in Laubblättern untersuchte, meine Absicht, dieselbe später auch in den anderen Organen zu verfolgen. Die Resultate meiner diesbezüglichen Beobachtungen sind im Nachherigen mitgetheilt, und zwar, abgesehen von einigen Zusätzen in Anmerkungen, so, wie sie bereits vor Erscheinen des Kohl'schen Buches niedergeschrieben worden waren, da letzteres meine diesbezüglichen Anschauungen nicht modificirt hat. Diesem Abschnitt will ich aber einen solchen vorausstellen, in welchem ich die, ausser von Kohl, auch von Wehmer discutirte Frage der Wanderung des Kalkoxalats bespreche. Die vom letzteren Autor vertretenen Anschauungen sind von Kohl einer scharfen Kritik unterzogen worden, welcher ich mich in der Hauptsache anschliessen muss; die Thatsachen an sich bilden aber einen nicht werthlosen Beitrag zu der Kalkoxalatbildungsfrage.

### Entstehung und Wanderung des Kalkoxalats.

Das Kalkoxalat tritt in der Pflanze in Krystallform auf und ist dementsprechend in dem Medium, wo es entsteht, etwas, wohl nur spurweise, löslich, da die Krystallisation eines Körpers einen gelösten Zustand desselben voraussetzt <sup>1)</sup>, ausser bei einigen molecularen Umlagerungen, wie sie beim Uebergang des monoklinen in rhombischen Schwefel stattfinden, — Fälle, die hier gar nicht in Betracht kommen können. Da die Kalkoxalatkrystalle häufig sehr gut ausgebildet und relativ gross sind, so muss das Salz im umgebenden Medium ziemlich leicht beweglich sein.

1) Auch die Krystallisation aus dem Schmelzfluss gehört, wie es O. Lehmann zeigt, als Specialfall hierher.

Wehmer ist von der Ansicht ausgegangen, das Kalkoxalat wäre unlöslich und könnte dementsprechend nicht wandern. Es ist mir nicht eingefallen, in meiner früheren Arbeit die Löslichkeit des Kalkoxalats zu betonen, da sie ja bei einem krystallisirenden Körper ganz selbstverständlich ist.

In einer Salzlösung, deren Concentration sich nie rasch über den Sättigungspunkt erhebt, z. B. bei langsamem Eindampfen oder bei langsamer neuer Zufuhr des Salzes, werden relativ nur wenige Krystalle gebildet, die als Anziehungscentra auf eine mehr oder weniger grosse Entfernung wirken. Solche Krystalle zeigen nicht nur bedeutendere Grösse, sondern meist auch vollkommenerer Ausbildung, als solche, die beim plötzlichen Ueberschreiten des Sättigungspunktes gebildet werden.

Die Gesamtheit der Cystoplasten des grünen Blattgewebes, die ja ein zusammenhängendes Ganzes bilden, enthält höchst wahrscheinlich während der secundären Kalkoxalatbildung eine Lösung des Salzes, die meist ganz in der Nähe des Sättigungspunktes verbleibt; die Zahl der Krystalle ist dementsprechend relativ gering. In vielen Zellen finden wir nur einen Krystall (bezw. eine Druse); derselbe wächst nicht blos auf Kosten des in unmittelbarer Nähe gebildeten Salzes, sondern bildet den Mittelpunkt einer Anziehungssphäre, die sich weit über die Zelle hinaus erstrecken kann, ähnlich wie bei der Bildung des Inulins bei langsamer Ausscheidung. Wenn wir daher vielfach benachbarte grüne Zellen theils mit, theils ohne Kalkoxalatkrystalle sehen, so ist daraus nicht zu schliessen, dass die Kalkoxalatbildung nur bestimmten Zellen zukommt, sondern es ist die nothwendige Folge des Krystallisationsprocesses. Die Kalkoxalatbildung kann in allen Zellen gleich stark vor sich gehen und doch nur der zehnte, der hundertste oder noch ein viel geringerer Theil der Zellen Krystalle enthalten. Eine Wanderung des Kalkoxalats im Blatt muss stattfinden, da dasselbe sonst nicht in Krystallen, sondern als feinstes amorphes Staub auftreten würde.

Nun sehe ich in vielen Blättern das secundäre Kalkoxalat regellos im Mesophyll zerstreut, in anderen mehr oder weniger streng auf bestimmte Zellen, sogen. Krystallzellen bezw. Raphidenzellen, localisirt. In allen diesen Fällen ist seine Bildung aber an die gleichen Bedingungen gebunden, wir müssen also doch annehmen, dass sie in wesentlich gleicher Weise vor sich geht. Zumal ist die Erzeugung des Kalkoxalats an die Thätigkeit des Plasma, spec. an diejenige der Chlorophyllkörner, gebunden, und die Krystall- und Raphidenzellen sind plasmaarm und enthalten wenig oder gar kein Chlorophyll. Es wird uns daher wahrscheinlich dünken, dass diese Krystallzellen nur Speicherorgane für das in grünen Zellen gebildete Salz darstellen, und diese Annahme ist sowohl durch meine Beobachtungen, als durch diejenigen Kohl's und Wehmer's, wesentlich unterstützt worden. Der Unterschied

in unseren Ansichten besteht nur darin, dass Kohl, aus mir nicht recht verständlichen Gründen, eine Zersetzung und Neubildung des Salzes annimmt, anstatt dasselbe sich als solches bewegen zu lassen, während Wehmer, die von ihm in Anschluss an meine Befunde festgestellten Erscheinungen, die für meine Ansicht sprechen, als abnorm bezeichnet. Worin diese Abnormität aber eigentlich besteht, wird gar nicht erklärt, wie es auch Kohl hervorhebt.

Es fragt sich nun, wie wir uns die Thätigkeit dieser Krystallzellen vorstellen sollen. Wir könnten auf die Dunkelheit, welche die Vorgänge der Zucker- und der Asparaginwanderung umhüllt, hinweisen, wo im lebenden Organ die Fortbewegung eines gelösten Stoffes in bestimmten Bahnen nach bestimmten Orten stattfindet, ohne dass wir im Stande wären, dieselbe zu erklären. In dem uns beschäftigenden Falle ist aber die Erscheinung einer physikalischen Deutung zugänglich. Damit das Kalkoxalat sich in den Krystallzellen anhäuft, braucht es in denselben nur noch weniger löslich zu sein, als im grünen Blattparenchym. Das osmotische Gleichgewicht wird dann fortwährend zu Gunsten der Krystallzellen gestört und eine Anhäufung des gesammten Kalkoxalats in denselben würde schliesslich, bei hinreichend langer Lebensdauer des Blattes, eintreten können.

Ich möchte keineswegs behaupten, dass die gegebene Erklärung der Wirklichkeit entspricht; ich wollte nur zeigen, dass die Erscheinung nicht undenkbar ist, sondern sich sogar künstlich nachahmen liesse.

Ich habe an dem, was ich in meiner früheren Arbeit gesagt habe, dementsprechend nur wenig zu ändern, nämlich nur, dass ich mir damals die Wanderung des Kalkoxalats als intensiver vor sich gehend gedacht habe, als sie es wirklich sein dürfte. Dieser Punkt ist aber, obwohl an sich nicht unwichtig, für den Gegenstand dieser Arbeit irrelevant.

### Die Kalkoxalatbildung ausserhalb der Blätter.

Bei krautigen Pflanzen ist es ein leichtes, sich zu überzeugen, dass die Kalkoxalatbildung in Stengel und Wurzel an ähnliche Bedingungen geknüpft ist, wie in den Laubblättern. Primäres Kalkoxalat wird bei Pflanzen, die solches in ihren Laubblättern erzeugen, auch in den Caulomen und meist in den Wurzeln erzeugt, und zwar nur in der wachsenden Region unterhalb der Urmeristeme. Nach vollendeter Streckung, wohl meist schon früher, hört die Kalkoxalatbildung in nicht grünen Zellen auf, während sich in chlorophyllführenden Zellen, und zwar vorzugsweise an der Peripherie, secundäres Kalkoxalat anhäuft.

Am geeignetsten zur Untersuchung sind langgestreckte Sprosse und Wurzeln, z. B. die Stengel von *Tradescantia Selloi* und habituell ähnlicher anderer Arten, besser noch diejenigen von *Begonia*- und die ungeheuer langen Wurzeln von *Philodendron*-Arten. Bereits Hilgers war

zu dem Ergebnisse gelangt, dass die Krystalle schon in noch in die Länge wachsenden Pflanzentheilen ihre definitive Grösse und Zahl erreichen; der genannte Autor hatte aber blos Pflanzen untersucht, welche ausschliesslich primäres Kalkoxalat bilden, während die vorhin zur Untersuchung empfohlenen Gewächse auch secundäres Kalkoxalat in grosser Menge erzeugen, in den Stengeln jedoch blos in der chlorophyllreichen Peripherie, während im Mark nur solange eine schwache Zunahme der Krystalle in den erwachsenen Internodien sich zeigt, als das Chlorophyll ziemlich reichlich bleibt und das Licht hinreichenden Zutritt erhält. In den von Stärke strotzenden älteren Zellen hört die Zunahme des Kalkoxalats gänzlich auf; ja, es kann sogar bei *Begonia* Wiederauflösung desselben stattfinden.

Weit complicirtere Erscheinungen zeigen sich in Pflanzentheilen mit ergiebigem Dickenzuwachs, also namentlich in den Holzgewächsen. Allgemein bekannt ist der grosse Reichthum der Mehrzahl der Baumrinden an Kalkoxalat, und dieser Umstand wurde von Sachs zu Gunsten der Annahme, dass die Siebröhren den Sitz der Eiweissbildung darstellen, benutzt <sup>1)</sup>.

Es ist, nachdem festgestellt wurde, dass das Längenwachsthum mit Kalkoxalatbildung verknüpft ist, a priori sehr wahrscheinlich, dass Aehnliches auch von dem Dickenwachsthum gelten wird. Nähere Untersuchung zeigte mir in der That, dass die Kalkoxalatbildung in der Rinde mit der Thätigkeit des Cambium, nicht mit derjenigen der fertigen Siebröhren, verknüpft ist. Die Feststellung dieser Thatsache war allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, da hier, ähnlich wie in den Laubblättern, die Wanderungsfähigkeit des Kalkoxalats unter Umständen verwirrende Erscheinungen hervorruft. Der eben aufgestellte Satz ergab sich dennoch mit voller Sicherheit aus folgenden Erscheinungen:

1. Ist das Kalkoxalat ein Produkt der Siebröhren, so wird dasselbe auch da von den letzteren erzeugt, wo secundäres Dickenwachsthum nicht stattfindet. Nähere Untersuchung zeigt jedoch, dass in Organen ohne secundäres Dickenwachsthum Kalkoxalatbildung im Siebtheil der Gefässbündel nicht stattfindet, auch da, wo solche in anderen Geweben reichlich auftritt (*Tradescantia*, *Araceen* etc.). Auch fehlt es in der Regel in den Gefässbündeln dicotyler Blätter, auch solcher Gewächse, die in ihrem secundären Baste reichlich Kalkoxalat erzeugen; da, wo solches auch in den Siebtheilen der Blätter auftritt, ist ebenfalls eine Cambiumzone dauernd thätig (*Eucalyptus* etc.).

---

1) Diese Sachs'sche Annahme wird auch von Kohl, l. c. p. 44 ff., bestritten, jedoch, wie mir scheint, nicht widerlegt.

2. Ist die Annahme, dass die Stoffwechselforgänge in den Siebröhren mit der Ausscheidung von Kalkoxalat verbunden sind, richtig, so wird letztere in Baumrinden von Innen nach Aussen zunehmen müssen. In manchen Rinden kann man sich leicht überzeugen, dass die Krystalle in definitiver Grösse und Zahl schon in der Nähe des Cambium auftreten, so z. B. in schematischer Deutlichkeit in der Granatrinde; unter Umständen kann sogar, wie noch nachher des Näheren erwähnt werden soll, eine rasche Abnahme durch Wiederauflösen von Innen nach Aussen stattfinden.

