

212. A. Emmerling: Ueber die chemischen Vorgänge in der Pflanze.

(Eingegangen am 13. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die chemischen Prozesse, welche sich in der Pflanze vollziehen, sind unserer Erkenntniss noch beinahe völlig verschlossen. Wir kennen zwar eine Reihe von Beziehungen, welche zwischen diesen und jenen Stoffwechselprodukten stattfinden — ich erwähne nur jene, welche man zwischen Chlorophyll und Stärkemehl festgestellt hat — sowie manche Beziehungen zwischen den in der Pflanze erzeugten organischen Stoffen zu gewissen Aschenbestandtheilen derselben, wie jene, welche zwischen Kalium und Stärkemehl durch die schöne Arbeit von Nobbe auf's evidenteste nachgewiesen wurde — auch soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich in den neueren Forschungen der organischen Chemie öfters das Bestrebungen kund giebt, das Dunkel, welches über den synthetischen Vorgängen in der Pflanze noch schwebt, aufzuhellen; allein trotz aller Bemühungen der Chemiker und Physiologen sind uns die wahren chemischen Vorgänge noch verhüllt, und für keine Bildung oder Zersetzung in der Pflanze ist es gelungen, den Reactionsverlauf mit Sicherheit festzustellen.

Der Grund hiervon liegt in der grossen Schwierigkeit des pflanzen-physiologisch chemischen Experiments. Die chemischen Reactionen der Pflanze vollziehen sich grossentheils in dem Plasma der Zellen, welches wir als ein Gemenge vieler meist unbekannter Stoffe zu betrachten haben, die unter dem Einflusse physikalischer Kräfte einer fortwährenden Umwandlung unterworfen sind. Wir besitzen noch keine Methoden, mit einem solchen Gemenge zu experimentiren, einzelne Stoffe daraus zu isoliren oder in allen Umwandlungsphasen zu verfolgen und es blieb daher der mikroskopischen Forschung bisher allein vorbehalten, die Vorgänge im Protoplasma, soweit sich solche dem Auge wahrnehmbar machen, zu beobachten. Die Chemie dagegen suchte auf einem anderen Wege sich der Lösung der Aufgabe zu nähern; sie ermittelte die Abhängigkeit der Wachsthumerscheinungen von der Gegenwart bestimmter Mineralstoffe und suchte dadurch die physiologische Bedeutung der letzteren festzustellen, wie es neuerdings in der erwähnten Untersuchung von Nobbe geschehen ist.

Hat diese Methode nun auch in der angedeuteten Richtung die interessantesten und mannichfaltigsten Resultate zu Tage gefördert, und uns über die Nothwendigkeit und die allgemeinen physiologischen Functionen einiger Aschenbestandtheile die schönsten Aufschlüsse gegeben, so vermochte sie uns doch nicht die wahren chemischen Vorgänge, d. h. die Art und Weise, wie die einzelnen Mineralstoffe in den Bildungsprocess der organischen Substanzen eingreifen, aufzuklä-

ren. Jeder Versuch in dieser Richtung scheidet immer wieder an den oben angedeuteten Schwierigkeiten des Experiments und die mikroskopische Forschung bleibt immer nur ein sehr ungenügender Ersatz für die chemische. Um auf diesem Gebiete Fortschritte zu machen, handelt es sich vor Allem darum, neue Methoden zu finden, die ein tieferes Eindringen in das verwickelte Problem gestatten.

Ich habe versucht nach einer Methode zu operiren, welche meines Wissens auf dem bezeichneten Felde noch neu ist und welche sich von anderen Methoden wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie aus bekannten Thatsachen, sowie mit Hülfe neuer Versuche ausserhalb der Pflanze, Schlüsse zu ziehen sucht auf die Vorgänge, welche innerhalb derselben stattfinden.

Ich ging von der Ueberlegung aus, ob es nicht möglich sei, gewisse Reactionen in der Pflanze von vorn herein festzustellen, aus gewissen gegebenen Anfangszuständen der in der Pflanze wirksamen Agentien deren weitere Umwandlungen oder gegenseitige Einwirkungen deductiv abzuleiten. Indem ich mich bemühte, das für meine Schlussfolgerungen erforderliche Material an chemischen Thatsachen zu ergänzen, kam ich zu der Untersuchung einiger einfachen chemischen Reactionen, deren Hauptresultate ich in Folgendem mittheilen werde.

