

der zweifelhaften Angaben zu verstossen, deren die anorganische Chemie wahrlich mehr, als nöthig wäre, aufzuweisen hat. Dies hat mich veranlasst, verstehende Berichtigungen der Gesellschaft mitzutheilen.

Tübingen, 2. April 1877.

Chemisches Laboratorium der Universität.

**167. A Emmerling: Zur Kenntniss pflanzenchemischer Vorgänge.**

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. April.)

In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass sich einzelne Fragen der chemischen Pflanzenphysiologie durch das Studium gewisser Reactionen lösen lassen, auch wenn man dieselben unabhängig von der Pflanze theoretisch bearbeitet. Es sind besonders die ersten Verwandlungsprocesse der Mineralstoffe, welche die Pflanze aus den sie umgebenden Medien aufnimmt, die für ein solches Studium geeignet scheinen. Meine erste in dieser Richtung unternommene Arbeit bezog sich auf die Verwandlung salpetersaurer Salze in der Pflanze, und führte zu dem Schluss, dass dieselben durch eine in Pflanzen sehr verbreitete Säure, die Oxalsäure, unter Bildung freier Salpetersäure theilweise zerlegt werden.

Im Folgenden erlaube ich mir nun einige Mittheilungen zu machen über eine Reaction, welche möglicherweise in Beziehung steht zu den chemischen und lösenden Wirkungen, welche die Pflanze durch Vermittlung ihrer Wurzel auf unlösliche Bodenbestandtheile ausübt. Wir können uns von den Ernährungsvorgängen der Pflanze nur genügend Rechenschaft geben, wenn wir den in der Erde sich ausbreitenden Wurzelfasern das Vermögen zuschreiben, einen lösenden Einfluss auf gewisse unlösliche Bodenbestandtheile zu üben, wenn sie in directe Berührung mit ihnen kommen. Lassen diese Wirkungen auch viele Mineralien des Bodens, wie z. B. unverwitterten Feldspath unverändert, so giebt es doch andere, welche ihnen nicht zu widerstehen vermögen; sie werden chemisch umgewandelt und wandern zum Theil in löslicher Form mit den in der Bodenflüssigkeit gelösten Salzen in die Pflanze ein, indem sie zunächst die Membranen der Wurzelzellen endosmotisch durchdringen. Da die Pflanze innerhalb einer verhältnissmässig kurzen Periode ihrer Entwicklung sich mit Mineralstoffen versorgt, so muss das hier in Betracht kommende chemisch umwandelnde und lösende Agens ein energisch wirkendes

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, S. 780; ausführlich vgl. Landw. Versuchsstationen XVII, S. 161.

sein. Die Kohlensäure, wenn auch wahrscheinlich bei der Auflösung mancher Mineralien des Bodens mitbetheiligt, dürfte für sich allein nicht ausreichend sein, um diesen Erscheinungen Rechnung zu tragen. Sucht man nach anderen Lösungsmitteln, so fallen besonders die organischen Säuren, welche im freien Zustand oder als saure Salze Bestandtheile von Pflanzensäften bilden, ins Auge. Aber dieselben sind in relativ starker Verdünnung im Pflanzensaft enthalten, und ihre Wirkung auf kalkhaltige Mineralien wird häufig dadurch eingeschränkt, dass sich unlösliches Kalksalz bildet, welches das Mineral mit dünner, aber undurchdringlich fester Schicht umhüllt, wodurch weiterer Einwirkung eine Grenze gesetzt wird. Dennoch mussten bei dem Studium der hier in Rede stehenden Fragen in erster Linie die Pflanzensäuren berücksichtigt werden, und ich habe daher damit begonnen, die Einwirkung der Pflanzensäuren auf unlösliche Salze, welche als Bodenbestandtheile für die Ernährung der Pflanze von Bedeutung sein können, eingehender zu studiren.