In vielen alten Rinden, z. B. bei Nadelhölzern, in der Condurango-Rinde u. s. w., ist hingegen eine Zunahme der Krystalle von Innen nach Aussen erkennbar, so dass die Annahme, dass Kalkoxalatbildung mit der Thätigkeit fertiger Siebröhren stattfindet, beim ersten Blicke eine Bestätigung zu erfahren scheint. Nähere Untersuchung zeigt jedoch, dass die Krystalle in Zonen des Bastes zunehmen, in welchen die Siebröhren längst ganz zusammengedrückt sind, so dass auch diese Befunde sich nicht zu Gunsten der Eiweissbildungshypothese verwenden lassen. Dagegen werden uns dieselben leicht verständlich, wenn wir annehmen, dass das nur zum kleinsten Theil in den Stoffwechsel zurückkehrende Kalkoxalat nach den äusseren, alternden und bald abfallenden Rindenschichten wandert, um aus dem Wege geschafft zu werden. Derartige Wanderungen habe ich früher für die Blätter beschrieben, und der Umstand, dass die Krystallkammern Begleiter der Fasern sind, wurde bereits von Sanio in ähnlicher Weise gedeutet.

Zur Gewissheit konnten jedoch solche Vorstellungen, soviel sie auch für sich a priori haben mochten, nicht führen; ich wandte mich daher an Objecte, von welchen eine bestimmte Beantwortung der Frage zu erwarten war.

Als sichergestellt muss nämlich die Unabhängigkeit der Kalkoxalatbildung von den Siebröhren betrachtet werden, wenn es gelingt, den Nachweis zu liefern, dass auch in siebröhrenfreiem secundärem Baste Kalkoxalat gebildet wird. Dieser Nachweis befindet sich aber bereits in de Bary's Vergl. Anatomie p. 595.

Bekanntlich befinden sich bei Arten der Gattung *Strychnos*, wie es de Bary zuerst erkannte, die Siebröhren, begleitet von ihren Geleitzellen und anderen zartwandigen Elementen, in Form dünner Stränge im Holze eingesprengt, während der nur wenig entwickelte Bast der Siebröhren ganz entbehrt. Bereits de Bary betont den Reichthum dieses siebröhrenfreien Bastes an Kalkoxalat, und zwar für eine unter dem Namen *Str. nux vomica* (?) bezogene Art.

Aehnliche Verhältnisse fand de Bary in dem Stamme einer Art der zu den *Malpighiaceen* gehörenden Gattung *Dicella*. Hier wird von der Rinde hervorgehoben, dass »in ihren schmalen zerstreuten Fasern und

viele kleine Krystalldrüsen führenden Bast-schicht Siebröhren nicht gefunden werden konnten«, während solche sich, wie bei *Strychnos*, im Holze befanden.

Mir standen zur Verfügung Stammstücke von *Strychnos triplinervia*, die theils von mir bei Blumenau, theils von Dr. Schenck bei Rio gesammelt worden waren. Der Freundlichkeit des letzteren verdanke ich ausserdem ein Stammstück von *Str. brasiliensis* (Blumenau) mit normaler Holz-structur und ein solches einer unbekanntenen, von ihm bei Pernambuco gesammelten Art, die sich, bei sonst wesentlich gleicher Structur wie *St. triplinervia*, als krystallfrei erwies. Die von de Bary für *Str. nux vomica* (?) festgestellten und die jetzt von *Str. triplinervia* zu schildernden Verhältnisse sind demnach nicht für alle Arten der Gattung gültig.

Allem Anscheine nach verhält sich *Strychnos triplinervia* in Bezug auf das Kalkoxalat ganz ähnlich wie die von de Bary untersuchte Art. Auch hier strotzt der Bast von Kalkoxalatkrystallen. Solche, aber von geringerer Grösse, befinden sich auch in den Siebröhren führenden Strängen, die ich nicht ohne weiteres als Siebbündel bezeichnen möchte, da sie aus zwei wohl unterscheidbaren Theilen zusammengesetzt sind, von welchen der innere Siebröhren führt, während der äussere nur aus Stärke- und krystallführenden Zellen besteht. Krystalle fehlen den fertigen Strängen in dem eigentlichen Siebtheile ganz oder sind auf eine einzige Zellreihe beschränkt, und auch da nur in geringer Menge vorhanden; ausserdem liegen sie in grosser Menge an der Peripherie des Stranges. Noch in Bildung begriffene Stränge enthalten Krystalle auch zwischen den Siebröhren; es findet also eine nachträgliche Umlagerung statt.

Eine Zunahme der Krystalle findet in den siebröhrenführenden Strängen, sobald dieselben fertig sind, nicht mehr statt. Das Vorkommen von Kalkoxalat in diesen Strängen ist also keineswegs auf synthetische Vorgänge in den Siebröhren zurückzuführen, da sonst eine Zunahme der Krystalle stattfinden würde. Die Erscheinung findet vielmehr höchst wahrscheinlich darin ihre Erklärung, dass die Elemente des Bastes den wachsenden Theilen Stoffe zuführen, deren Bearbeitung mit der Ausscheidung von Kalkoxalat verbunden ist; näheres darüber wird in einem späteren Kapitel enthalten sein.

Noch eine Reihe anderer Erscheinungen haben die Richtigkeit meiner Annahme bestätigt, nämlich die Kalkoxalatbildung in Stämmen mit abnormem Dickenwachsthum, wo die Wanderung nach Aussen erschwert ist. Zu dieser Untersuchung geeignetes Material boten die von Dr. Schenck und von mir aus Brasilien mitgebrachten Sammlungen. Die Namen verdanke ich meinem genannten Freunde.

Auf wiederholter Cambiumbildung beruht das Dickenwachsthum der zu den Polygalaceen gehörigen Liane *Securidaca Selloana*. Die successiven Bastzonen enthalten reichlich grosse Prismen von Kalkoxalat, und zwar

sind die Krystalle ebenso gross und zahlreich in den allerneuesten grössten, wie in den älteren tieferen Bastzonen; ganz ähnlich verhält es sich mit dem Kalkoxalat in der Euphorbiacee *Fragariopsis scandens*, wo dasselbe jedoch weniger reichlich ist.

Bei *Gomphrena holosericea* (Amaranthaceae) findet eine wiederholte Bildung von Gefässbündelringen statt. Hier wird in den Siebtheilen kein Kalkoxalat erzeugt, reichlich dagegen in dem dazwischen liegenden Parenchym. Die Drusen haben schon in der Nähe des Cambium ihre maximale Anzahl und Grösse; sie nehmen nach Innen nicht nur nicht zu, sondern ab, und verschwinden gänzlich, mit Ausnahme des im Mark enthaltenen.

Es geht aus diesen Befunden mit voller Sicherheit hervor, dass die Kalkoxalatbildung im Bast, bezw. in ausserhalb des Bastes liegenden Siebgruppen, ganz ähnlich wie in in die Länge wachsenden Pflanzentheilen, mit den Vorgängen des Wachstums, nicht mit der Bildung organischer Stoffe durch die Siebröhren zusammenhängt. Das bei dem secundären Dickenwachsthum gebildete Kalkoxalat ist dementsprechend dem primären zu rechnen.

Man könnte sich vielleicht wundern; dass das Kalkoxalat im Bast, nicht auch im Holze ausgeschieden wird. Es ist jedoch dagegen einzuwenden, dass es thatsächlich zahlreiche Fälle von Kalkoxalatbildung im Holze gibt (z. B. in den Markstrahlen des Holzes von *Camellia*, der Maserrinde des Rhabarbers etc.)<sup>1)</sup>; die Bevorzugung des Bastes ist übrigens aus zwei Gründen wohl begreiflich. Erstens wird durch eine Ausscheidung des zum grössten Theile nutzlosen Produkts nach aussen dessen baldige gänzliche Beseitigung erreicht, zweitens liefert, wie wir später sehen werden, der Bast die Stoffe, aus welchen das Kalkoxalat oder wenigstens das demselben vorausgehende Kalioxalat erzeugt wird.

Die Richtigkeit unserer Ansicht über die Kalkoxalatbildung im Baste geht endlich auch aus dem Umstande hervor, dass auch die Peridermbildung in vielen Fällen mit Kalkoxalatbildung verknüpft ist, und zwar vornehmlich da, wo neben Kork auch Phelloderm erzeugt wird. Das Kalkoxalat liegt dann in den Zellen des Phelloderms.

Ein ausgezeichnetes Beispiel des Vorkommens von Kalkoxalat im Phelloderm zeigte die schon erwähnten *Strychnos triplinervia* und *Securidaca Selloana*, ferner *Bignonia unguis* (Raphiden), eine nicht bestimmte *Dalbergiee* von Rio de Janeiro, *Canella alba* und *Cinnamodendron corticosum*, wo sie schon de Bary hervorhebt, u. a. m. Wahrscheinlich würde eine diesbezügliche genauere Untersuchung eine ungefähr ebenso

1) Mehrere Beispiele bei Kohl, S. 36.

grosse Verbreitung des Kalkoxalats im Phelloderm, wie im Bast, ergeben. Herr Geheimrath Strasburger hatte, unabhängig von mir, bei Coniferen die gleiche Beobachtung gemacht.

Da, wo nur Kork gebildet wird, ist die Kalkoxalatbildung weniger ergiebig und schwerer zu constatiren, da eine Ablagerung in dem Korne nur selten stattfindet und eine Bildung in der primären Rinde als Zuwachs der schon in derselben abgelagerten Krystalle, wenn sie nicht sehr reichlich ist, sich nur schwer feststellen liesse.

Das reichlichere Auftreten bei gleichzeitiger Phellodermbildung ist übrigens leicht begreiflich, da letztere mit der Erzeugung von Nuclein und diese, wie wir nachher sehen werden, mit derjenigen von Kalkoxalat verknüpft ist, während bei ausschliesslicher Korkbildung jedenfalls nur sehr wenig neue Kernsubstanz entsteht.

#### Pflanzen ohne Kalkoxalat.

Die Kalkoxalat bildenden Pflanzenarten sind bekanntlich sehr zahlreich; es gibt aber dennoch viele Gewächse, die desselben entbehren, und da wo es vorhanden, wird es häufig nur im Zusammenhang mit dem Wachsthum, also primär, nicht auch in den grünen Geweben, als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Bodensalze erzeugt.

Diese Unterschiede können wir auf zwei Ursachen zurückführen. Entweder ist die Bildung von Kalkoxalat eine Eigenthümlichkeit gewisser Gewächse, ohne Analogon bei den anderen, oder es wird bei den des Kalkoxalats entbehrenden Pflanzen, im Zusammenhang mit den gleichen Processen, ein anderes Kalksalz erzeugt. Die letztere Hypothese ist a priori die wahrscheinlichere, da wir wissen, dass kohlsaurer, äpfelsaurer und weinsaurer Kalk bei vielen Pflanzen nachgewiesen worden sind.

Es ist namentlich durch die Untersuchungen Neubauer's und Hilger's festgestellt worden, dass die Weinblätter, ausser oxalsaurem, sehr reichlich weinsauren und äpfelsauren Kalk enthalten. Das Kalkoxalat wird aber in Weinblättern bei weitem der Hauptmasse nach, wenn nicht ausschliesslich, primär erzeugt; nichtsdestoweniger nimmt der Gehalt der Asche des erwachsenen Blattes an kohlsaurem Kalke beständig und sehr bedeutend zu. So enthalten nach Hilger die frischen Blätter im Juli 2,03 % ihrer frischen Substanz an Asche, wovon 34,26 % aus kohlsaurem Kalk bestehen, während im Oktober der Gehalt an Asche 2,89 %, derjenige an kohlsaurem Kalk in derselben 50,44 % beträgt.

Es findet demnach, ähnlich wie in Blättern, die secundäres Kalkoxalat erzeugen, eine bedeutende Zunahme des Kalkgehalts mit dem Alter statt, die durch die geringe secundäre Kalkoxalatbildung nicht erklärt werden kann.

Nähere Untersuchung zeigt uns, dass diese Zunahme, zum grossen Theile derjenigen der im Zellsafte löslichen Kalksalze, also des wein- und äpfelsauren Kalkes zuzuschreiben ist. Dass gleichzeitig eine beträchtliche Zunahme ungelösten Kalks, als Einlagerung in der Membran, stattfindet, ist mindestens sehr wahrscheinlich.

Die mikrochemische Untersuchung von Blättern des Weinstocks oder der sich ganz ähnlich verhaltenden wilden Rebe zeigt, dass der Zellsaft sämtlicher Zellen des Mesophylls, des Nervenparenchyms und der Epidermis reich ist an gelösten Kalksalzen (Tartrat und Malat), während in Blättern, wo secundäres Kalkoxalat gebildet wird, in den Mesophyllzellen wenigstens, lösliche Kalksalze nicht nachweisbar sind. Diese gelösten Kalksalze verhalten sich ganz ähnlich wie secundäres Kalkoxalat; sie nehmen mit dem Alter an Menge zu; sie sind in stark beleuchteten Blättern weit reichlicher vorhanden als in Schattenblättern.

