

Calciumoxalat-Monohydrat und -Trihydrat in der Pflanze.

Eine physiologische Studie auf Grund der Phasenlehre.

Von

ALBERT FREY (Küsnacht-Zürich).

Mit 2 Tafeln und 16 Textfiguren.

(Als Manuskript eingegangen am 3. November 1924.)

Problemstellung.

Das Auftreten von kristallisierten Exkreten in der Pflanze hat die Botaniker seit ihrer Entdeckung durch MALPIGHI im Jahre 1687 beschäftigt. Während für die Anatomie durch die Identifizierung dieser Kristalle mit Calciumoxalat und die Klassifikation der verschiedenen Kristallformen und Exkretbehälter das Problem bis zu einem gewissen Grade gelöst wurde, konnte man über die physiologische Bedeutung dieser Exkrete noch nicht einig werden. Da die Kristallisation ein Vorgang ist, der physikalisch-chemisch fassbar ist, soll auf diesem Wege versucht werden, die Calciumoxalat-Frage zu klären.

Der oxalsaure Kalk tritt in der Pflanze als

Calciumoxalat-Monohydrat und

Calciumoxalat-Trihydrat

auf. Verschiedene Hydratstufen desselben Salzes besitzen verschiedene Bildungs- und Existenzbedingungen. Das Auftreten des einen oder andern der beiden Calciumoxalat-Hydrate in der Pflanze muss daher gewisse Schlüsse über die Physiologie der Calciumoxalat-Exkrete erlauben, wenn die Bildungs- und Existenzverhältnisse dieser beiden Salze genau bekannt sind.

Über die Entstehung und das Auftreten der zwei Hydrate herrschen sehr verschiedene Meinungen, die alle auf Beobachtungstatsachen beruhen:

1. SOUCHAY und LENNSEN¹⁾ fanden in kalten verdünnten Lösungen Bildung von Trihydrat, in heissen und konzentrierten Monohydrat.

¹⁾ SOUCHAY und LENNSEN, Ann. d. Chemie 100. 311 (1856).

2. Die Handbücher der klassischen Anatomie lehrten ¹⁾ «que les cristaux revêtent la forme quadratique (Trihydrat) dans les cellules non gommeuses et la forme monoclinique (= Monohydrat) dans les sucres cellulaires épaissis par de la gomme.» BELZUNG²⁾ sprach sich gegen die ausschliessliche Richtigkeit dieser Auffassung aus.
3. Nach HAUSHOFER³⁾ fällt Trihydrat aus verdünnten neutralen oder alkalischen Lösungen aus, während Monohydrat bei Gegenwart von freier Säure auftritt. Aus konzentrierter Salzsäure kann man dagegen in gewissen Fällen Trihydrat erhalten (s. S. 9).
4. KNY⁴⁾ findet, dass wahrscheinlich der „relative Konzentrationsgrad“ der sich gegenseitig ausfällenden Lösungen massgebend ist.
5. ČZAPEK⁵⁾ gibt an, dass sich Calciumoxalat-Trihydrat bei langsamer, Monohydrat bei schneller Ausscheidung bilde. Dagegen ist einzuwenden, dass bei Mischung von sehr verdünnten Lösungen, wo die Oxalatbildung lange auf sich warten lässt, Monohydrat entsteht (s. S. 26).

Es fragt sich nun, was von dieser verwirrenden Fülle von Beobachtungstatsachen, die sich zum Teil widersprechen, richtig ist, was sich davon miteinander in Einklang bringen und erklären lässt, so dass die Resultate mit Gewinn für die Physiologie verwendet werden können. Zu diesem Zwecke soll die Phasenlehre, ein Zweig der physikalischen Chemie, herangezogen werden.

I. Untersuchung des Systems Calciumoxalat-Wasser.

A. Beschreibung des Systems.

1. Phasen und Komponenten.

Bei der Untersuchung eines heterogenen Systems muss vor allem die Zahl der vorhandenen Phasen und Komponenten bekannt sein.

Jeder in sich homogene, räumlich begrenzte und von den andern Teilen durch Grenzflächen getrennte Teil eines Systems ist eine Phase; es sind also die physikalisch verschiedenen und mechanisch trennbaren Teile eines Gemisches.⁶⁾

¹⁾ Vgl. POIRAULT. G. Journ. de bot. 7. 72 (1893).

²⁾ BELZUNG, Journ. de bot. 8. 213 (1894).

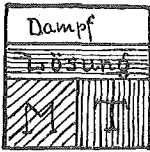
³⁾ HAUSHOFER, K. Mikroskopische Reaktionen. Braunschweig 1885. S. 35.

⁴⁾ KNY, L. Ber. der deut. bot. Ges. 6. 387 (1887).

⁵⁾ ČZAPEK, F. Biochemie der Pflanze. Jena 1921. Bd. III. S. 66 ff.

⁶⁾ FINDLAY, A. Einführung in die Phasenlehre. Leipzig 1907. S. 6.