Um mit einem bestimmten Fall zu beginnen, wählte ich die Reaction zwischen kohlensaurem Kalk und Oxalsäure zum Ausgangspunkt meiner Untersuchung. Ich arbeitete fast nur mit sehr verdünnten Lösungen der Säure, die meist  $\frac{1}{100}$  Molecül Oxalsäure (=  $0.90 \text{ C}_2 \text{ O}_4 \text{ H}_2$ ) im Liter enthielten. Den kohlensauren Kalk wandte ich in Form kleiner Spaltungsstücke von isländischem Doppelspath an, die bei vergleichenden Versuchen nach Portionen von nahezu gleicher Fläche gruppirt wurden.

Die Unregelmässigkeiten in dem Verhalten verschiedener Spaltungsflächen verursachte jedoch Störungen bei comparativen Versuchen, so dass ich den quantitativen Ergebnissen noch keinen grossen Werth beilegen kann. Ich werde die Versuche daher mit geschliffenen Marmorplättchen fortsetzen, wo jene Unregelmässigkeiten durch die krystallinisch-körnige Beschaffenheit dieses Gesteins sich ausgleichen dürften. Einen Massstab für die Grösse der Einwirkung bildete die in einer bestimmten Zeit gebildete Menge von oxalsaurem Kalk. Diese wurde Anfangs durch Sammeln des gebildeten krystallinischen Sediments und Gewinnung des noch in Lösung befindlichen Theils ermittelt. Aber dieser mühsame Weg konnte bald ersetzt werden durch die weit einfachere Methode, die Kalkspathstückchen nach sorgfältiger Reinigung vor und nach Einwirkung der Säure zu wägen. Der Vergleich ergab eine genügende Uebereinstimmung mit dem Resultat der directen Bestimmung des neugebildeten Kalksalzes, so dass die Methode für alle ferneren Versuche beibehalten wurde, hiernach bildete also der Gewichtsverlust des Kalkspaths einen Massstab für die Grösse der Einwirkung.

Wie von vornherein zu erwarten, war die Einwirkung verdünnter Oxalsäure auf den Kalkspath verschwindend klein. Die sehr geringen

Mengen des erzeugten oxalsauren Kalks hafteten meist als dünner, schwer zu entfernender Ueberzug auf den Spaltungsstücken des Doppelspaths, und lag darin der Grund, dass die Einwirkung bald aufhörte.

Ganz anders wirkte die Oxalsäure dagegen, wenn man ihr eine, wenn auch nur sehr kleine Menge einer mineralischen Säure zusetzte. Es wurde zunächst ausschliesslich Salpetersäure angewandt. Durch ihre Vermittlung wurde die Oxalsäure scheinbar zu einem energisch wirkenden Agens. Dies gab sich kund durch die reichliche Bildung krystallinischer Sedimente von oxalsaurem Kalk, die besonders in der Umgebung der Kalkspathstücke stattfand, welche nach einigen Tagen von einer Anhäufung krystallinischer Aggregate und Krusten des Kalksalzes oft ganz eingehüllt waren. Der Vorgang gewährte jetzt das Bild einer stetig fortlaufenden Zertrümmerung der Kalkspathkrystalle. Eigenthümlich ist nun besonders, dass schon minimale Mengen von Salpetersäure den Process hervorbringen, welcher bei einem Ueberschuss von Oxalsäure längere Zeit fortdauert. Die Reaction kann daher als eine fermentartige bezeichnet werden. Sie besteht darin, dass die kleine Quantität der Salpetersäure etwas salpetersauren Kalk bildet, welcher sofort durch die gleichzeitig anwesende Oxalsäure unter Freiwerden von Salpetersäure<sup>1)</sup> wieder zerlegt wird, welche letztere ihre Wirkung von Neuem beginnt, so dass in der That kleine Mengen letzterer Säure die Umwandlung grösserer Mengen von kohlsaurem Kalk in oxalsaures Salz vermitteln können. Um diesen Vorgang auch durch Zahlen zu veranschaulichen, führe ich einige Resultate quantitativer Versuche an. Ich liess unter gleichen Verhältnissen auf nahezu gleiche Mengen (besser gleiche Oberflächen) von Doppelspath je 750 Cc. einer Lösung einwirken, welche im Liter enthielt bei drei correspondirenden Versuchen:

- 1)  $\frac{1}{100}$  Mol. Oxalsäure,
- 2)  $\frac{1}{1000}$  Mol. Salpetersäure,
- 3)  $\frac{1}{100}$  Mol. Oxalsäure und  $\frac{1}{1000}$  Mol. Salpetersäure.

Die Menge des umgewandelten kohlsauren Kalks betrug nach 165 Stunden:

bei 1) eine Spur; 2) = 0.0330; 3) 0.1300.

Selbst bei einem noch geringeren Zusatz von Salpetersäure waren ihre Wirkungen noch merklich. Als z. B. bei 3 Versuchen je 750 Cc. einer Lösung angewandt wurden, welche im Liter enthielt:

- 1)  $\frac{1}{100}$  Mol. Oxalsäure,
- 2)  $\frac{1}{5000}$  Mol. Salpetersäure,
- 3)  $\frac{1}{100}$  Mol. Oxalsäure und  $\frac{1}{5000}$  Mol. Salpetersäure.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte V, S. 782 (l. c.).

betrug die Menge des zersetzten kohlen-sauren Kalks nach 70 Stunden:  
bei 1) = 0.0040; bei 2) = 0.0060; bei 3) = 0.0240.

Sind hier der grossen Verdünnung wegen die Wirkungen zwar nur gering, so ist der Einfluss der minimalen Menge Salpetersäure doch noch deutlich wahrnehmbar.

Diese Ergebnisse liessen nun sogleich noch eine andere Anwendung zu. Sie gestatteten nämlich in einer sehr einfachen Weise die Richtigkeit eines in meiner ersten Abhandlung ausgesprochenen Satzes<sup>1)</sup> zu controliren, dass salpetersaure Alkalien durch Oxalsäure in sehr verdünnten Auflösungen unter Freiwerden von Salpetersäure theilweise zersetzt werden. Dieser Satz wurde früher durch zahlreiche Diffusionsversuche festgestellt. Bei den pflanzenphysiologisch wichtigen Folgerungen, die aus ihm gezogen werden können, musste eine neue Controle desselben nur erwünscht sein. War der Satz richtig, so musste der Zusatz eine kleine Menge von Kaliumsalpeter zur Oxalsäurelösung dieselben Erscheinungen hervorbringen, wie freie Salpetersäure, sie musste in derselben Weise die Einwirkung der Oxalsäure auf den Kalk des Doppelspaths fermentartig übertragen. Die Versuche haben diese Erwartung bestens bestätigt, und sei hier nur eines der quantitativen Ergebnisse angeführt. Während die Wirkung reiner Lösungen von Oxalsäure und von Kaliumsalpeter, jedes für sich allein, verschwindend klein ist, zersetzten 750 Cc. einer Säure, die im Liter  $\frac{1}{100}$  Mol. Oxalsäure und  $\frac{1}{1000}$  Mol. Kaliumsalpeter enthielt, nach 72 Stunden 0.0690; nach 120 Stunden 0.0820; nach 214 Stunden 0.1285 Kalkspath.

Nahm man mehr Salpeter, so waren die Wirkungen noch stärker, so dass z. B. 750 Cc. einer Lösung, die im Liter  $\frac{1}{100}$  Mol. Oxalsäure und  $\frac{1}{100}$  Mol. Kaliumsalpeter enthielt, nach 72 Stunden schon 0.3055 Kalkspath zersetzt hatte.

In einer so einfachen Weise liess sich das früher auf umständlichem Wege abgeleitete Resultat bestätigen.