In den vergilbenden Blättern von *Vitis vinifera* und *V. Labrusca*, sowie in *Ampelopsis*, wird als Ersatz für das tertiäre Kalkoxalat, tertiäres Kalktartrat krystallinisch ausgeschieden. Die Krystalle haben die beim Kalktartrat gewöhnliche Form eines rhombischen Prisma mit Mikrodoma, selten Makrodoma. Sie sind sehr ungleich gross, am grössten im Blattstiele zwischen den Gefässbündeln und an der Markseite der letzteren, dagegen aber klein, meist in Form winziger Körnchen, in den peripherischen Stielzellen. Gut ausgebildete Krystalle sind in den Rippen vorhanden, während das Mesophyll nur kleine Körnchen enthält. Die Krystalle waren in den untersuchten Blättern von *V. Labrusca* grösser als bei *V. vinifera*, ob dieses durchgehend der Fall, mag dahingestellt bleiben.

Das Kalktartrat ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Kalilauge, leicht in verdünnter, schwer in concentrirter Essigsäure. Auf der ungleichen Löslichkeit in Essigsäure, je nach der Concentration derselben, beruht eine höchst eigenartige Erscheinung. Legt man einen Schnitt mit unversehrten Zellen in mässig verdünnte Essigsäure, so sieht man die Krystalle in den Zellen sich zuerst zum Theil auflösen; da aber im Zellinhalt die Concentration der Säure sich allmählich steigert, so scheidet sich nach und nach das Salz wieder aus, und zwar durch Heranwachsen der unvollständig gelösten grösseren Krystalle. Auf diese Weise wird eine geringere Anzahl modellartig ausgebildeter Krystalle ausgeschieden.

Ob ausser dem Kalktartrat auch Kalkmalat tertiär entsteht, ist mir nicht bekannt. Bei der unvollkommenen Krystallisation des letzteren Salzes muss es dahingestellt bleiben, ob ein Theil der Krystallkörner aus diesem oder dem Tartrat besteht.

Auch kohlen-saurer Kalk wird wohl in vielen Fällen als Ersatz des Kalkoxalats erzeugt. Dafür sprechen die Beobachtungen von Chareyre und Kohl über die Cystolithen und diejenigen von Hassak über die Bildung der Kalküberzüge von Wasserpflanzen, spec. von *Chara foetida*.

Die Cystolithenbildung der Artocarpeen scheint an ähnliche Bedingungen geknüpft zu sein wie diejenige des secundären oxalsauren Kalks; sie findet nur in der chlorophyllhaltigen Zelle unter Lichteinfluss statt. Ganz anders bei den Acanthaceen, wo sie sich ähnlich wie diejenige des primären Kalkoxalats verhält, schon dicht unterhalb des Vegetationspunktes beginnt und sowohl in etiolirten als in grünen Theilen normal vor sich geht.

Die Ueberzüge an der Oberfläche von Wasserpflanzen sind jedenfalls theilweise, wie es Pringsheim nachgewiesen, auf die Zersetzung des doppelkohlen-sauren Kalks des Medium zurückzuführen. Wie aber Hassak an *Chara foetida* nachgewiesen hat, ist diese Pflanze im Stande, auf Kosten anderer anorganischer und organischer Kalksalze ebenfalls, und zwar nur unter Lichteinfluss, Kalkcarbonat zu erzeugen. Wenn die Annahme des genannten Beobachters, dass diese Kalkcarbonatbildung auf Wechselersetzung mit einem von der Pflanze ausgeschiedenen kohlen-sauren Alkali beruht, sich bestätigt, so hätten wir darin, wie im nächsten Capitel dieser Arbeit gezeigt werden soll, eine weitere Stütze zu Gunsten der Analogie zwischen der Bildung von Kalkcarbonat und secundärem Kalkoxalat.

Es gibt endlich eine Anzahl Pflanzen, bei welchen der organische Kalk in keiner der erwähnten Formen auftritt, z. B. bei vielen Gefäßkryptogamen, Gräsern, Cruciferen, Compositen. Es wäre höchst wünschenswerth, dass uns ein Chemiker mit der Natur der in diesen Pflanzen gelöst vorkommenden oder in der Membran eingelagerten organischen Kalksalze bekannt mache, ähnlich wie es z. B. Hilger für den Weinstock gethan. Dann wird es vielleicht auch möglich werden, auf mikrochemischem Wege das Verhalten dieser Salze genau zu prüfen. Nach den vorliegenden Analysen und meinen Beobachtungen kann es schon kaum einem Zweifel unterliegen, dass hier auch ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei Kalkoxalatpflanzen, vorhanden sind. Dass auch hier mit dem Alter eine bedeutende Zunahme der organischen Kalksalze stattfindet, geht aus den Analysen von Church für *Ilex Aquifolium* hervor und lässt sich beim Mais, bei Cruciferen, Compositen etc. an der höchst ungleichen Menge des kohlen-sauren Kalks in der Asche leicht nachweisen. Die Abhängigkeit der Bildung nicht näher bestimmbarer organischer Kalksalze vom Chlorophyll konnte ich an panachirten Blättern von *Zea Mais*, *Petasites* sp., *Funkia ovata* feststellen, welche letztere zwar primäres, aber kein secundäres Kalkoxalat erzeugt, während die beiden erstgenannten überhaupt kein Kalkoxalat enthielten. Die Fähigkeit kalkoxalatfreier Gewächse,

in ihren Blättern organische Kalksalze aus anorganischen (Kalknitrat, Kalkphosphat und Gyps kamen zur Verwendung) herzustellen, zeigten Wasserculturen von *Zea Mais*.

Dass in allen diesen Fällen erst genauere Untersuchungen zu definitiver Entscheidung führen werden, liegt auf der Hand. Mit grösster Wahrscheinlichkeit lässt sich jedoch aus der Gesamtheit unserer Beobachtungen und derjenigen der citirten anderen Forscher schon schliessen, dass Vorgänge, die der primären, secundären und tertiären Kalkoxalatbildung entsprechen, auch in kalkoxalutfreien Pflanzen vor sich gehen, mit dem Unterschiede, dass die Oxalsäure durch andere organische Säuren ersetzt wird.

Es soll jedoch keineswegs behauptet werden, dass alle Ablagerungen organischer Kalksalze sich auf die eben erwähnten Prozesse zurückführen lassen werden. Einen ganz anderen Ursprung zeigen vielmehr die Kalküberzüge bei Wasserpflanzen, soweit sie aus der Zersetzung des doppelkohlsauren Kalks herrühren, und die grossen Mengen kohlsauren Kalks, die von Molisch im Kernholze vieler Bäume nachgewiesen worden sind, dürften ebenfalls in ihrer Entstehung keine Analogie zum Kalkoxalat zeigen. Das Gleiche gilt vielleicht auch von den Kalkschuppen der *Saxifrageen*, sowie mancher anderen Arten des Auftretens des kohlsauren Kalks und anderer organischer Salze derselben Basis.

#### **IV. Zur Kenntniss der Rolle des Kalks und des Kali im Stoffwechsel.**

Unsere mikrochemischen Methoden gestatten die Vertheilung der Basen im pflanzlichen Organismus weit genauer zu verfolgen als die makrochemischen. Während der Chemiker stets mit grösseren Mengen Substanz zu verfahren hat, die aus den verschiedenartigsten Geweben bestehen, können wir Kalk und Magnesia innerhalb der Zellen nachweisen, und wenn auch letzteres für das Kali meist nicht gelingt, so können wir dessen Anwesenheit oder Fehlen doch am kleinsten Gewebestück feststellen.

Die mikrochemische Untersuchung der Vertheilung der drei erwähnten Basen hat einen auffallenden Unterschied zwischen Kalk einerseits, Kali und Magnesia andererseits erwiesen. Die beiden letzteren sind gelöst in jeder Zelle vorhanden, namentlich in den Meristemen, während der Kalk dem Zellinhalt bestimmter Gewebecomplexe ganz fehlt. Als kalkfrei erwiesen sich namentlich die Zellen der Meristeme. Kalk finden wir auch in vielen Mesophyllzellen in nachweisbaren Mengen nicht. Für die Vorgänge der Assimilation scheint er daher unnöthig zu sein und diese Entbehrlichkeit ist thatsächlich schon von Böhm, dessen Angaben ich bestätigen kann, an kalkfrei gezogenen Pflanzen festgestellt worden. Hiergegen sind die Mesophyllzellen stets sehr kali- und magnesiareich. Die wichtigsten Vorgänge des pflanzlichen Stoffwechsels,

Synthese der Kohlehydrate, der Eiweisskörper und Nucleine und Bildung der organisirten Plasmagebilde scheinen daher ohne Anwesenheit von Kalk stattfinden zu können, dagegen des Vorhandenseins reichlicher Mengen von Kali und Magnesia zu bedürfen.

Nichtsdestoweniger ist der Kalk ein unbedingt nothwendiger Bestandtheil der Pflanzennahrung und wir wollen nun, theils auf Grund der im vorhergehenden festgestellten Thatsachen, theils noch zu mittheilenden Beobachtungen, die Ursache dieser Unentbehrlichkeit festzustellen versuchen. Eine rege Betheiligung des Kalks am Stoffwechsel ist, auf Grund der Ausscheidung seiner organischen Salze, in wachsenden Pflanzentheilen, jedoch nur ausserhalb der Urmeristeme und in den grünen Theilen, jedoch nicht bei der Assimilation der Kohlensäure, anzunehmen. Wir werden zuerst die ersteren Vorgänge einer näheren Betrachtung unterziehen.

#### Rolle des Kalks bei den Wachstumsvorgängen.

Die ungleiche Bedeutung des Kalks und des Kali für die Neubildungsvorgänge, auf welche schon die ungleiche Vertheilung beider Basen hinweist, geht in deutlichster Weise aus ihrem ungleichen Verhalten bei der Keimung hervor. In den Anfangsstadien der letzteren wandern reiche Mengen von Kali in die junge Pflanze ein, während der Kalk zunächst meist beinahe ganz in den Reservestoffbehältern verbleibt und die junge Pflanze erst viel später, theils aus den Samen, theils aus dem Boden, grössere Mengen dieser Basis entnimmt <sup>1)</sup>.

Das Kali wandert aus den Samen in Form von Kaliphosphat. Die Anwesenheit reichlicher anorganischer Phosphorsäure lässt sich, mit Kali zusammen, in den leitenden Geweben stets nachweisen, und zwar ist das Salz eines der sauren. Es ist demnach klar, dass schon bei den frühesten Entwicklungsvorgängen chemische Prozesse vor sich gehen, die eine grosse Menge Phosphorsäure und Kali beanspruchen. Wozu die erstere, wenigstens zum grossen Theile, Verwendung findet, ist, seitdem wir über die Constitution der Zellkerne näher unterrichtet sind, ohne weiteres klar. Die Thätigkeit der Meristeme ist mit der Bildung von Nuclein verknüpft und Nuclein ist bekanntlich eine Phosphorsäureverbindung.

Ganz ähnliches wie von der Keimung gilt auch von dem Treiben der Rhizome. Auch hier wandert Phosphorsäure massenhaft aus, und zwar auf den ersten Stadien in Form von saurem Kaliphosphat, später auch in derjenigen von saurem Kalkphosphat, welches letzteres bei manchen Pflanzen in sehr grosser Menge nachweisbar ist.

1) Vgl. darüber die citirten Arbeiten von Arendt, Hornberger, Schröder.

Bei der Nucleinbildung wird die Phosphorsäure von den Basen, mit welchen sie gewandert, abgespalten; es wird sich fragen, was aus letzteren wird, ob sie ebenfalls ganz in die Bildung der organischen Gebilde eingehen oder ausgeschieden werden.

Ein durchsichtiges Verhalten zeigten mir in dieser Hinsicht die treibenden Rhizome von *Polygonatum multiflorum*. Dieselben sind, und zwar im ruhenden Zustande, reich an Phosphorsäure, zum grossen Theil in Form eines sauren Kalksalzes. Letzteres lässt sich durch Alkohol als feines in Wasser lösliches Pulver ausscheiden, in deren Lösung ich weder Kali noch Magnesia finden konnte. Dieses Kalkphosphat dringt in grosser Menge in die jungen Triebe, ohne jedoch das Scheitelmeristem zu erreichen. Letzteres ist zwar reich an Kali und Magnesia und sehr reich an Phosphorsäure in organischer Verbindung, entbehrt aber, wie andere Meristeme, des Kalks in seinem Zellinhalt gänzlich. Dicht unterhalb des Scheitelmeristems aber, ungefähr da, wo das Kalkphosphat verschwindet, findet reiche Bildung von Kalkoxalatraphiden statt.