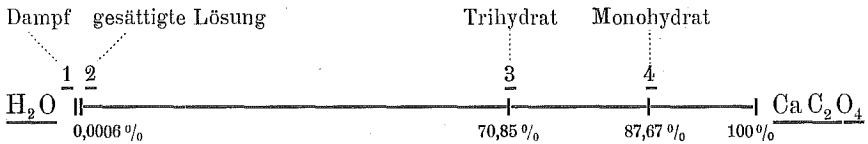
Das Calciumoxalat tritt in der Pflanze fest und gelöst auf; als festes Calciumoxalat kristallisiert es in zwei Hydratstufen. Dieses System: „Lösung-zwei feste kristalline Bodenkörper“ wird im allgemeinen nicht den ganzen ihm zur Verfügung stehenden Raum ausfüllen; es gesellt sich dann Wasserdampf, also eine Gasphase dazu. Das zu untersuchende System besteht in diesem Falle aus vier Phasen.



Phasen	=	Komponenten
Wasserdampf	=	H_2O
Calciumoxalat-Lösung	=	$x CaC_2O_4 + y H_2O$
Calciumoxalat-Trihydrat	=	$1 CaC_2O_4 + 3H_2O$
Calciumoxalat-Monohydrat	=	$1 CaC_2O_4 + 1H_2O$

Als Komponenten eines Systems wählt man die kleinste Anzahl von unabhängig veränderlichen Bestandteilen, durch welche die Zusammensetzung jeder Phase in Form einer chemischen Gleichung ausgedrückt werden kann. Aus den obenstehenden Gleichungen kann ersehen werden, dass in unserm System zwei Komponenten (Calciumoxalat CaC_2O_4 und Wasser H_2O) auftreten; es handelt sich also um ein binäres System.

Dass alle vier Phasen aus den beiden unabhängig veränderlichen Bestandteilen H_2O und CaC_2O_4 bestehen, übersieht man am besten, wenn man längs einer Konzentrationsachse den Anteil des Wassers von 100 Gewichts % auf 0 % sinken lässt und gleichzeitig denjenigen des Calciumoxalates von 0 % auf 100 % steigen lässt:



Wenn alle vier Phasen nebeneinander vorhanden sind, besitzt die Lösung eine bestimmte Zusammensetzung. Fehlen die beiden festen Phasen 3 und 4, kann die Lösung ungesättigt sein und in ihrer Zusammensetzung von 1—2 variieren.

Anhydres Calciumoxalat kommt für diese Untersuchung nicht in Betracht und ein Calciumoxalat-Dihydrat fehlt.

2. Eigenschaften der vier Phasen unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in der Pflanze.

Jede Phase ist durch besondere nur ihr zukommende physikalische Eigenschaften charakterisiert. Für unsere Untersuchung sind

besonders die Eigenschaften der beiden festen Phasen wichtig, um die beiden mikrochemisch nicht unterscheidbaren Salze voneinander zu halten (s. Tabelle 2, S. 15), und um die Möglichkeit einer Umwandlung des einen in das andere in festem Zustand zu beurteilen.

a) Calciumoxalat-Monohydrat. $\text{Ca C}_2\text{O}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Kristallwasserbestimmung.

Calciumoxalat ist in Stangen als Calcium oxalicum käuflich; zum Vergleich wurde $\text{Ca C}_2\text{O}_4$ aus $\frac{1}{10}$ und in normalem CaCl_2 mit $\frac{1}{10}$ und in normalem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ in heisser Lösung gefällt und im Exsikkator getrocknet. Der Kristallwassergehalt wurde indirekt durch Veraschen und Bestimmung des CaO ermittelt. Die Analysen lieferten:

käufliches Calcium oxalicum	1,030 Mol H_2O
	1,023 " "
Fällung 1n. CaCl_2 + 1n. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,003 " "
	0,998 " "
Fällung $\frac{1}{10}$ n. CaCl_2 + $\frac{1}{10}$ n. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,008 " "
	1,007 " "

Die Analysen geben Aufschluss über die Reinheit des Ausgangsmaterials und zeigen zugleich, dass die indirekte Wasserbestimmung genau genug ist.

Kristallographie des Monohydrates.

Calciumoxalat kristallisiert monoklin und besitzt die Elemente

$$a : b : c = 0,8696 : 1 : 1,3695 \quad \beta = 107^\circ 18'$$

In der Pflanze kommen Kombinationen folgender vier Formen vor¹⁾:

Pinakoid	$e \{\bar{1}10\}$
seitliches Pinakoid	$b \{010\}$
Prisma I. Stellung	$x \{011\}$
Prisma II. „	$m \{110\}$

$e (\bar{1}01)$ ist ausgezeichnete Zwillingsfläche. Die auftretenden Kombinationen sind in Tafel I zusammengestellt. Die Kristallformen wurden bei möglichst vielen, verschiedenen Vertretern der Phanerogamen untersucht; da meistens verschiedene Arten derselben Gattung die gleichen Kristallformen aufweisen, wurden in Tabelle 1 (S. 5) nicht die einzelnen Arten, sondern nur die 40 Gattungen, denen die untersuchten Arten angehören, eingetragen.

¹⁾ FREY, A. Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitteilungen. Bd. 4. 16 (1924).

Tabelle 1

Kristallformen des Monohydrates in der Pflanze.