Ich richtete mein Augenmerk zunächst auf gewisse primäre Vorgänge in der Pflanze; ich überlegte, welche Umwandlungen die von der Pflanzenwurzel aufgesaugte Lösung von Mineralsalzen bei ihrem Verweilen in der Pflanze erleiden müsse. Jene Lösung kommt in Berührung mit den sauren Säften welche die Pflanze producirt und welche stets einen gewissen Gehalt an freien Pflanzensäuren (Oxal-, Wein-, Aepfelsäure etc.) enthalten. Indem ich diese organischen Säuren, wenigstens bezüglich der Wirkung auf Mineralsalze, als die chemisch activsten Bestandtheile der Säfte betrachtete, stellte ich mir die Aufgabe: die Einwirkungen der Pflanzensäuren auf diejenigen Mineralsalze zu studiren, welche für die Pflanzenernährung von Bedeutung sind.

Der grossen Ausdehnung dieses Untersuchungsgebietes wegen musste ich mich für den Anfang auf wenige specielle Fälle beschränken, und ich wählte dazu solche, deren Eintreffen in der Pflanze mir zweifellos erschien.

Es kann als feststehend bezeichnet werden, dass die Pflanzen allgemein salpetersaure Salze aus dem Boden aufnehmen, und ebenso sicher ist die Oxalsäure, eine in den meisten Pflanzen verbreitete Säure; ich untersuchte daher zunächst: die Einwirkung der Oxalsäure auf die salpetersauren Salze des Kalks, Kalis, Natrons.

Sehr einfach waren die Versuche mit dem Kalksalze darzustellen. Im Allgemeinen wandte ich nur sehr verdünnte Lösungen an, um den

Verhältnissen, wie sie allein für die Pflanze Geltung haben können, einigermaassen zu entsprechen. Ich untersuchte nur die Reaction zwischen Oxalsäure und salpetersaurem Kalk unter allen möglichen Bedingungen; ich bestimmte den Einfluss der Zeit, der Concentration, des Ueberschusses an dem einen oder andern Agens, der Gegenwart fremder Salze — kurz ich stellte den Verlauf der Reaction nach allen Richtungen hin fest.

Die letztere besteht nun darin, dass die Oxalsäure einen Theil des Kalkes in krystallinischer Form abscheidet, während Salpetersäure in Freiheit tritt. Die Quantität des ausgefallenen Kalkes hängt ab von den Bedingungen des Versuchs. Sie ist um so geringer, je grösser die Verdünnung und je kürzer die Dauer der Einwirkung. Die Menge des Niederschlags ist jedoch selbst bei grossen Verdünnungen relativ bedeutend und nähert sich bei hinreichender Dauer der Einwirkung vollständiger Fällung. Ein Beispiel möge hinreichen, dies zu beweisen:

Bei einer Verdünnung entsprechend 1 Aequivalent = 28 Kalk (in Form des salpetersauren Salzes) und 1 Aeq. Oxalsäure in 200,000 C.C. Wasser, wurde von obigen 28 Kalk ausgefällt:

nach 15 Min.	—13.2	oder	47.1	pCt.
- 18 St.	—20.8	-	74.2	-
- 70 St.	—22.4	-	80.0	-
- 168 St.	—22.8	-	81.4	-

Die Entstehung eines Niederschlags hört erst bei ungeheuren Verdünnungen auf, wo der Abscheidung schon durch die Löslichkeit des oxalsauren Kalkes eine Grenze gesetzt wird.

Das weitere Studium der Reaction ergab noch manche beachtenswerthe Thatsache. So fand ich, dass die Abscheidung des oxalsauren Kalkes nicht allein durch einen Ueberschuss von salpetersaurem Kalk, sondern auch von Oxalsäure vermehrt wird, während Salpetersäure lösend wirkt. Die bieraus entspringende Vermuthung, dass die Lösungsfähigkeit der Salpetersäure durch Zusatz von Oxalsäure herabgedrückt werden könne, fand ich bestätigt, so dass gewissermaassen die eine Säure durch die andere abgestumpft wird. In Bezug auf weitere Details muss ich auf die demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung verweisen.

Das Hauptresultat, zu welchem mich diese Untersuchungen führten, ist also Folgendes: Unter allen Umständen wirken salpetersaurer Kalk und Oxalsäure in verdünnten Lösungen so aufeinander ein, dass sich unter Freiwerden von Salpetersäure krystallinischer oxalsaurer Kalk abscheidet. Da die genannten Stoffe nun jedenfalls auch in den Säften der Pflanze zusammentreffen, so muss hier dieselbe Reaction stattfinden, woraus hervorgeht, dass die Pflanzensäfte freie Salpetersäure enthalten müssen.