Es ist demnach kaum zweifelhaft, dass das Scheitelmeristem aus dem zugeführten Kalksalz die zur Bildung des Nuclein nöthige Phosphorsäure entnimmt, während der Kalk an die bei der Synthese des Nuclein entstehende Oxalsäure als Nebenprodukt verbunden verbleibt.

Dass bei der Bildung des Nuclein aus Amidem und Glycose, Oxalsäure oder andere organische Säuren gebildet werden, scheint mir aus den in den Berichten der Botanischen Gesellschaft veröffentlichten Betrachtungen Palladin's über die Synthese der Eiweissstoffe hervorzugehen. Proteinstoffe und Nucleine können dabei nur unter Ausscheidung sauerstoffreicher Körper gebildet werden. Nach der von Lieberkühn angenommenen Formel für das Albumin könnte, wie Palladin darstellt, letzteres in folgender Weise aus Glycose und Asparagin entstehen:



Zu ähnlichen Ergebnissen würde auch die Synthese des Nuclein, welchem Miescher die Zusammensetzung  $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$  zuschreibt, führen.

Ist es bei *Polygonatum* zum grossen Theile Kalk, der zum Transport der Phosphorsäure aus den Knollen in die jungen Triebe dient, so kommt in den treibenden Knollen von *Begonia*-Arten diese Rolle fast ausschliesslich saurem Kaliphosphat zu. Schon dicht unter dem Scheitelmeristem und in ganz jungen Blättern finden wir äusserst reichlich saures oxalsaures Kali, und es ist daher anzunehmen, das letzteres, in ähnlicher Weise wie bei *Polygonatum* das Kalkoxalat, als Nebenprodukt bei der Phosphorsäureassimilation erzeugt wird.

Die Stoffmetamorphosen lassen sich da, wo anstatt oxalsaure andere organische Salze erzeugt werden, weniger deutlich verfolgen als in den bisher besprochenen Fällen. Einige Beobachtungen habe ich an Keimlingen des Mais angestellt, für welche makrochemische Untersuchungen von Hornberger vorliegen. Leider geben uns letztere, wie die vorhandenen analytischen Untersuchungen überhaupt, Auskunft nur über einige wenige Punkte, aus welchen ein zusammenhängendes Bild der Stoffwechselvorgänge sich auch nur vermuthungsweise nicht entnehmen lässt.

Von Wichtigkeit ist, dass nach den Untersuchungen des genannten Forschers aus dem Samen von Aschenbestandtheilen wesentlich nur Kali und Phosphorsäure auswandern. Die Menge des gleichzeitig in den Keimling eintretenden Kalks und Magnesia war so gering, dass Verf. auf ihre Bestimmung verzichten zu müssen glaubte. Erst gegen das Ende der zweiten Woche beginnen Aschenbestandtheile aus dem Boden, darunter auch Kalk, in die junge Pflanze einzuwandern.

Ich liess Maissamen in destillirtem Wasser keimen und erhielt Resultate, die mit denjenigen Hornberger's in Einklang standen. Die langgestreckten Parenchymzellen des Stengels und der Blattrippe waren überreich an Phosphorsäure und Kali, enthielten aber auch Magnesia in Lösung, während Kalk sich nicht nachweisen liess; nur in der Asche war die Anwesenheit von Spuren solches festzustellen. Es geht aus dem Vorhergehenden wieder der grosse Unterschied in der Bedeutung des Kali (und Magnesia) einerseits, des Kalks andererseits für die Entwicklungsvorgänge hervor. Nebenbei erwähnt zeigen auch diese Befunde, dass die wandernde Glycose, wenigstens beim Mais, an Kalk nicht gebunden ist, ein Schluss, auf welchen auch alle anderen Keimungsgeschichten schliessen lassen. Ich werde übrigens nachher noch auf diesen Gegenstand zurückzukommen haben.

Die im Vorhergehenden aus dem Verhalten keimender Samen und treibender Rhizome gezogenen Folgerungen können beinahe unmittelbar auf die autonom sich ernährenden Gewächse übertragen werden. Die Stoffwechselvorgänge in den wachsenden Spross- und Wurzelspitzen der letzteren sind denjenigen von Keimpflanzen und jungen Trieben vollkommen ähnlich. Vegetative Sprosse und Wurzeln sind Reservestoffbehälter, die sich von Samen und Rhizomen ernährungsphysiologisch wesentlich nur dadurch unterscheiden, dass sie ihre Vorräthe selbst erzeugen und fortwährend erneuern und daher nur bei unterbrochener Zufuhr von aussen, bezw. vor dem Absterben, eine ähnliche Entleerung zeigen wie die Reservestoffbehälter im eigentlichen Sinne.

Aus dieser vollkommenen Analogie in den Bildungsherden der Keimlinge und Rhizomtriebe einerseits, derjenigen autotropher Pflanzen andererseits, dürfen wir wohl auf eine ganz ähnliche Bedeutung der mit dem Wachstumsprocess verbundenen Ausscheidung organischer Kalk-

und Kalisalze schliessen. In der That setzen sich die Vorgänge in der wachsenden Spitze beim Uebergang des Keimungsstadium in das autotrophe ohne jede Unterbrechung in vollständig gleichmässiger Weise fort; nach wie vor finden wir unterhalb des Vegetationspunkts anorganische Phosphate des Kalks und des Kali, in der Zone, wo sie verschwinden, die Bildung von Kalkoxalatkrystallen bezw. oxalsaurem Kali vor sich gehen, und wir dürfen daher ebenfalls letztere als Nebenprodukte bei der Bildung des Nuclein aus Phosphaten und organischen Stoffen betrachten.

Wie berechtigt diese Uebertragung der an Keimpflanzen und Rhizomtrieben gewonnenen Ergebnisse auf die wachsenden Spitzen autotroph gewordener Pflanzen ist, zeigt sich durch die mikrochemische Untersuchung wachsender Sprosse und Wurzeln.

Ein sehr instruktives Object boten mir die raphidenreichen Luftwurzeln des im hiesigen Botanischen Garten cultivirten *Philodendron canniolium*. Die Schnitte wurden, wie gewöhnlich, mit einer Lösung von Kalkoxalat in Eau de Javelle zur Zerstörung der Eiweisskörper und Fällung des Kalks behandelt und dann zur Entfernung des Reagens und des Fetts mit Wasser und Alkohol gewaschen und mit Aether extrahirt.

Die langgestreckten Parenchymzellen der Rinde sind reich an gelöstem Kalkphosphat; andere anorganische Säuren waren nicht nachweisbar. In den eben erwähnten Präparaten zeigten sich diese Zellen reich an Krystallkörnern von Kalkoxalat, während das vollkommen wasserhelle Meristem keine Spur eines körnigen oder sonst geformten Zellinhalts, auch bei der Untersuchung mit der Oelimmersion  $\frac{1}{16}$  von Leitz, zeigte.

Das Verschwinden des phosphorsauren Kalks in der Nähe des Vegetationspunktes ist ein rasches und coincidirt mit dem Auftreten der Raphiden. Wie für die ganz ähnliche Erscheinung, die ich vorher für die jungen Triebe von *Polygonatum* beschrieben, müssen wir annehmen, dass das Kalkoxalat als Nebenprodukt der Assimilation des Kalkphosphats bei der Synthese des Nucleins gebildet wird.

Aehnliche, jedoch in Folge ihres viel geringeren Gehalts an löslichen Kalksalzen weniger auffallende Resultate, lieferten die Luftwurzeln der untersuchten Orchideen.

Die Untersuchung der Sprosse von *Tradescantia pilosa* und *Tr. Selloi* führte zu ganz ähnlichen Resultaten, jedoch mit dem Unterschied, dass bei letzterer neben Phosphaten im Stengel auch Nitrate nachweisbar waren. Da aber letztere, auch in nitratfreier Lösung, unter Bildung von Raphiden am Gipfel lange Zeit fortwächst, während Ausschluss von Phosphorsäure ein rasches Eingehen der Pflanze zur Folge hat, so werden wir die Bildung des primären Kalkoxalats ebenfalls ohne weiteres auf das Phosphat zurück-

führen können, ganz abgesehen davon, dass unserer Annahme nach eine Verarbeitung der Nitrate in wachsenden Spitzen überhaupt nicht stattfindet.

Die Entstehung des primären Kalkoxalats in der Nähe des Cambium und anderer secundärer Zuwachszonen ist auf die gleichen Vorgänge zurückzuführen. Das Cambium ist, wie andere Meristeme, ein Bildungsherd von Nuclein. Phosphorsäure ist in dem angrenzenden Bast, namentlich in ausserordentlicher Menge im Siebröhreninhalt sammt Kali, Kalk und Magnesia vorhanden. Die vollständig gleichen Bedingungen lassen auf eine ganz ähnliche Bedeutung des beim Dickenwachsthum entstehenden Kalkoxalats schliessen.

Wir dürfen demnach das primäre Kalioxalat und Kalkoxalat als Nebenproducte bei der Nucleinbildung, ev. der Bildung noch anderer organischer Phosphate, betrachten. Die Phosphorsäure wird den Bildungsherden des Nucleins, sammt den anderen Bildungsstoffen dieser Substanz, Glycose und Amidin, zugeführt, die anorganische Basis abgespalten und an die beim selben Process entstehenden organischen Säuren gebunden ausgeschieden. Dass da, wo anstatt Oxalsäure eine andere organische Säure entsteht, die Vorgänge ganz entsprechend sein werden, dürfte keinem Zweifel unterliegen.

Der Kalk spielt bei der Zufuhr der Phosphorsäure zu den Meristemen, ähnlich wie nach meinen früheren Untersuchungen, bei der Zufuhr anorganischer Säuren in die grünen Zellen, wesentlich nur die Rolle eines Vehikels. Es ist a priori nicht einzusehen, warum diese Rolle nicht von einer anderen Basis übernommen werden kann, und die Beispiele des Mais, der treibenden Begoniaknollen, zeigt uns dieselbe in der That vom Kali vollzogen. Wir dürfen demnach in der Zufuhr der Phosphorsäure nach den Bildungsstätten der Nucleine noch nicht die Ursache der Unentbehrlichkeit des Kalks betrachten.

#### Ursache der Unentbehrlichkeit des Kalks.

Wie schon von den meisten früheren Autoren wurde zur Lösung der Frage, warum der Kalk für die Existenz der Pflanze unentbehrlich ist, die Cultur in kalkfreien Lösungen benutzt. Gleichzeitig wurden auch magnesiafreie und kalifreie Culturen hergestellt.

Der Wuchs der in kalkfreier Lösung cultivirten Trad. Selloi wich meistens in den ersten fünf oder sechs Wochen von demjenigen normal gezogener nicht ab. Die neu entstandenen Internodien und Blätter waren durchaus kräftig und gesund. Die Folgen des Kalkmangels zeigen sich zuerst an den jüngsten Internodien und den Blättern, die braunfleckig werden und absterben. Bald darauf gehen auch die älteren Blätter unter Fleckigwerden zu Grunde, während der Stengel, ausser an seiner Spitze, noch lange gesund bleibt und wiederholt neue Seitensprosse erzeugt, die alsbald zu Grunde gehen.

Die Prüfung auf Kalk ergab, dass die zuerst entstandenen Blätter solchen in geringer Menge enthalten, und zwar sowohl in Form von Raphiden als in der Membran. Nach einiger Zeit werden Blätter erzeugt, die in ihrem Zellinhalt gar keinen Kalk mehr führen, und deren Asche sich als kalkfrei oder nur Spuren solchen enthaltend erweist, während die Blätter normal gezogener Tradescantien äusserst kalkreich sind. Dennoch unterscheiden sich solche kalkfreie Blätter, ausser durch grösseren Stärkereichthum, in gar nichts von normalen; sie besitzen gleiche Grösse und Dicke, gleiche Chlorophyllkörner und Zellkerne wie diese, assimiliren auch ungestört fort. Dieser Befund, sowie die bereits erwähnte wiederholte Entwicklung von Seitenknospen, die nach kurzer Zeit zu Grunde gehen, stimmt vollständig zu den Anschauungen, zu welchen die Vertheilung des Kalkes in der Pflanze uns geführt hatte. Kalkverbindungen sind weder nothwendige Bestandtheile des Plasma, noch bei der Anlage neuer Organe, noch, wie es bereits Boehm erkannte, an der Assimilation nothwendig. Die Ursache der Unentbehrlichkeit des Kalks ist in seiner Betheiligung an Vorgängen zu suchen, die sich in der wachsenden Region, aber ausserhalb des Urmeristems, sowie in den grünen Zellen, aber unabhängig von der Assimilation, abspielen.