Familie	Gattung	Untersuchtes Vorkommnis	Bemerkungen	Formen Zwillinge (Z)	Grösse in μ Breite auf <i>e</i> od. <i>b</i> \times Länge <i>n</i> . [<i>ob</i>]
Cycadaceae	Cycas		s. HOLZNER ¹⁾ , FRANK ²⁾	<i>e a b m</i> Z	—
Pinaceae	Taxodium	Phloem		<i>e a</i>	14 \times 19
	Abies	" der Wurzel		<i>e a b</i> Z	8 \times 16
	Pinus	" des Stammes		<i>e a b</i> Z	18 \times 32
Ephedraceae	Ephedra	Assimilationsgewebe des Stengels		<i>e a</i>	13 \times 18
Liliaceae	Phormium	Assimilationsgewebe des Blattes		<i>e a</i>	10 \times 14
Iridaceae	Iris	Fruchtknotenwand	s. Tafel I, 4	<i>e b m</i> Z	16 \times 202
Musaceae	Musa		s. HOLZNER ¹⁾	<i>e a b</i> Z	—
Zingiberaceae	Hedychium	Assimilationsgewebe des Blattes	s. Taf. I, 1	<i>e a b</i> Z	15 \times 24
Salicaceae	Salix	Phloem		<i>e a</i>	8 \times 12
Betulaceae	Populus	" u. Rinde d. Wn.	dicht neben den Fasern	<i>e a b m</i> Z	10 \times 23
	Corylus	Perizyklus	" " " " und Steinzellen	<i>e a</i>	11 \times 15
Fagaceae	Carpinus	"	s. Taf. I, 6	<i>e a b m</i> Z	29 \times 51
	Betula	"	dicht neb. d. Steinzellen	<i>e a m</i> Z	29 \times 40
	Fagus	Markparenchym	s. Fig. 19	<i>e a b m</i> Z	29 \times 26 \times 37
	Castanea	Perizyklus d. Wurzel	dicht neben den Fasern	<i>e a b m</i> Z	10 \times 14
Ulmaceae	Quercus	Phloem (2j. Zweig)	" " " "	<i>e a</i>	21 \times 29
	Ulmus	primäre Rinde		<i>e a m</i> Z	42 \times 58
Moraceae	Ficus	Phloem d. Bl'stieles	"	<i>e a m</i> Z	22 \times 31
Urticaceae	Urtica	Rinde d. Rhizoms	Übergänge von Einzelkristallen zu Drusen	<i>e a</i>	10 \times 14
Rosaceae	Pyrus	Phloem		<i>e a b m</i> Z	13 \times 16 \times 18
	Crataegus		s. HOLZNER ¹⁾	<i>e a m</i> Z	—
	Quillaja		"	<i>e a b</i> Z	—
Leguminosae	Phaseolus	Samenschale		<i>e a b</i> Z	8 \times 16
Zygophyllaceae	Robinia			<i>e a m</i> Z	—
	Guajacum	Phloem	s. Taf. I, 3	<i>e a b</i> Z	8 \times 42
Rutaceae	Citrus	Xylem Taf. I, 5, 6	Kristallfasern	<i>e a b m</i> Z	29 \times 47
Simarubaceae	Ailanthus	Perizykel d. Wurzel		<i>e a</i>	19 \times 26
Sapindaceae	Thouinia	Xylem	in den Thyllen	<i>e a b m</i> Z	38 \times 58 \times 60
Meliaceae	Cedrela	"		<i>e a b</i> Z	32 \times 47
Aquifoliaceae	Ilex	primäre Rinde	s. Taf. I, 6	<i>e a b m</i> Z	18 \times 51
Aceraceae	Acer	Rinde der Wurzel		<i>e a b m</i> Z	15 \times 45
Hippocastanaceae	Aesculus	Phloem, s. Taf. I, 8	häufig Parallelverwachsungen	<i>e a b m</i> Z	32 \times 61 \times 64
Rhamnaceae	Rhamnus	Assimilationsgewebe d. Blattes		<i>e a b</i> Z	34 \times 65
Vitaceae	Vitis	Markstr.-Phloem.	s. Fig. 16	<i>e a b m</i> Z	14 \times 19
Tiliaceae	Tilia	Phloem	s. Fig. 14	<i>e a b</i> Z	16 \times 19
Cornaceae	Cornus	Rinde der Wurzel		<i>e a m</i> Z	22 \times 29
Loganiaceae	Strychnos	Blattnervenscheide	s. HOLZNER ¹⁾	<i>e a m</i> Z	—
Verbenaceae	Tectona		"	<i>e a m</i> Z	—
Scrophulariaceae	Paulownia	Rinde s. Fig. 15	in den Steinzellen	<i>e a b m</i> Z	21 \times 42

¹⁾ HOLZNER, G., l. c.

²⁾ FRANK, B. Lehrbuch d. Botanik. S. 59. Leipzig 1892.