Der sich abscheidende oxalsaure Kalk spielt in der Pflanze die Rolle eines Nebenprodukts; er wird an geeigneten Orten, sei es in Pflanzenzellen oder zwischen Membranen aufgespeichert. Eine wesentliche Stütze für meine Ansichten ergab die mikroskopische Untersuchung der bei meinen Versuchen erhaltenen Niederschläge. Der feinkörnige Niederschlag erscheint unter dem Mikroskope in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, deren Grösse und Gruppierung von dem Grade der Verdünnung abzuhängen scheint. Die Formen dieser Krystalle stimmen nun genau überein mit denjenigen, in welchen der oxalsaure Kalk in der Pflanze am häufigsten erscheint. Es sind monoklinödrische Prismen von Orthoklasform, die eine ausserordentliche Neigung zur Zwillingsbildung besitzen und sich häufig zu jenen complicirten Krystallaggregaten vereinigen, die man auch in den Pflanzen so oft zu beobachten Gelegenheit hat und welche der Botaniker ihrer eigenthümlichen Gestaltung wegen als Morgensterne bezeichnet. Raphiden habe ich dagegen auf künstlichem Wege noch nicht erhalten können, zweifle jedoch nicht, dass mir dies durch geeignete Veränderung der äusseren Bedingungen des Versuchs noch gelingen wird.

Viel schwieriger als die Untersuchung der Zersetzung des Kalksalzes war die Entscheidung der Frage, ob der Kali- oder Natronsalpeter eine analoge Umwandlung erleide. Wenn auch bekannt war, dass durch Destillation von Kalisalpeter mit Oxalsäure bei Gegenwart von wenig Wasser Dämpfe von Salpetersäure entweichen, so wäre es doch völlig unberechtigt gewesen, einen Schluss hieraus zu ziehen auf die Vorgänge in sehr verdünnten Lösungen. Ich musste mich daher nach einer Methode umsehen, welche jene Wechselersetzungen nicht allein in verdünnter Auflösung, sondern auch mit Ausschluss eines jeden chemischen Reagens, durch dessen Zusatz sich die Bedingungen der Einwirkung ändern würden, nachzuweisen erlaubte. Ich war so glücklich, eine Methode zu finden, welche diesen Anforderungen auf's beste entsprach und mir — wenn auch auf etwas umständlichem Wege — die gewünschten Thatsachen lieferte. Zugleich hat die Methode den Vortheil allgemeiner Anwendbarkeit, und Fragen, wie die über die Wechselzersetzung von Salzen, z. B. von Chlornatrium und schwefelsaurer Magnesia in Lösung, werden sich mit ihrer Hülfe erfolgreich bearbeiten lassen.

Die neue Methode beruht auf der Diffusion. Folgende Betrachtung möge das Princip derselben veranschaulichen. Denken wir uns die Lösung eines Salzes, von dem wir voraussetzen, dass es durch die chemischen Kräfte des Wassers keine Veränderung erleide, direct (ohne Anwendung einer Membran) in reines Wasser diffundirend, indem man auf die Salzlösung vorsichtig eine Schicht Wasser bringt und das Ganze dann an einem ruhigen Orte sich selbst überlässt.

Nach einiger Zeit werden sich in Schichten verschiedener Höhe wechselnde Mengen von Salz befinden, aber das Verhältniss zwischen Säure und Base wird überall dasselbe sein, da das Salz keine Zersetzung erlitt.

Denken wir uns nun aber der diffundirenden Salzlösung von vornherein einen zweiten Körper zugesetzt, der eine zersetzende Wirkung auf das Salz ausübt, so werden die neuen Componenten, von denen der eine die Säure, der andere die Base des Salzes enthält, ein verschiedenes Diffusionsvermögen besitzen und sich nach einiger Zeit in verschiedener Schichtenhöhe die beiden Bestandtheile des Salzes, daher nicht mehr in dem constanten Verhältniss der Aequivalente, sondern in einem variablen Verhältniss vorfinden. Indem man also die Diffusion rechtzeitig unterbricht und die in verschiedenen Schichten gelösten Stoffe durch genaue Analysen ermittelt, wird man aus den Resultaten der letzteren mit Sicherheit schliessen können, ob eine Zerlegung des Salzes stattfand. Die Einwände, welche sich etwa gegen die Anwendbarkeit dieser Methode erheben lassen, werde ich in der ausführlichen Mittheilung besprechen.