Ganz anders gestaltete sich die Entwicklung der in kali- und magnesiumfreier Lösung cultivirten Pflanzen, und zwar zeigte sich dieselbe wiederum mit dem Modus der Vertheilung in Einklang. Die kalifreien und die magnesiumfreien Pflanzen waren einander sehr ähnlich, doch traten die Folgen der unvollständigen Ernährung bei den ersteren weit früher und heftiger ein, als bei den letzteren. Während die Knospen der kalkfrei gezogenen Pflanzen bald absterben, bleiben sie bei den kali- und den magnesiumfreien sehr lange leben und erzeugen fortwährend neue Blätter, die jedoch bald unter Schwarzwerden zu Grunde gehen. Die mikrochemische Untersuchung der Endknospen und jungen Blätter zeigt, dass dieselben an Kali bzw. Magnesia reich bleiben. Es werden daher Kali und Magnesia bei Fehlen dieser Elemente in der Lösung, in grosser Menge den älteren Theilen entzogen und den jüngsten zugeführt. Während die in kalkfreier Cultur neu entstandenen Blätter und Internodien sich von normalen nicht unterscheiden, werden diejenigen kali- oder magnesiumfrei gezogener Pflanzen immer kleiner und dünner, schliesslich von winzigen Dimensionen. Stets aber sind Kali und Magnesia in der wachsenden Spitze reichlich nachweisbar, wenn sie derselben auch in abnehmender Menge zuflüssen, indem die absterbenden älteren Blätter einen Theil des Vorraths an diesen Elementen behalten. Schliesslich stirbt die Endknospe ab und darauf der grössere Theil des Stengels.

Diese Versuche zeigen, im Einklang mit den Befunden über die Vertheilung des Kali und der Magnesia, dass Verbindungen dieser Elemente an den Vorgängen bei Anlage und Entwicklung der Organe derart theilnehmen, dass eine Abnahme derselben eine solche der Organe und endlich den Tod zur Folge hat. Bei den kalifrei gezogenen Pflanzen hört schliesslich auch die Assimilation auf, wie es Nobbe schon erkannte und ich es auch in einer früheren Arbeit <sup>1)</sup> hervorhob; jedoch tritt die Abnahme in der Grösse der Blätter und der Dicke des Stengels schon zu einer Zeit in auffallender Weise zum Vorschein, wo die Blätter noch reichlich assimiliren und von Stärke und Zucker strotzen, sodass sie nicht auf den Mangel an verfügbaren Kohlehydraten zurückgeführt werden kann, wenn auch letzterer auf späteren Stadien die Erscheinungen verstärken dürfte.

Es ging aus den eben geschilderten Befunden mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Bedeutung der Kalkverbindungen für den Stoffwechsel sich weit leichter feststellen lassen würde, als diejenige des Kali oder der Magnesia, die ebenso constante Bestandtheile der Zelle sind, als die unentbehrlichen Metalloide, und bei den dunklen Vorgängen in den embryonalen Regionen eine Hauptrolle spielen. Durch die Fortsetzung meiner Versuche wurde diese Annahme vollkommen bestätigt; es wird uns daher das Verhalten des Kalks weit mehr als dasjenige des Kali und namentlich der Magnesia zu beschäftigen haben.

Die Ursache der Unentbehrlichkeit des Kalks ist bekanntlich in einer Betheiligung an der Wanderung der Assimilate gesucht worden; man glaubte früher, auf Grund der Untersuchungen Böhm's und anderer, dass bei Kalkmangel der Zucker nicht im Stande ist, sich in der Pflanze fort zu bewegen, dass sich in Folge dessen die Stärke in den Blättern anhäuft, während die Endknospe aus Mangel an Nährstoffen ihr Wachsthum einstellt und zu Grunde geht.

Gegen diese letzte Annahme, die ich in meiner Arbeit über Kalkoxalat noch als wahrscheinlich richtig bezeichnete, erhoben sich mir, nachdem ich diesem Punkte in erster Linie meine Aufmerksamkeit zu widmen anfang, wichtige Bedenken. Das Schwarzwerden ist nämlich nicht auf die Endknospe beschränkt, sondern trifft auch die stärkeführenden jüngeren Internodien und Blätter, wenn die Pflanzen gut beleuchtet sind. Besonders gegen die Böhm'sche Ansicht sprach der Umstand, dass bei gut beleuchteten Pflanzen auch die älteren, von Stärke strotzenden Blätter, unter Schwarzwerden zu Grunde gehen, während die entsprechenden Theile des Stengels gesund bleiben. Endlich stellte Dehérain fest, dass das Absterben der Organe in Folge

1) Bot. Zeit. 1888 Sp. 104.

von Kalkmangel bei höherer Temperatur ausbleibt, sodass Zunahme der Temperatur gleichsam die Wirkung des Kalks ersetzt.

Es gab einen directen Weg, sich zu überzeugen, ob die Anhäufung der Stärke in den assimilirenden Organen, bei Ausbleiben des Kalks, durch die Unfähigkeit der Assimilate zu wandern bedingt wird oder nicht. Ich legte Blätter kalkfrei gezogener Tradescantien, die die pathologische Stärkeanhäufung im höchsten Maasse zeigten, auf eine 2% Lösung ganz reinen, krystallisirten Cayenezuckers, den ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Schuchardt in Görlitz verdankte. Gleichzeitig wurden auch normale Blätter auf dieselbe Lösung gelegt. Das Resultat war, dass sowohl bei den kalkfreien wie bei den normalen Blättern, Zucker reichlich in die Gewebe eindrang, wo er in Glycose umgewandelt wurde. Die Wanderung von Glycose ist demnach von der Anwesenheit von Kalk unabhängig, und die Anhäufung von Stärke kann daher nicht auf eine Bethheiligung des Kalks an der Stoffbewegung zurückgeführt werden. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führt übrigens auch die Keimungsgeschichte des Mais, wo der nur in sehr geringem Maasse auswandernde Kalk in den zuckerreichen Zellen gar nicht nachweisbar ist.

Dass übrigens Mangel an Zufuhr von Kohlehydraten nicht die Ursache des Absterbens der Endknospen ist, geht ohne weiteres aus dem Umstande hervor, dass neue Knospen sich darauf entwickelten, und dass nach dem Zugrundegehen dieser dasselbe sich häufig noch zweimal wiederholte, und zwar vornehmlich oder ausschliesslich an im Schatten gezogenen Pflanzen. Es hört dementsprechend die Wanderung von Kohlehydraten nicht vollständig auf, wenn sie auch stark beeinträchtigt ist. Endlich ist mit der genannten Annahme das Fleckigwerden und Absterben der Blätter nicht erklärbar.

Die Folgen der Kalkentziehung zeigen vielmehr alle Symptome einer Vergiftung und zwar durch einen Stoff, der vornehmlich in den wachsenden Spitzen und den Laubblättern erzeugt wird. Suchen wir wodurch die Bestandtheile des Zellinhalts kalkfrei gezogener Pflanzen sich von denjenigen normal ernährter unterscheiden, so finden wir, dass die Zellen der kalkfreien Gewächse einen enormen Gehalt von meist saurem Kalioxalat führen, während solches unter gewöhnlichen Umständen, wenn auch beinahe stets erkennbar, doch nur in geringer Menge vorhanden ist.

Schon der Umstand, dass die wachsende Spitze und die Laubblätter, die Bildungsstätten des Kalioxalats, zuerst zu Grunde gehen, machte es höchst wahrscheinlich, in der Anhäufung dieses Stoffes die Ursache der patho-

logischen Erscheinungen zu erblicken. Entsprechende Versuche erhoben diese Annahme zur Gewissheit.

1) Zweige von *Tradescantia Selloi* wurden in Lösungen von neutralem und von saurem oxalsaurem Kali<sup>1)</sup> gestellt, in der Concentration von 1, 2 und 3 ‰. Sie gingen allmählich zu Grunde, und zwar unter Bildung ganz ähnlicher brauner Flecken an den Blättern, wie wir sie vorher für kalkfrei gezogene Pflanzen beschrieben, manchmal sogar unter Absterben der Endknospen. Die Untersuchung zeigte, dass das Salz in grosser Menge in die Blätter gelangt war. Die sauren Lösungen wirkten viel energischer als die neutralen.

2) Stellt man kalkfrei gezogene Pflanzen in kalkhaltige Lösungen, so werden schon nach einigen (5–6) Tagen die normalen Verhältnisse hergestellt. Die Untersuchung zeigt, dass das Kalioxalat beinahe ganz und gar durch Kalkoxalat ersetzt ist.

Endlich ist mit unseren Befunden die sonst so verwirrende Entdeckung Dehérain's, dass durch Kalkmangel erkrankte Keimpflanzen durch blosse Temperaturerhöhung hergestellt werden, begreiflich, indem letztere, wie bekannt, eine Zerstörung von Säure hervorruft.

Die Ursache der Unentbehrlichkeit des Kalks in der *Tradescantia* liegt darin, dass bei Fehlen desselben, die im Stoffwechsel entstehende Oxalsäure nur an Kali gebunden wird, und dass eine Anhäufung der Kalioxalate, speciell des sauren Salzes, giftig wirkt. Die verhinderte Lösung der Stärke ist nur eine secundäre pathologische Erscheinung.

Da bei anderen Pflanzen Kalkmangel ähnliche Erscheinungen hervorruft (Mais, Bohne), so dürfte wohl die Bedeutung des Kalks, die wir für *Tradescantia Selloi* festgestellt haben, allgemeine Gültigkeit haben. Da wo keine Oxalsäure gebildet wird, werden andere organische Kalisalze in schädlicher Weise angehäuft.

Die soeben ausgesprochene Ansicht über die Ursache der Unentbehrlichkeit des Kalks erinnert an diejenige einiger älterer Physiologen, z. B. W. Schumacher's, die dieselbe in der Abstumpfung der Säuren erblickten. Ich glaubte früher, diese Annahme, die als blosse Hypothese ohne Versuche aufgestellt worden war, im Anschluss an H. de Vries verwerfen zu müssen, und zwar namentlich deswegen, weil wir eine Anzahl Pflanzen kennen, die ohne Schaden in ihren Geweben grosse Mengen von saurem oxalsaurem Kali führen. Dieser Einwand hat jedoch, seitdem ich begonnen habe, mich mit der Salzaufspeicherung in der Pflanze zu beschäftigen, seine Beweiskraft für mich verloren. Nichts ist, je nach der Art, mehr wechselnd, als der von verschiedenen Pflanzen ertragene

1) Das in Pflanzensäften vorkommende Salz  $C_2O_4HK$ , das ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Schuchar dt verdanke, nicht das gewöhnliche Kleesalz des Handels,

oder gar zu ihrer normalen Entwicklung gehörige Concentrationsgrad bestimmter Salze. Die Befähigung grosse Mengen von Chlornatrium oder Salpeter ohne Schaden zu ertragen, ist eine nur bestimmten Pflanzen zukommende Anpassung an bestimmte äussere Bedingungen. *Datura Metel*, *Chenopodiaceen*, sah ich üppig gedeihen in einem Substrat, das mit Salpetersäure begossen wurde, deren Concentration von 1 bis auf 4% erhöht wurde, und in welchem andere Pflanzen, wie *Urtica dioica*, *Lychuis vespertina* u. a., nach wenigen Tagen zu Grunde gegangen waren.

In der Anhäufung des Kalioxalats haben wir es mit einer ähnlichen, auf wenige Gewächse beschränkten Anpassung zu thun, und zwar, wie von Stahl gezeigt wurde, wahrscheinlich gegen Schneckenfrass. Warum diese Eigenschaft bestimmten Pflanzen zukommt, während andere durch angehäuften Kalioxalat bald zu Grunde gerichtet werden, ist ebensowenig zu beantworten, als warum sich gewisse Thiere, z. B. Schneckenarten, ausschliesslich von gewissen Pflanzen, wie Euphorbien, Schwämmen, ernähren, die für andere, sogar verwandte Thiere, starke Gifte sind. Wie bei manchen Vorrichtungen ist mit dem Vortheil auch ein Nachtheil verbunden, nämlich die Anhäufung von Kali, eines Stoffs, mit dem die Pflanze sehr sparsam umgeht, in unthätiger Form. Schon dieser Umstand wird der Entwicklung einer solchen Anpassung bei zahlreichen Gewächsen entgegengewirkt haben können. Uebrigens ist auch die Fähigkeit der Kleesalz speichernden Gewächse, solches zu ertragen, nicht unbegrenzt, wie die grosse Anhäufung von Kalkoxalat, z. B. beim Sauerampfer, zeigt.