	SKIZZE	WINKEL		GRÖSSE IN JA		
		GEMESSEN	BERECHNET	BREITE auf e	BREITE auf b	LÄNGE m (eB)
HEDYCHUM GARDNERIANUM IM BLATT		$\alpha = 70^\circ 12'$ $\xi = 71^\circ 28'$ $\xi = 74^\circ 30'$	$\alpha = 70^\circ 32'$ $\xi = 71^\circ 28'$ $\xi = 74^\circ 19'$	15	15	24
RHAMNUS LYCROIDES DALISADEN DES ASSIMILAT. GEW.		$\alpha = 70^\circ 36'$ KANTEN OBTUSWINKELIG VERTIEFT		34	48	65
GUAIACUM OFFICINALE PHLOEM		$\alpha = 70^\circ 37'$ $\xi = 70^\circ 36'$		9	13	42
JRIS PSEUDOCORUS FRUCHTKANTENWAND ZWILLINGE		$\beta = 36^\circ 18'$ $\xi = 71^\circ 30'$	$\beta = 36^\circ 46'$	16	16	144
CITRUS MEDICA BLATTSTIEL		$\alpha = 70^\circ 39'$ $\beta = 72^\circ 12'$ $\gamma = 37^\circ 6'$ $\xi = 71^\circ 42'$	$\alpha = 70^\circ 32'$ $\beta = 72^\circ 42'$ $\gamma = 36^\circ 46'$ $\delta = 180^\circ 0'$	29	29	47
		$\beta = 72^\circ 24'$ $\gamma = 70^\circ 54'$ $\delta = 74^\circ 36'$		29	29	47
JLEX AQUIFOLIUM RINDE		$\alpha = 70^\circ 0'$ $\beta = 72^\circ 58'$ $\gamma = 36^\circ 20'$ $\xi = 71^\circ 12'$		12	18	51
AESCULUS HIPPOCASTANEUM PHLOEM		$\alpha = 70^\circ 21'$ $\beta = 29^\circ 6'$ $\beta = 43^\circ 18'$ $\beta = 72^\circ 24'$ $\gamma = 37^\circ 0'$ $\xi = 71^\circ 18'$	$\beta = 27^\circ 11'$ $\beta = 45^\circ 41'$ $\beta = 72^\circ 42'$	32	61	61

TAFEL I

FLÄCHEN, WINKEL UND KOMBINATIONEN DES MONOHYDRATES IN DER PFLANZE.

Für einige Gattungen konnten die Kristallformen den Messungen HOLZNER¹⁾ entnommen werden. Die letzte Kolonne der Tabelle 1 enthält die Dimensionen der untersuchten Kristalle in μ ; die beiden Zahlen bedeuten Breite und Länge. Bei den Zwillingen waren oft drei Messungen nötig: Breite auf e , Breite auf b und Länge nach $[eb]$.

Bei den 40 untersuchten Gattungen tritt e 40mal, x 39mal, b 24mal und m 22mal auf. Merkwürdig ist, dass b nicht häufiger vorhanden ist, denn das Calciumoxalat-Monohydrat besitzt ein Bestreben, sich nach der Zone $[eb]$ zu strecken; dies tritt besonders deutlich bei den Styloliden, wie RADLKOFER²⁾ die säulig entwickelten Kristalle nannte, zutage. Wenn trotzdem b nicht häufiger vorkommt, rührt dies daher, dass in isodiametrischen Zellen die Kristalle nicht in die Länge wachsen können und isodiametrische Form annehmen.

Zwillinge wurden bei 32 der untersuchten Gattungen gefunden; wenn b auftritt, stellen sich immer auch Zwillinge ein, offenbar da b für die beiden Zwillingindividuen eine gemeinsame Fläche ist.

Legende zu den Tafeln I und II (S. 6 u. S. 10).

Tafel I.

Winkel $\alpha = e : [xx_1]$	gemessen auf b (101)
$\beta = [xx_1] : [mm_1]$	" " "
$\gamma = [mm_1] : e$	" " "
$\varepsilon = [xe] : [x_1e]$	" " e ($\bar{1}01$)
$\xi = [xe] : [xx_1]$	" " x (011)
$\beta_1 =$ Projektion des Winkels $[xx_1] : [mx_1]$	auf (010)
$\beta_2 =$ " " " $[mx_1] : [mm_1]$	" (010)

Tafel II.

Winkel $\alpha = p : m$	gemessen auf (110)
$\beta = [pp_1] : [mm_1]$	" " (010)
$\alpha' = p : \bar{p} = (111) : (11\bar{1})$	" " (110)
$\beta' = [pp_1] : [\bar{p}\bar{p}_1] = [10\bar{1}] : [101]$	" " (010)
$\gamma = [dm] : [\bar{d}_1m]$	" " (110)
$\delta = d : \bar{d}$	" " (010)
$\zeta = (100) : (201)$	" " (010)

Optik des Monohydrates³⁾ (Fig. 1).

Indices	Doppelbrechung positiv
$n_a = 1,490$	$n_\gamma - n_a = 0,160$
$n_\beta = 1,555$	$n_\gamma - n_\beta = 0,095$
$n_\gamma = 1,650$	$n_\beta - n_a = 0,065$

Optische Orientierung (Fig. 1a—d).

Die Achsenebene steht \perp zu b (010), $n_a = b$.

Die erste Bisektrix (n_γ) bildet $29\frac{1}{2}^\circ$ mit der c -Achse im stumpfen Winkel β .
Achsenwinkel $2E = 84^\circ$.

¹⁾ HOLZNER, G. Flora 74. 279 u. 289 (1864).

²⁾ RADLKOFER, L. Sitzungsber. d. Münchner Akad. Wiss. 20. 114 (1890).

³⁾ WHERRY, Journ. of the Washington Ac. of Sc. 12. (1922).