Diese Versuche zeigen nun aber zugleich, dass auch kleine Mengen gewisser Mineralsalze der Oxalsäure eine zersetzende Kraft verleihen, welche ihr im reinen Zustand fehlt. Der Gedanke liegt nahe, diesen Reactionen auch eine Rolle bei den durch die Wurzel ausgeübten Processen zuzuschreiben. Wir sehen hier ja die allgemeinen Bedingungen derselben erfüllt, da in den thätigen Wurzelzellen die organischen Säuren des Pflanzensafts mit den aus dem Boden aufgesaugten löslichen Salzen zusammentreffen. Dadurch werden die die Pflanzensäuren in einem höheren Grade befähigt, lösend und zersetzend auf schwer lösliche Bodenbestandtheile einzuwirken. Es wird meine fernere Aufgabe sein, die hier angedeuteten Vorgänge in ihrem

<sup>1)</sup> Diese Berichte, I. c. S. 785.

ganzen Umfange festzustellen, unter Berücksichtigung der hauptsächlichsten Pflanzensäuren und solcher Bodenbestandtheile, welche, wie der phosphorsaure Kalk, für die Ernährung der Pflanze besonders wichtig sind.

Kiel, April 1877.

**168. Otto N. Witt: Das Chrysoïdin und seine Umsetzungen.**  
(Eingegangen am 7. April.)

Das Chrysoïdin ist in der letzten Zeit wiederholt ein Gegenstand der Besprechung in diesen Berichten gewesen. Auf Herrn Hofmann's erste Publication hin habe ich mir erlaubt, meinen Antheil an der Entdeckung dieser schönen Substanz in einer vorläufigen Notiz mitzutheilen. Herr Hofmann hat darauf hin sein Recht über diesen Gegenstand zu arbeiten, dargelegt. Ich glaube, dass dieses Recht niemals, am wenigsten von mir bestritten worden ist. Es steht gewiss jedem Chemiker frei, ein in chemisch reinem Zustande käufliches Produkt zu analysiren und das erhaltene Resultat der Oeffentlichkeit zu übergeben. Wenn auch Herr Hofmann's Publication nun auch mir erlaubt, die von mir schon vor längerer Zeit gesammelten Resultate zu publiciren, so muss ich doch gestehen, dass ich diese Veröffentlichung gerne um etwas verzögert hätte. Wenn ein Chemiker sich entschliesst, die Resultate seiner Forschung zu verschweigen, so hat dies seinen Grund darin, dass er den gerechten Wunsch hegt, für eine gewisse Zeit pecuniäre Vortheile aus diesen Resultaten zu ziehen. Damit ist indessen keineswegs gesagt, dass dieses Geheimniss für immer dauern soll. Bei den eigenthümlichen Verhältnissen der Anilinfarbenindustrie, die den Patentschutz ganz illusorisch machen, ist eine zeitweilige Geheimhaltung gemachter Entdeckungen das einzige Zufluchtmittel. Es kann daher einem Chemiker kaum angenehm sein, wenn seine berühmteren Fachgenossen durch völlig berechnigte aber wenig erwünschte Publicationen, in denen sie sein Geheimniss preisgeben, ihn der erhofften pecuniären Vortheile berauben. Ich glaube, dass von diesem Gesichtspunkte aus das von Herrn Hofmann angegriffene „Arcanistenthum“ unseres Zeitalters weniger unberechtigt erscheinen wird.

Die erste Beobachtung des Chrysoïdins stammt von Herrn Caro, der dasselbe durch Einwirkung von Phenylendiamin auf Diazoamidobenzol erhielt und dieses im December 1875 Herrn Griess mittheilte. Unabhängig davon stellte ich das Chrysoïdin im Januar 1876 durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Phenylendiamin dar, führte die Darstellung im Grossen in den hiesigen Fabriken ein und studirte gleichzeitig seine Umsetzungen. Inzwischen hat auch Herr Griess