#### Wechselersetzung der Kali- und Kalksalze.

Wir haben vorher gesehen, dass wenn wir einer kalkfreien Pflanze ein Kalksalz zuführen, letzteres in Wechselersetzung mit dem in derselben angehäuften organischen Kalisalze geräth. Ist letzteres Kalioxalat, so wird einerseits Kalkoxalat, andererseits, je nach der Natur des zugeführten Kalksalzes, ein schwefelsaures, salpetersaures, phosphorsaures etc. Kalisalz erzeugt. Nähere Untersuchung zeigt, dass nicht bloss bei kalkfrei gezogenen Pflanzen, sondern auch unter normalen Umständen, die Kalkoxalatbildung in solcher Weise vor sich geht; es lassen sich nämlich neben dem ungelösten Oxalat beinahe stets auch geringe Mengen gelösten nachweisen, in den meisten Fällen vorwiegend oder ausschliesslich Kalioxalat, da Natronoxalat bei der grossen Mehrzahl der Pflanzen nur sehr wenig gebildet wird, andere lösliche Oxalate aber in der Regel ausgeschlossen sind. Dieses lösliche Oxalat muss sich aber mit den Kalksalzen in ganz ähnlicher Weise umsetzen, wie wir es vorhin für die kalkfrei gezogenen Pflanzen nachweisen konnten. In anderen Worten, es kann kein Kalksalz in die grüne Zelle eindringen, ohne seine Säure an Kali abzugeben.

Als erstes sichtbares Nebenproduct bei der Assimilation der Mineralsalze in grünen Zellen wird demnach nicht Kalkoxalat, sondern Kalioxalat erzeugt. Das secundäre Kalkoxalat ist nur ein Product der Wechselersetzung des Kalioxalats mit anorganischen Kalksalzen.

Unsere Ansicht über die Entstehung der organischen Kali- und Kalksalze ist demnach folgende: Die hauptsächlich als Kalksalze in die grüne Zelle gelangenden Mineralsäuren werden in Form von Kalisalzen assimiliert. Als Nebenproduct bei der Bildung der Eiweisskörper wird eine organische Säure, sehr häufig Oxalsäure erzeugt; diese wird an dem bei der Assimilation abgespaltenen Kali gebunden ausgeschieden. Das organische Kalisalz tritt unter gewöhnlichen Umständen alsbald in Wechselsetzung mit einem anorganischen Kalksalz; es wird ein organisches Kalksalz gebildet, während das Kali an anorganische Säuren gebunden in den Stoffwechsel zurücktritt u. s. w. Bei kalkfrei gezogenen Pflanzen bleibt die Wechselsetzung aus; das organische Kalisalz häuft sich an. Treten wieder Kalksalze ein, so wird bald der normale Zustand wiederhergestellt.

Das secundäre Kalkoxalat, und ähnliches müssen wir auch für die anderen entsprechenden Kalksalze, wie secundäres Kalktartrat, Carbonat etc., annehmen, entsteht demnach, wenn unsere Ansicht richtig ist, ganz ähnlich wie das tertiäre, durch Wechselersetzung mit einem Kalisalz derselben organischen Säure.

Es drängt sich die Frage auf, ob das Gleiche nicht für das primäre Kalkoxalat anzunehmen ist. Schon der Umstand spricht dafür, dass das Kalkphosphat schon vor seinem Eintritt in die Urmeristeme zersetzt, dass der Kalk in dieselben gar nicht gelangt, während Kali sich in denselben massenhaft nachweisen lässt. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass die Phosphorsäure nach der Abspaltung des Kalks, in Form eines Kalisalzes ihren Weg fortsetzen wird. Thatsächlich fand ich bei *Tradescantia Selloi*, wenigstens in Wasserculturen, neben Kalkoxalat auch in geringer Menge Kalioxalat unterhalb des Vegetationspunktes, und die Anhäufung des Kalioxalats war es, ganz ähnlich wie in den Blättern, die bei fehlender Kalkzufuhr den Tod der Gewebe herbeiführte. Auch hier wurde durch Zufuhr von Kalksalzen der normale Zustand durch Wechselsetzung bald wieder hergestellt. Dass in diesen Fällen die Phosphorsäure nicht an Kalk, sondern an Kali gebunden, assimiliert wurde, kann keinem Zweifel unterliegen. In anderen Fällen, z. B. in den Luftwurzeln des *Philodendron carnifolium*, konnte ich allerdings unterhalb des Vegetationspunktes kein Kalioxalat nachweisen; ein solcher negativer Befund ist aber natürlich nicht beweisend. Für die erwähnte Ansicht spricht auch besonders der Umstand, dass bei der Keimung zuerst beinahe nur Kaliphosphat auswandert.

Man könnte gegen meine Ansicht, dass die Kalkoxalatbildung stets auf Wechselzersetzung mit einem Kalisalz beruht, vielleicht geltend machen, dass die in den Zellen enthaltene Oxalsäure theilweise ganz frei sein, und direct auf die organischen Kalksalze einwirken könnte. Abgesehen jedoch davon, dass freie Oxalsäure mit der zweifelhaften Ausnahme der Brennessel und einiger Pilze, noch nie in der Pflanze nachgewiesen worden ist, lässt sich der Nachweis leicht liefern, dass nicht freie Oxalsäure, sondern nur oxalsaures Kali (neutrales und saures), im Stoffwechsel erzeugt wird. Man braucht dazu nur eine *Tradescantia Selloi* aus der normalen in eine kalifreie Lösung zu übertragen. Drei oder vier Wochen lang, auch länger, wird die Pflanze ganz normal fortvegetiren und doch ist schon nach fünf Tagen lösliche Oxalsäure in ihren Zellen nicht mehr nachweisbar. Es ist aber wohl anzunehmen, dass die Kalioxalatbildung fortgesetzt wird, dass aber die Umsetzung mit den Kalksalzen zu schnell erfolgt, um direct nachweisbar zu sein.

In dem Vorhergehenden ist weder der *Magnesia* noch des *Natron* Erwähnung gethan, und doch ist das Verhalten beider interessant genug. Es ist eben ganz negativ. In kalifreier, aber natronhaltiger Nährlösung wird *Natronoxalat* nicht gebildet; da wo solches in der Pflanze auftritt, ist es dementsprechend auf Umsetzung mit Kalioxalat zurückzuführen. Auch *Magnesiaoxalat* wird nicht gebildet, weder in Form eines unlöslichen noch eines löslichen Salzes. Dass letzteres nicht der Fall, geht aus demselben Grunde hervor, den wir für das *Natronoxalat* erwähnten, und in kalkfreier Lösung treten unlösliche Oxalate nicht auf.

Eine wesentliche Stütze besitzen die im Vorhergehenden vertretenen Ansichten in einigen bereits bekannten Erscheinungen, nämlich in der Kalkoxalatbildung bei den Pilzen, wie sie von de Bary für die *Peziza Sclerotiorum* klargelegt worden ist und in der Bildung der Kalkcarbonatüberzüge bei einigen Wasserpflanzen, über welche Hassak neue Untersuchungen angestellt hat. Wir wollen aber gleich gestehen, dass die Resultate des letzteren Forschers uns einer kritischen Prüfung noch zu bedürfen scheinen.

Aus de Bary's Angaben entnehme ich folgende für unser Thema besonders wichtige Stellen: »In den Nährlösungsculturen findet sich dieselbe (d. h. die Oxalsäure), wenn der Lösung ein Calciumsalz zugesetzt war, als Calciumsalz an den jüngeren Theilen der Mycelhäute — nicht den jüngsten Hyphenenden — niedergeschlagen in einzelnen Krystallen. Die älteren Hyphen sind mit Calciumoxalat oft dicht incrustirt. In den klaren Flüssigkeitstropfen, welche aus den in Bildung begriffenen Sclerotien austreten, ist Oxalsäure ebenfalls reichlich enthalten und zwar als Kaliumsalz; ob daneben noch in kleineren Mengen in anderer Verbindung, konnte nicht entschieden werden. In der Nährflüssigkeit selbst konnte ich bei Gegenwart von Calciumsalz weder gelöste Oxalate noch freie

Oxalsäure nachweisen. In calciumfreier Nährlösung (7,5procentige Lösung von Traubenzucker mit Zusatz von je 0,5 Procent sauren Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat und Chlorammonium) war dagegen Oxalsäure an Kalium gebunden, sowohl in der Lösung wie in den Sclerotientropfen nachweisbar. Es mag gleich hervorgehoben werden, dass die Oxalsäure bei parasitischer Vegetation des Pilzes nicht minder reichlich auftritt (Sp. 401)«. »Nach alledem kommen wir zu dem an der obersten Grenze der Wahrscheinlichkeit stehenden Resultat, dass die Oxalsäure innerhalb den lebenden Sauerstoff aufnehmenden Zellen des Pilzes aus dem Zucker gebildet und alsdann von demselben — gleich der bei der Respiration entstehenden Kohlensäure — ausgestossen wird, dass, mit anderen Worten, der Process dieser Oxydationsgährung sich im Innern der lebenden Zelle des gährungserregenden Pilzes abspielt. Nach dem Befunde bei der Sclerotienflüssigkeit ist es wahrscheinlich, dass die Oxalsäure nicht nur hier, sondern auch an den Mycelfäden an Kalium gebunden ausgeschieden wird, und dass der Niederschlag von Calciumoxalat an dem Mycel seinen Ursprung einer Umsetzung des ausgeschiedenen Kaliumsalzes in der Calcium enthaltenden Nährlösung verdankt. Dass sich diese Umsetzung in den Sclerotien nicht oder nur wenig vollzieht, erklärt sich aus dem geringen Calciumgehalt des Pilzes selbst. Eine Aschenanalyse reifer (auf Rüben erzeugter) Sclerotien ergab nur 0,39 % Ca O auf 25,87 K<sub>2</sub> O, 18,89 Na<sub>2</sub> O, 48,67 P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> u. s. w. Einzelne Krystalle und Krystallaggregate von Calciumoxalat finden sich übrigens in den Sclerotien nicht selten«.

An einem höchst durchsichtigen Beispiele zeigen uns die von de Bary geschilderten Verhältnisse ein vollständiges Analogon zu den Vorgängen, wie wir sie für grüne Pflanzen annehmen zu dürfen glauben; der einzige Unterschied ist der, dass bei den Pilzen besondere reducirende Organe nicht vorhanden sind, sodass der Unterschied zwischen primärer und sekundärer Kalkoxalatbildung wegfällt.

Ganz ähnlich, wie bei grünen Pflanzen, beginnt die Kalkoxalatbildung erst in einiger Entfernung vom Vegetationspunkte und beruht auf der Einwirkung des beim Stoffwechsel, offenbar als Nebenprodukt der Phosphorsäureassimilation, ausgeschiedenen Kalioxalats auf Kalksalze. Während aber bei den grünen Pflanzen diese Vorgänge sich sämmtlich innerhalb der Pflanze abspielen, tritt hier das oxalsaure Kali in das umgebende Medium heraus, und dieses gerade ist es, das die ganze Erscheinung so instructiv macht. Hier zeigt es sich in überzeugender Weise, dass Kalioxalat dem Kalkoxalat vorausgeht, dass letzteres durch Umsetzung von anorganischen Kalksalzen mit ersterem entsteht. Sehr instructiv ist auch der Umstand, dass Natronoxalat in nachweisbarer Menge in den Sclerotiumtropfen nicht gebildet wurde, obwohl das Verhältniss des Natron zu dem Kali in der Asche dem von 3 zu 4 ungefähr entsprach und dass Magnesiaoxalat bei der Cultur in kalkfreier Lösung ebenfalls fehlte. Vergleichen

wir diese Befunde mit den von uns bei grünen Pflanzen gewonnenen, so werden wir wohl mit Recht dem Kali eine besondere Bedeutung für die Assimilation der Mineralsäuren zuschreiben müssen, während der Kalk nur als Vehikel der letzteren dient.