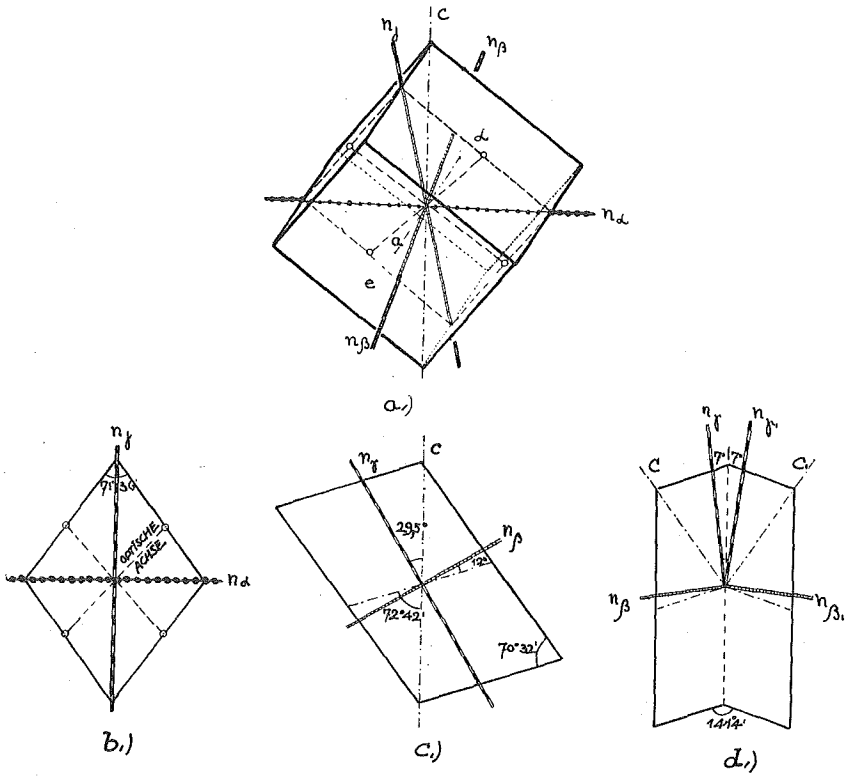


Fig. 1. Optik des Monohydrates.

$$\left. \begin{array}{l} n_\alpha = 1,490 \\ n_\beta = 1,555 \\ n_\gamma = 1,650 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,065 \\ 0,095 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} n_\alpha \\ n_\beta \\ n_\gamma \end{array}} \right\} 0,160 \text{ positiv}$$

- a) optische Orientierung.
- b) Optik auf e ($\bar{1}01$); die opt. Achsenebene, die 7° gegen e geneigt ist, auf e projiziert.
- c) Optik auf b (010).
- d) Zwilling nach e ($\bar{1}01$).

Auslöschung.

n_γ ist 7° gegen e ($\bar{1}01$) geneigt; es lässt sich also auf b (010) gegen die Spur von ($\bar{1}01$) eine Auslöschungsschiefe von 7° beobachten. Sehr kleine Kristalle täuschen zwar oft gerade Auslöschung vor, da die Auslöschungsschiefe von 7° dann schwer festzustellen ist; wenn aber die Kristalle verzwilligt sind, lässt sich die schiefe Auslöschung bei den kleinsten Individuen erkennen und messen, weil der doppelte Auslöschungswinkel (14°) zur Messung gelangt und die beiden Zwillingindividuen infolge der Kontrastwirkung scharf auslöschen (Fig. 1 d).

Achsenbilder.

Da die optischen Achsen fast senkrecht auf x (011) ausstechen (Fig. 1 a, b), kann auf diesen Flächen das Achsenbild eines optisch zweiachsigen Kristalls beobachtet und der positive Charakter der Doppelbrechung festgestellt werden, was bei Pflanzenkristallen mit gut entwickelten Formen e ($\bar{1}01$) und x (011) leicht gelingt.

Doppelbrechung (Interferenzfarben) $n_\gamma - n_\alpha = 0,160$

Die Doppelbrechung des Monohydrates ist sehr stark; $n_\gamma - n_\alpha$ nähert sich der Doppelbrechung des Kalkspates (0,172). Da n_γ nur 7° gegen e ($\bar{1}01$) geneigt ist, kann auf e fast die maximale Doppelbrechung beobachtet werden. n_γ auf e berechnet sich zu 1,648, die Doppelbrechung beträgt also 0,158; sie macht sich durch hohe Interferenzfarben auf e bemerkbar. An Pflanzenkristallen können Farben bis IV. Ordnung beobachtet werden. Auf b (010) ist die Doppelbrechung geringer (0,095), die Interferenzfarben entsprechend niedriger.

b) Calciumoxalat-Trihydrat. $\text{Ca C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Herstellung des Trihydrates.

Trihydrat fällt aus Lösungen, die $1/100$ — $1/500$ normal sind; aber nie rein, sondern immer vermengt mit Monohydrat. Eine Analyse einer Fällung aus $1/200$ n lieferte zufälligerweise einmal gerade ungefähr 2 Mol H_2O , täuschte also ein Dihydrat vor; die mikroskopische Untersuchung zeigte ein Gemisch mit etwa 50% Mono- und 50% Trihydrat. Dies ist offenbar der Grund, warum man in der älteren Literatur hier und da auf ein Calciumoxalat-Dihydrat stösst ¹⁾. Alle Versuche, Trihydrat durch Fällung rein zu erhalten, scheiterten; weder durch weiteres Verdünnen (s. S. 26), noch durch Abkühlen konnte das Mitfallen von Monohydrat verhindert werden.