Nach dem beschriebenen Verfahren ist es mir nun gelungen, die Frage nach der Zersetzbarkeit salpetersaurer Alkalien in entscheidender Weise zu beantworten. Von den vielen Versuchen, die ich anstellte, will ich hier nur ein Beispiel vorführen. Ich liess etwa 1 Liter einer Lösung, welche auf 200,000 C.C. Wasser 1 Aeq. Oxalsäure und 1 Aeq. Kalisalpeter enthielt, in einem Cylinder vier Wochen lang in 1 Liter vorsichtig darüber geschichtetes Wasser diffundiren, und untersuchte hierauf die Flüssigkeit in zwei Hälften, einer oberen und einer unteren Schicht.

Hätte keine Zersetzung des Kalisalpeters stattgefunden, so würde ich nun in beiden Schichten äquivalente Verhältnisse zwischen Kali und Salpetersäure gefunden haben; ich fand jedoch in der oberen Schicht einen Ueberschuss über die dem gefundenen Kali äquivalente Menge Salpetersäure, in der unteren Schicht eine negative Abweichung. Hieraus konnte geschlossen werden, dass in der That eine Zersetzung stattgefunden hatte und eine Controle für die Richtigkeit der Analyse lag darin, dass die positive und negative Differenz der oberen und unteren Schicht bis auf die Versuchsfehler gleiche Werthe besitzen mussten. Die Differenz betrug

$$\text{in der oberen Schicht} = +0.020$$

$$\text{in der unteren Schicht} = -0.032.$$

Bei der geringen Menge Substanz, die der grossen Verdünnung der Lösung wegen nur zu Gebote stand, bei der Schwierigkeit der Salpetersäurebestimmung und dem constanten Einfluss der Versuchsfehler, durch welche die positive Differenz verkleinert, die negative vergrößert wird, konnte eine grössere Uebereinstimmung kaum er-

wartet werden. Uebrigens wurde das Resultat durch Wiederholungen des Versuchs bestätigt und die entsprechenden Versuche auch mit Natronsalpeter mit dem gleichen Erfolge durchgeführt.

Es kann hiernach keinem Zweifel mehr unterliegen, dass auch die salpetersauren Alkalien durch Oxalsäure in sehr verdünnten Auflösungen unter Freiwerden von Salpetersäure theilweise zersetzt werden.

Es fehlen nun freilich noch quantitative Ermittlungen über die relativen Mengen von freier Salpetersäure, welche hierbei entstehen solchen Bestimmungen scheinen jedoch ganz unüberwindliche Schwierigkeiten im Wege zu stehen, und ich musste mich daher vorläufig damit begnügen, die einfache Thatsache festgestellt zu haben. Uebrigens ist es wahrscheinlich, dass die salpetersauren Alkalien nur theilweise, und bei weitem nicht so vollständig als der salpetersaure Kalk, zerlegt werden, da sämmtliche Produkte der Reaction in Lösung bleiben und daher nach den bekannten Principien von dem chemischen Einfluss der Massen ein Gleichgewichtszustand eintritt, mit welchem die Reaction ihr Ende erreicht.

Durch diese Untersuchungen erhalten wir also das Bild eines bestimmten chemischen Vorgangs, wie er in der Pflanze stattfindet. Wir sehen, welchen Processen der so häufig in Pflanzen beobachtete oxalsaure Kalk, sowie auch das saure oxalsaure Kali, seinen Ursprung verdankt und gelangen zu der wichtigen Thatsache, dass die freie Salpetersäure ein in der Pflanze thätiges Agens ist, dem bei der Bildung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen jedenfalls eine bedeutsame Rolle zufällt. So verlockend es auch sein möchte, hieran weitere Speculationen zu knüpfen, so halte ich dies doch noch für verfrüht, so lange unsere Kenntnisse von den ersten Produkten der Kohlensäurereduction sich nicht über ihre jetzige Dürftigkeit erhoben haben. Sehr wahrscheinlich ist mir indessen, dass die Salpetersäure sich nicht lange unverändert erhält, sondern alsbald durch das mächtig reducirende Agens der Pflanze ergriffen, in Ammoniak oder Hydroxylamin übergeführt wird, die im nascirenden Zustande auf die gleichfalls im Entstehen begriffenen Reductionsprodukte der Kohlensäure einwirken, und so zur Bildung organischer Stickstoffverbindungen führen.

Kiel, chem. Lab. des landw. Generalvereins, den 11. Oct. 1872.