Endlich erhalten die Schlüsse, zu welchen wir für die Bedeutung des Kalks als nothwendiger Nährbestandtheil der grünen Pflanze gelangt waren, durch die Stoffwechselfvorgänge bei der Peziza eine weitere Stütze. Bei letzterer findet nämlich derjenige Process, bei welchem der Kalk thätig ins Pflanzenleben eingreift und für letzteres unentbehrlich ist, nämlich die Wechselersetzung mit Kalioxalat, der Hauptsache nach wenigstens, ausserhalb der Pflanze statt. Innerhalb derselben wird sich daher, wenn unsere Ansicht über die Rolle des Kalks richtig ist, eine irgendwie erhebliche Kalkmenge nicht befinden. In der That enthalten die Sclerotien von Peziza in ihrer Asche nur 0,39% CaO gegen nahezu 26% K<sub>2</sub>O und 19% Na<sub>2</sub>O. Dadurch wird der Schluss, zu welchem wir für die grünen Pflanzen gelangt waren, dass der Kalk einen wesentlichen Bestandtheil der lebenden Zelle nicht bildet, sehr befestigt. Die äusserst geringe Menge Kalk der Sclerotienasche dürfte, ähnlich wie bei höheren Pflanzen, in der Membran eingelagert oder in Form winziger Oxalatkrystalle im Zellinhalt vorhanden gewesen sein, da solche sich manchmal in den Sclerotien von Peziza direct nachweisen lassen.

Hassak fand, dass bei der Cultur von Süsswasserpflanzen (*Ceratophyllum*, *Elodea*, *Oedogonium*, *Chara foetida*) in durch Kochen von seiner Kohlensäure befreitem Regenwasser, letzteres im Lichte alkalisch wird, ebenso wie es Klebs bekanntlich für normale Culturen angegeben hatte. Hassak nimmt an, dass die Pflanze ein kohlen-saures Alkali ausscheidet, und will die Anwesenheit desselben dadurch nachweisen, dass er entkalkte Exemplare von *Chara foetida* in Lösungen von verschiedenen Kalksalzen (Nitrat, Acetat, Chlorid, Sulfat) cultivirt. Steht die Kalkincrustation von *Chara* mit der Ausscheidung von Alkali im Zusammenhang, so muss hier auch Kalkcarbonat erzeugt werden, indem das kohlen-saure Kali sich mit den Kalksalzen umsetzen wird. In der That wurde in allen diesen Fällen im Lichte eine Kalkincrustation, wie unter normalen Umständen, gebildet.

Die Erscheinung würde, wenn die Erklärung Hassak's richtig ist, ein vollständiges Analogon zu den von de Bary bei *Peziza* beobachteten und eine wichtige Bestätigung unserer Ansichten bilden.

## V. Die Rolle des Mesophylls bei der Assimilation der Mineralsalze.

In meiner Arbeit über Kalkoxalatbildung in den Laubblättern gelangte ich u. a. zu dem Schlusse, dass Nitrate in grünen Zellen, spec. im Mesophyll, in grosser Menge verarbeitet werden. Ungefähr gleichzeitig

kam Frank zu gerade entgegengesetzten Resultaten; nach ihm nimmt das Mesophyll an der Assimilation der Salpetersäure, deren Sitz er in Stengel und Wurzel verlegt, keinen Antheil.

Die Ursache dieses Unterschiedes ist in der Ungleichheit der von uns angewandten Methoden zu suchen. Für Frank war überall die Diphenylaminreaction massgebend, während ich, der die mit dieser Methode verbundenen Fehlerquellen erkannt hatte, dieselbe wohl mit benutzte, das Hauptgewicht aber auf Versuche legte, bei welchen solche Fehlerquellen ausgeschlossen waren.

Frank hält nicht bloss das Eintreten der Blaufärbung bei Behandlung pflanzlicher Objecte mit Diphenylamin-Schwefelsäure für ein untrügliches Zeichen des Vorhandenseins von Nitraten, sondern auch ihr Ausbleiben für ein solches ihres Fehlens. Ich bin wohl geneigt, mich der ersteren Ansicht anzuschliessen; dagegen ist die letztere unzweifelhaft unrichtig, da es bei Nichteintreten der Reaction möglich ist, entweder dass die Lösung zu verdünnt sei oder dass sie durch die in jeder Zelle unter dem Einfluss der Schwefelsäure entstehenden reducirenden Stoffe verhindert werde. Dass Nitrate sich in der Pflanze befinden können, ohne mit Diphenylamin nachweisbar zu sein, zeigt jeder beliebige Versuch mit einem in verdünnte Nitratlösung getauchten Stück Holz. Dasselbe geht übrigens auch aus den Angaben von Frank selbst hervor, der in den Blattstielen von *Vitis vinifera* und den Blattgelenken von *Robinia Pseudacacia* Nitrate findet, während sie nach ihm in den Zweigen, die doch den einzigen Weg darstellen, durch welche dieselben nach den genannten Orten gelangen können, vollständig fehlen sollen. Das gleiche gilt von dem von mir im zweiten Capitel erwähnten *Atriplex hastata*, dessen Wurzel auf Nitrate nicht reagirte, während Stengelschnitte beinahe schwarz wurden.

Frank nimmt an, dass die Nitrate da verarbeitet werden, wo er sie mit Diphenylamin aufdecken kann, nämlich in der Wurzel, dem Stengel, ev. wohl auch in Blattstielen und Rippen. Um nachzuweisen, dass dieselben im Mesophyll nicht assimilirt werden, stellte er folgende Versuche an:

Erster Versuch. Frank nimmt aus dem Boden Pflanzen von *Helianthus annuus* und verpflanzt sie in Wasserleitungswasser und »stickstofffreie Normallösung«. »Bis zum Ende der vierten Woche blieben die Pflanzen am Leben; der ihnen nicht zusagende Auenthalt in der Wassercultur ist die Ursache ihres früheren Absterbens«. Es handelt sich also um einen Versuch mit ungesunden Pflanzen, dem schon deswegen keine Beweiskraft zugeschrieben werden kann. Während dieser Zeit verschwindet das Nitrat aus der Wurzel, verbleibt aber im Stengel bis zum Tode der Pflanze in anscheinend unveränderter Menge. Verf. nimmt an, »dass der Nitratstrom innerhalb der vier Wochen sich in die Blätter ergossen haben und versiecht haben müsste«. Wenn die Pflanzen gesund gewesen wären

und länger gelebt hätten, so wäre auch wohl der Nitratstrom schliesslich versiecht, vielleicht in mehr, vielleicht in weniger als vier Wochen. *Tradescantia Selloi* lebt in nitratfreier Lösung und in Wasserleitungswasser, je nach der Länge der Sprosse, zwei bis vier Monate, indem die neu gebildeten Blätter sich gleich nach ihrem Auswachsen zu Gunsten der wachsenden Region wieder entleeren und absterben. Schon nach kurzer Zeit, unter Umständen schon einer Woche, ist in den Sprossen keine Spur der vorher reichlichen Nitrate mehr zu finden.

»Bei einem zweiten Versuch . . . handelte es sich darum, die vermeintliche Zersetzung von Salpetersäure im grünen Blattgewebe näher zu prüfen. . . . Wenn die bisherige Deutung richtig sein sollte, dass man in diesem Gewebe deshalb keine Salpetersäure findet, weil dieselbe dort angelangt, sogleich assimiliert wird, so müsste es gelingen, dieselbe dort sich ansammeln und nachweisbar werden zu lassen, wenn die Bedingungen der Assimilation aufgehoben sind«. Verf. liess in nitrathaltiger Lösung Pflanzen von *Phaseolus nanus* wachsen, und fand, dass das Mesophyll keine Nitratreaction zeigte, obwohl sämtliche Rippen in Diphenylamin intensive Blaufärbung annahmen. Die im Dunkeln entstandenen kleinen etiolirten Blätter zeigten eine schwächere Reaction als die normalen Laubblätter.

Es wird schwerlich ein Pflanzenphysiologe noch der etwas naiven Meinung sein, dass die Nitrate nur deswegen im Blattmesophyll unsichtbar seien, weil sie sofort zersetzt werden. Die nächstliegende Annahme ist vielmehr, dass die Mesophyllzellen Stätten der Verarbeitung, nicht der Aufspeicherung, darstellen und daher verhältnissmässig weit weniger Nitrate aufnehmen als die als Speicherorgane für Salze dienenden benachbarten Rippenparenchym- und z. Th. Epidermiszellen. Dass die Mesophyllzellen die Fähigkeit besitzen, Nitrate aufzunehmen, geht ohne weiteres aus der Cultur bei reichlicherer Nitratzufuhr, etwa bei Begiessen mit 0,1 bis 1% Lösung; dann wird man in dem Mesophyll der meisten Pflanzen, z. B. *Tradescantia Selloi*, *Datura Metel*, *Amarantaceen* etc., eine intensive Nitratreaction erhalten.

Das sind die einzigen Versuche, auf welche Frank seine Ansicht stützt, dass Nitrate im Blattmesophyll nicht verarbeitet werden.

Sehen wir dagegen, welche Gründe wir haben, den Sitz der Assimilation der Nitrate, zum grossen Theil wenigstens, in das Blattmesophyll zu verlegen. Da dieselben bei Frank eine Diskussion nicht erfahren haben, so sei wiederum auf die alten Ringelungsversuche, auf die Arbeiten Hornberger's und Emerling's, aus welchen die Abhängigkeit der Anhäufung von Amidin im Stengel von der Thätigkeit des Blatts so klar hervorgeht, auf die von Arth. Meyer nachgewiesene Auswanderung von Albuminstoffen aus Blättern bei Verdunkelung, hingewiesen. Diese Angaben sind in meiner citirten Arbeit discutirt.

Endlich sei es mir erlaubt, auf meine eigenen Versuche zurückzukommen, damit der Leser in der Lage sei, sich in der Streitfrage ein Urtheil zu bilden, und weil ich Einiges hinzuzufügen habe.

*Tradescantia Selloi* und *Fagopyrum esculentum* in einer Nährlösung, die die Salpetersäure und den Kalk nur als Kalknitrat enthält, oder auch in kalkfreier Lösung (*Tradescantia*) cultivirt, nehmen das Kalknitrat in ihre Blätter reichlich auf und erzeugen in ihrem Mesophyll enorme Mengen von Kalkoxalat.

In einer kalkfreien Lösung, wo die Salpetersäure als Kalinitrat geboten wird, bildet *Tradescantia* in ihrem Blattmesophyll, das reichliche Mengen von Salpeter aufnimmt, Kalioxalat aber kein Kalkoxalat. In destillirtem Wasser wird weder Kalk noch Kalioxalat gebildet.

Abgetrennte junge etiolirte Blätter von *Pelargonium zonale* und *Chenopodium Bonus Henricus* wurden in einer Nährlösung cultivirt, in welcher die Salpetersäure als Kalknitrat enthalten war; ausserdem wurden ähnliche Blätter in (kalkhaltigem) Leitungswasser und in destillirtem Wasser cultivirt. Es wurde sehr reichlich Kalkoxalat in den Blättern gebildet, die Kalknitrat erhalten hatten, sehr wenig in solchen, die in Leitungswasser gestanden, keine nachweisbaren Mengen in denjenigen, die in destillirtem Wasser gezogen worden waren. Details über diese und andere Versuche sind in meiner citirten Arbeit enthalten.

In allen diesen Fällen konnten die Nitrate auch im Blattmesophyll nachgewiesen werden, da die Lösungen relativ reich daran waren.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass in den erwähnten Fällen die Assimilation der Nitrate im Blatt stattgefunden hat, und da letztere sich im Mesophyll nachweisen liessen und ein Nebenprodukt ihrer Verarbeitung, Kalk- oder Kalioxalat, vom Mesophyll erzeugt wurde, so dürfen wir wohl letzteres als den Sitz dieses Assimilationsprocesses betrachten.

Auf andere Versuche, durch welche ich das Verschwinden der Nitrate in abgetrennten Blättern direct nachwies und die in meiner Arbeit ebenfalls beschrieben sind, will ich hier nicht näher eingehen, da sie häufig nicht gelingen, ohne dass es mir zur Zeit möglich wäre, die Bedingungen für ihr Gelingen anzugeben.

Dass wir die Ergebnisse der eben erwähnten Versuche auf Pflanzen, die in natürlichem Boden wachsen, ausdehnen dürfen, wird wohl keinem Zweifel unterliegen. Die Nährstoffe sind die gleichen; sie lassen sich bis in das Blatt verfolgen, häufig auch bis in das Mesophyll, und in letzterem sehen wir ebenfalls das Kalk- und Kalioxalat auftreten.

Dass eine Verarbeitung der Nitrate im Mesophyll stattfindet, darf als feststehend betrachtet werden. Es fragt sich nun, ob andere Gewebe die gleiche Funktion verrichten.