Schliesslich konnte nach einem Verfahren, auf das SOUCHAY und LENSSEN ²⁾ bei ihren Versuchen stiessen, reines Trihydrat gewonnen werden: Calciumoxalat wird bis nahe zur Sättigung in warme konzentrierte HCl (spez. Gew. 1,1) eingetragen. Beim Abkühlen scheiden sich dann bis 0,5 mm grosse Trihydratkristalle in tetragonalen Säulen aus.

Diese Darstellung ist aber heimtückisch und unbefriedigend; trägt man zu viel Calciumoxalat in die Salzsäure ein, so dass die Kristallisation schon einsetzt, während diese noch heiss ist, kristallisieren prachtvolle Tafeln mit einem Winkel von $79^\circ 6'$ aus ³⁾, die nach SOUCHAY und LENSSEN ein Doppelsalz $4\text{Ca C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca Cl}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ vorstellen. Gelingt

¹⁾ z. B. GRAHAM, Ann. d. Chemie 29. 4. und SCHMIDT (s. S. 11).

²⁾ l. c.

³⁾ SCHMIDT mass offenbar dieselben Kristalle ($79^\circ 33'$). Pogg. Ann. 61. 307 (1847).

	SKIZZE	WINKEL		GRÖSSE IN μ .	
		GEMESSEN	BERECHNET	BREITE auf m	LÄNGE n. c.
<p>BEGONIA SPEC.</p> <p>MARKDARBENHIMM DES BLATTSTIELES</p>	<p>1.</p>	<p>DURCH- WACHSUNG</p> <p>$\alpha' = 60^\circ 16'$ $\beta' = 44^\circ 51'$</p>	<p>$\alpha' = 60^\circ 26'$ $\beta' = 44^\circ 51'$</p>	23	13
<p>ALLIUM SATIV.</p> <p>ZWIEBELSCHALE.</p>	<p>2.</p>	<p>$\alpha = 59^\circ 49'$</p>	<p>$\alpha = 59^\circ 47'$</p>	23 23	27 39
<p>ALLIUM CEPA</p> <p>ZWIEBELSCHALE.</p>	<p>3.</p>	<p>$\alpha = 59^\circ 53'$ $\beta = 67^\circ 28'$ $\xi = 50^\circ 30'$</p> <p>ZWILLING n (201)</p>	<p>$\alpha = 59^\circ 47'$ $\beta = 67^\circ 34'$ $\xi = 50^\circ 31'$</p>	8	66
<p>TRADESCANTIA DISCOLOR.</p> <p>WASSERGEWE- BE DES BLATTES</p>	<p>4.</p>	<p>$\alpha = 59^\circ 40'$ $\beta = 67^\circ 41'$ $\gamma = 74^\circ 10'$ $\delta = 96^\circ 36'$</p>	<p>$\alpha = 74^\circ 0'$ $\delta = 97^\circ 30'$</p>	8	38
<p>ALLIUM SCHOE- NOPRASUM</p> <p>ZWIEBELSCHALE</p>	<p>5.</p>	<p>KANTEN SKELETT- ARTIG VORGEZO- GEN \searrow TÄUSCHEN EINE BA- JIS VORZ.</p>		10	38
<p>ALLIUM SPHE- ROCEPHALUM</p> <p>ZWIEBELSCHALE.</p>	<p>6.</p>	<p>DURCH- WACHSUNG</p>		5	32

TAFEL II.

FLÄCHEN, WINKEL UND KOMBINATIONEN DES TRIHYDRATES IN DER PFLANZE.

es, die Doppelsalzbildung zu vermeiden und Trihydrat als Bodenkörper zu erhalten, so würde man glauben, es sei nun leicht, diese Kriställchen gross zu züchten; dies ist leider nicht der Fall. Ueberlässt man die Lösung in einer Kristallisierschale sich selbst, wachsen prächtige isodiametrische oder prismatische Kristalle heran. Sie besitzen aber nicht die tetragonale Kristallform des Trihydrates, sondern sie sind monoklin. Eine qualitative Analyse zeigte, dass es sich um reine Oxalsäure, und eine Titration mit KMnO_4 , dass es sich um das Dihydrat dieser Säure handelt. Im Exsikkator gehen die Kristalle in die kristallwasserfreie Oxalsäure über.

Während die Oxalsäure auskristallisiert, wachsen die zuerst entstandenen Trihydratkriställchen keinen Deut! Wenn schliesslich durch das fortdauernde Ausscheiden der Oxalsäure die Lösung zu calciumreich wird, beginnt als dritter Bodenkörper das oben erwähnte Doppelsalz auszukristallisieren. Eine solche Schale mit ihren drei Kristallarten sieht wundervoll aus, nur ist das gewünschte Trihydrat in winzigen Kriställchen und in sehr geringer Menge vorhanden.

Da es schwer ist, das Trihydrat aus diesem Gemisch zu isolieren, tut man am besten, gleich am Anfang, wenn sich etwas Trihydrat gebildet hat, dieses sofort durch Filtrieren zu isolieren, bevor die Oxalsäure zu kristallisieren beginnt. Die Analyse des so hergestellten gewaschenen und getrockneten Präparates ergab

2,977 Mol. H_2O
2,985 " "

Kristallographie des Trihydrates.