Es ist klar, dass mit der Verarbeitung der Mineralsalze eine Ausscheidung von Aschenbestandtheilen verbunden ist, da nur ein Bruch-

theil der an Säuren gebundenen Basen im Stoffwechsel verbleibt. Ausserordentlich belehrend sind in dieser Hinsicht die von Wolff angegebenen Durchschnittszahlen der Aschenmengen:

1 und 2 jährige Pflanzen:		Perennirende Gewächse:	
Samen	3 %	Samen	3 %
Wurzeln	5 %	Holz	1 %
Stengel	4 %	Rinde	7 %
Blätter	15 %	Blätter	10 %

Schon beim ersten Blicke fällt es auf, dass die Blätter, namentlich bei krautigen Pflanzen, weit mehr Asche enthalten, als die übrigen Theile, und zwar beruht der grosse Unterschied hauptsächlich auf ihrem Reichthum an Kalk, einem Stoffe, dem in erster Linie die Rolle eines Vehikels zukommt. Der Aschenreichthum der Blätter wird uns aber noch weit bedeutsamer erscheinen, wenn wir bedenken, dass die Rinde, speciell bei krautigen Pflanzen, chlorophyllhaltig und dem Blattmesophyll gleichzusetzen ist. Ferner sind Wurzeln und Kaulome Speicherorgane und Wanderbahnen für die Rohstoffe, und, in anderen Geweben, für die assimilirten, stets aschenreichen Reservestoffe, während die erstere Function nur in geringem Grade, die letztere gar nicht, den Blättern zukommt. Endlich ist der grössere Theil des Kalks in Wurzeln und Kaulomen, namentlich in der Rinde der Holzgewächse, an Oxalsäure als primäres Kalkoxalat gebunden, und wir wissen, dass dieses Salz ein Nebenproduct der Phosphorsäureassimilation in wachsenden Pflanzentheilen darstellt. Der relativ grosse Reichthum der Baumrinde an Aschenbestandtheilen erklärt sich ferner daraus, dass sie weit länger mit dem Stamm verbunden bleibt, als das alljährlich abfallende Laub, und so das beim Dickenwachsthum mehrerer Jahre gebildete primäre Kalkoxalat in sich speichert.

Die enorme Menge Aschenbestandtheile, die im Laube enthalten ist, stellt übrigens nur einen Bruchtheil derjenigen, die der Transspirationsstrom demselben zugeführt hatte, nämlich einerseits die als integrirende Bestandtheile den Plasmagebilden gehörigen, andererseits die aus dem Stoffwechsel als Kalkoxalat u. s. w. geschiedenen. Es geht nämlich aus vielen Erscheinungen mit voller Sicherheit hervor, dass Aschenbestandtheile, namentlich Phosphorsäure und Kali, fortwährend aus dem Blatte in den Stengel wandern.

Dass aus den Blättern eine Wanderung von Kali stattfindet, zeigen z. B. die Untersuchungen von Arendt an der Haferpflanze. Während der Jugend nimmt das Kali in derselben sehr rasch zu, bleibt dann bei mehr oder weniger grossen Schwankungen im Durchschnitt gleich, um schliesslich während der Fruchtreife abzunehmen. Diese Resultate, welche für andere Pflanzen auch Gültigkeit haben, können entweder dahin gedeutet

werden, dass das Blatt nur während der Jugend Kalisalze aufnimmt, später solche nicht mehr erhält, und schliesslich einen grossen Theil seines Kali in den Stengel ergiesst, oder dahin, dass das aufgenommene Kali zuerst zum Aufbau des Blattes Verwendung findet, später aber mit den assimilirten Stoffen wieder auswandert, schliesslich in viel grösserem Maassstabe, als es zugeführt wird. Diese letztere Annahme allein erklärt uns die zum Theil bedeutenden Schwankungen. Dass sie der Richtigkeit entspricht, geht aber auch aus verschiedenen Experimenten hervor. Um zu beweisen, dass den ausgewachsenen Blättern die Fähigkeit keineswegs abgeht, Kalisalze aufzunehmen, brauchen wir nur Topfpflanzen mit einer 0,1—1 procentigen Kalisalpeterlösung zu begiessen; wir werden das Salz in grosser Menge in den Blättern wiederfinden. Wir wissen übrigens und können direct zeigen, dass die Blätter fortwährend anorganische Kalisalze, spec. Salpeter, erhalten und verarbeiten. Es müsste also eine Anhäufung von Kali stattfinden, wenn letzteres nicht fortwährend wieder abginge. Eine solche Anhäufung können wir übrigens hervorrufen, wenn wir die Bildung einer für den Stoffwechsel unbrauchbaren Kaliverbindung in den Blättern veranlassen, wie bei der Cultur von *Tradescantia Selloi* in kalkfreier Lösung, wo das Kalioxalat sich nicht mit Kalksalzen umsetzen kann und daher im Blatte verbleibt.

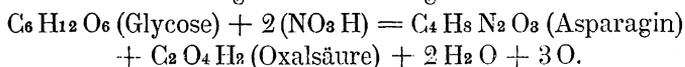
Ganz ähnliches wie vom Kali, gilt auch von der Phosphorsäure. Auch sie nimmt bis zum Auswachsen des Blatts zu, um nachher relativ stationär zu bleiben und schliesslich abzunehmen. Aus ganz ähnlichen Gründen wie beim Kali, muss man auch hier schliessen, dass eine fortwährende Auswanderung der Phosphorsäure aus dem Blatt in den Stengel stattfindet.

Wir sind zur Annahme gedrängt in den grünen Zellen, spec. denjenigen des Mesophylls, die Laboratorien zu erblicken, in welcher beinahe sämtliche Rohstoffe der Pflanzennahrung ihre erste Verarbeitung erfahren. Die nur als Vehikel dienenden Bestandtheile, wie der grösste Theil des Kalks, die wohl hauptsächlich als Kalisilikat eintretende Kieselsäure, werden, ebenso wie der überschüssige Sauerstoff der Kohlensäureassimilation, im Blatte ausgeschieden, während die brauchbaren Producte das Blatt verlassen, um nach den Verbrauchsorten transportirt zu werden.

Nicht von allen Rohstoffen der Pflanzennahrung möchten wir jedoch behaupten, dass sie ihren Weg über die Blätter nehmen, und sich erst dann nach den Verbrauchsorten bewegen. Wir haben namentlich keinen Grund, das vom sauren Kalk- und Kaliphosphat anzunehmen, die sich nach den wachsenden Regionen begeben, um dort zur Bildung von Nuclein, Kali- und Kalkoxalat etc. Verwendung zu finden. Dieses dürfte aber der wichtigste synthetische Process sein, der sich auf Kosten von Rohmaterial ausserhalb der grünen Zelle abspielt.

Man könnte der Meinung sein, dass, da die Phosphorsäure auch ausserhalb des Mesophylls assimilirt wird, das Gleiche mit Wahrscheinlichkeit, wenn auch in geringem Grade, von der Salpeter- und Schwefelsäure gelten dürfte. Es handelt sich aber in beiden Fällen um wesentlich andere Vorgänge; die Phosphorsäure nimmt nämlich als solche Theil an dem Aufbau der organischen Substanz, wird nicht reducirt, während Salpeter- und Schwefelsäure, ganz ähnlich wie die Kohlensäure, reducirt werden. Ich habe für die Salpetersäure nachgewiesen, dass ihre Assimilation an ähnliche Bedingungen gebunden ist, wie diejenige der Kohlensäure, nämlich an Chlorophyll und Licht. Es ist mir daher höchst wahrscheinlich, dass das Chlorophyllkorn nicht bloss bei der Kohlensäureassimilation, sondern auch bei derjenigen der Salpetersäure, und wohl der Schwefelsäure, als reducirendes Organ wirkt, dass die Assimilation der beiden genannten Säuren an dessen Thätigkeit ebenso gebunden ist, wie die längst bekannte der Kohlensäure. Die Assimilation der Phosphorsäure dagegen findet auch ausserhalb der grünen Gewebe und unabhängig vom Lichte statt, da sie von der Mitwirkung eines reducirenden Organes nicht direct abhängig ist.

Nehmen wir mit Emmerling an, dass bei der Assimilation der Salpetersäure die Bildung von Amiden derjenigen von Eiweiss vorausgeht, so könnte dieselbe nach folgender Gleichung stattfinden:



Die geringe Menge freien Sauerstoffs wird auf die Constanz der Volumina bei der Kohlensäureassimilation nur einen unbedeutenden Einfluss haben können: zudem ergeben die kleinen Abweichungen von derselben stets einen Ueberschuss an Sauerstoff. Es ist übrigens auch möglich, dass eine grössere Menge organischer Säure gebildet werde, als nach der natürlich nur ganz provisorisch aufgestellten Gleichung der Fall sein würde.

Unserer Ansicht nach wird aus den Blättern ein Strom von Assimilaten abgeleitet, der nicht bloss aus Kohlehydraten besteht, wie man es bisher annahm, sondern auch aus organischen Stickstoff-, Schwefel-, Phosphorsäure-, Kali- und wahrscheinlich Magnesia-Verbindungen. Als Wanderform der Stickstoffverbindungen können wir zum grossen Theile unzweifelhaft die Amide und Amidosäuren betrachten, die sich im leitenden Parenchym der Blätter nachweisen lassen. Eine grosse Rolle für die Fortleitung der durch das Blatt zubereiteten Stoffe wird aber allem Anscheine nach den Siebröhren zukommen, deren Bedeutung für die Pflanze nach unserer Annahme vollkommen klar wird, während es nach der bisherigen Ansicht unverständlich war, warum es Leitungsorgane für

die Eiweisskörper gäbe, da dieselben doch überall entstehen sollten. Die Zusammensetzung des Siebröhreninhalts zeigt grosse Aehnlichkeit mit demjenigen der Aleuronkörner, die ebenfalls das vorbereitete Material für die Bildung der Albumine und Nucleine darstellt, nämlich Reichthum an denjenigen Stoffen, die wir in den Meristemen reichlich finden: eiweissartige Körper, Phosphorsäure, Kali, Magnesia, Zurücktreten des Kalks, Fehlen der Kieselsäure, des Chlor, des Natrium. Dass auch Phosphorsäure reichlich vorhanden ist, obwohl sie den Orten ihres Verbrauchs auch direct zugeführt wird, kann uns nicht auffallend erscheinen, wenn wir bedenken, dass phosphorsaures Kali die Löslichkeit sonst unlöslicher Eiweissstoffe, z. B. der Aleuronkörner, bedingt. Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch hervorheben, dass die Bezeichnung »Schleim« für den Inhalt lebender Siebröhren unzutreffend ist, indem letzterer im frischen Zustande wässerig flüssig ist und erst an der Luft schleimig bis gallertig wird.

Man wird vielleicht gegen die hier vertretenen Anschauungen die Assimilation der Salpeter- und Schwefelsäure durch gewisse Pilze, unabhängig von Licht und Chlorophyll, geltend machen. Ein Vergleich zwischen den Reductionsvorgängen bei Pilzen und grünen Pflanzen ist jedoch nicht zulässig; die Reductionsvorgänge beruhen in beiden Fällen auf ganz ungleichen Vorgängen. Die Purpurbakterien assimiliren die Kohlensäure, wie Engelmann gezeigt hat, in der Dunkelheit, indem ihre Kraftquelle im Ultraroth liegt und Hüppe hat sogar festgestellt, dass gewisse ganz farblose Bacterien im Dunkeln aus kohlenurem Ammoniak ein der Cellulose sehr nahestehendes Kohlehydrat herzustellen vermögen. Die Zahl der Pilze, welche Salpetersäure assimiliren, ist eine relativ geringe; die Sprosspilze thun es, nach Nägeli's Untersuchungen, nicht, und was die Spaltpilze betrifft, denen diese Fähigkeit theilweise zukommt, so »ist zu bemerken, dass die Salpetersäure als solche nicht assimilirt, sondern vorher in Ammoniak umgewandelt wird, und dass es somit wesentlich von dem Reductionsvermögen der Pilze abhängt, ob sie dieselben ernähren kann oder nicht«<sup>1)</sup>. Man ersieht daraus, dass die Assimilation der Salpetersäure bei Pilzen und grünen Pflanzen in ganz ungleicher Weise vor sich geht. Letzteres wird wohl auch von der Schwefelsäure gelten; Pilze können ihren Schwefel auch aus schwefliger und unterschwefliger Säure aufnehmen, und es scheinen sogar die beiden letzten Verbindungen bessere Resultate zu geben, als die Schwefelsäure<sup>2)</sup>. Auch hier sind demnach ganz andere Ernährungsvorgänge im Spiele, als bei grünen Pflanzen.

---

1) Nägeli, l. c. p. 399.

2) Nägeli, l. c. p. 459.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung](#)

Jahr/Year: 1890

Band/Volume: [73](#)

Autor(en)/Author(s): Schimper Andreas Franz Wilhelm

Artikel/Article: [Zur Frage der Assimilation der Mineralsalze durch die grüne Pflanze, 207-261](#)