Die Originalarbeit über die Kristallographie des Trihydrates stammt von C. SCHMIDT (1846)¹⁾; er gibt drei tetragonale Prismen $4P$, P und $\frac{1}{4}P$, kombiniert mit dem tetragonalen Prisma, und das Achsenverhältnis $1 : 1,6472$ an. Genaue Messungen liegen aber nur über die stumpfe Pyramide ($\frac{1}{4}P$) vor; SCHMIDT fand bei Kristallen von *Tradescantia discolor* den Winkel $(hhl) : (h\bar{h}l)$ zu $119^\circ 34'$. Als Mittel von zahlreichen Messungen auf dem Objektisch an den grössten der künstlich gewonnenen Trihydratkristalle erhielt ich für diesen Winkel denselben Wert.

Für die Formen P und $4P$ liegen nur ungefähre Messungen vor.

Die spitze Pyramide ($4P$) stammt von Messungen an Raphiden; da SCHMIDT noch nicht wusste, dass zwei Hydrate des Calciumoxa-

¹⁾ SCHMIDT C. Kristallonomische Untersuchungen Mitau u. Leipzig 1846.

— De Microcrystallographia in Chemia physiologica momento. Dorpat Livonorum 1846, Habilitationsschrift.

lates vorliegen, gibt er in seinen Tabellen (l. c. S. 96) ein Dihydrat $C_2O_3 \cdot CaO \cdot 2aq$ an und sucht alle seine Messungen an Calciumoxalat auf dasselbe Achsenkreuz zu beziehen. Weil aber die Raphiden trotz ihres pseudotetragonalen Habitus Monohydrat vorstellen, ist die Form 4 P hinfällig.

Auch die Einheitspyramide SCHMIDTS scheint mir fraglich; nach seinen Abbildungen zu schliessen, handelt es sich einfach um eine Projektion der flachen Bipyramide, die 90° um $[100]$ gedreht ist, auf (100) . Der Winkel von 46° , den SCHMIDT gemessen hat, berechnet sich nach dieser Auffassung zu $44^\circ 51'$ (Taf. II, 1 d).

Von den vier Formen SCHMIDTS bleiben also nur zwei: eine flache Pyramide und das Prisma.

Zu diesen fand ich an Kristallen im Wassergewebe von *Rhoeo* (*Tradescantia*) *discolor* eine Pyramide zweiter Art (s. Taf. II, 4); diese Kristalle zeigen deutlich hemimorphe Ausbildung. Leider war es nicht möglich, weder bei künstlichen noch bei anderen Pflanzenkristallen weitere Anhaltspunkte für die Hemimorphie des Trihydrates zu erlangen. Auch die Auflösungsfiguren (Fig. 4) verrieten kein Fehlen der Symmetrieebene $\perp c$; sie deuteten eher auf ein Fehlen der Symmetrieebenen $\parallel c$ (Fig. 4 c). Nach diesen spärlichen Beobachtungen ist es natürlich zu gewagt, Schlüsse über die Zugehörigkeit des Trihydrates zur tetragonal hemimorphen, paramorphen oder durch Kombination der beiden Beobachtungstatsachen zur tetartoedrischen Klasse zu ziehen.

Die Basis (001), die oft in Anatomiebüchern abgebildet ist ¹⁾, konnte ich nirgends auffinden; sie wird zwar häufig vorgetäuscht, indem die Prismenkanten mit ihrem Wachstum der Ausbildung der Pyramide voraneilen (Taf. II, 5). Die Richtigkeit dieser Auffassung findet sich besonders schön bei den Kristallen aus der Zwiebelchale des Schnittlauchs bestätigt.

Unter den Kristallen von *Allium cepa* und *A. sativum* konnten Zwillinge nach $(h0l)$ festgestellt werden (Taf. II, 3). Bei anderen Durchwachsungen konnte trotz ausgedehnter Mess-Serien keine Winkelkonstanz herausgebracht werden.

Wahl des Achsenverhältnisses. Als ausgezeichnete Flächenform muss die flache (Bi-) Pyramide bezeichnet werden; sie tritt immer, sehr oft sogar allein auf. Sie liefert das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,4118$. Dieses Achsenverhältnis hat gegenüber dem von SCHMIDT den Vorteil, dass $c < 1$ ist, was für Mineralien, die sich

¹⁾ FRANK B. Lehrbuch der Botanik, Leipzig 1892, S. 59.

KOHL G. Kalksalze in der Pflanze, Marburg 1889.

stengelig entwickeln, aus strukturtheoretischen Gründen die Norm ist. Dagegen ist $c = 0,4118$ vielleicht zu klein, um einem Identitätsabstande zu entsprechen (?). Ein anderes Resultat ergäbe die Zwillingsfläche, nämlich $a : c = 1 : 0,8236$; leider ist aber dieses Zwillingsgesetz nur bei einer Pflanzengattung (Allium) beobachtet, so dass seine Ebene wohl kaum als wichtigste Bezugsfläche bezeichnet werden darf. Ich schlage daher vor, die häufigste und am besten gemessene Ebene zur Festlegung des Achsenverhältnisses zu wählen. Die Formen erhalten folgende Symbole (Flächenbuchstaben nach GROTH):

tetragonal $a : c = 1 : 0,4118$

(Bi-) Pyramide	I. Art	p	$\{111\}$
Pyramide	II. Art	d	$\{301\}$
Prisma		m	$\{110\}$
Zwillinge		nach	(201)

Winkel und Kombinationen s. Taf. II. Das Achsenverhältnis und die Winkel sind berechnet aus dem Winkel $(111) : (110) = 59^\circ 47'$, gemessen an den grössten künstlichen Trihydratkristallen.

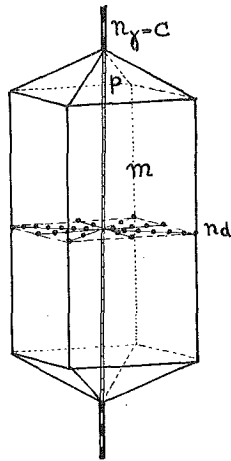


Fig. 2. Optik des Trihydrates. $n_\gamma = n_\epsilon = 1,583$ } $0,031$ positiv.
 $n_\alpha = n_\omega = 1,552$ }

Optik des Trihydrates.

Die optischen Konstanten des Trihydrates wurden nach der Immersionsmethode bestimmt und folgende Werte und Orientierung gefunden:

$$\begin{aligned}
 n_\gamma &= n_\epsilon = 1,583 \\
 n_\alpha &= n_\omega = \underline{1,552} \\
 n_\epsilon - n_\omega &= \underline{0,031} \quad \text{optisch positiv.}
 \end{aligned}$$

Der optisch positive Charakter kann auch mit dem Gipsblättchen bei prismatischen Kristallen oder im Achsenbilde bei etwas grösseren Bipyramiden $\{111\}$ nachgewiesen werden.

Die Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ ist fünfmal kleiner als diejenige des Monohydrates. Zur Prüfung des Wertes 0,031 können Messungen von HOLZNER (l. c.) herangezogen werden. HOLZNER fand auf (110) bei Kristallen von $13,7 \mu$ Dicke die Interferenzfarbe gelb-orange I; diese Farbe entspricht einem Gangunterschied von $0,430 \mu$. Daraus berechnet sich:

$$n_\gamma - n_\alpha = 0,0314$$

Der direkt ermittelte Wert 0,031 darf daher als gesichert gelten. Die Angabe HOLZNERS, das Trihydrat sei optisch negativ, ist falsch (Fig. 2).

Vergleich zwischen Monohydrat und Trihydrat.

Zwillinge des Trihydrates nach $(\bar{1}01)$ besitzen oft pseudo-tetragonalen Habitus, besonders die Kombination e, b, m . Achsen- und Winkelverhältnisse sind aber ganz verschieden (Tabelle 2).

Die optische Orientierung zeigt eine gewisse Verwandtschaft: beim Trihydrat läuft n_γ parallel c , bei den pseudotetragonalen Zwillingen des Monohydrates fast parallel $[eb]$ (7° Neigung). $\frac{n_\beta + n_\alpha}{2}$ des Monohydrates ist = 1,550, n_α des Trihydrates 1,552.

Sonst sind aber die kristallographischen und optischen Eigenschaften der beiden Hydrate sehr verschieden, so dass sie im Polarisationsmikroskop, das in der Biologie bisher noch viel zu wenig benützt wird, jederzeit leicht unterschieden werden können. Namentlich die Doppelbrechung lässt sofort entscheiden, auch bei Kristallen ohne gut entwickelte Flächenformen oder bei Kristallaggregaten (Drusen), ob es sich um Monohydrat oder Trihydrat handelt (Tabelle 2).

Die beiden Hydrate sind so stark verschieden, dass ihnen wohl ganz verschiedene Baupläne zu Grunde liegen und eine eventuelle Umwandlung des einen in das andere nur auf dem Lösungswege möglich erscheint.

e) Lösung. $x \text{ Ca C}_2 \text{ O}_4 \cdot y \text{ H}_2 \text{ O}$.

Als weitere Phase tritt gesättigte Calciumoxalat-Lösung auf. Calciumoxalat ist zwar praktisch unlöslich; doch bestimmten KOHLRAUSCH und andere¹⁾ durch Leitfähigkeitsmessungen folgende Sättigungskonzentrationen bei Gegenwart von Calciumoxalat als Bodenkörper (die Zahlen bedeuten anhydres $\text{Ca C}_2 \text{ O}_4$ in $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ O}$):

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN. Phys.-chem. Tabellen. Berlin 1912. S. 561.

Tabelle 2

Vergleich zwischen Monohydrat und Trihydrat.

	Monohydrat	Trihydrat
Chemismus	$\text{Ca C}_2 \text{O}_4 \cdot 1 \text{H}_2 \text{O}$	$\text{Ca C}_2 \text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$
Strukturformel n. J. JAKOB	$\left[\text{Ca} \begin{pmatrix} \text{OOC} \\ \\ \text{OOC} \end{pmatrix} \right]_2 \left[\begin{matrix} \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \text{Ca} \right]$	$\left[\text{Ca} \begin{pmatrix} \text{OOC} \\ \\ \text{OOC} \end{pmatrix} \right]_2 \left[\text{Ca} (\text{H}_2\text{O})_6 \right]$
Mikrochemische Reaktionen	löslich: in verd. Mineralsäuren, in H_2SO_4 unter Gipsbildung unlöslich: in verd. u. konz. Essigsäure (s. S. 34). glühen: Verwandlung in CaCO_3 unter Beibehalt. d. Form	
Kristallographie	monoklin	tetragonal
Achsenverhältnis	0,8696 : 1 : 1,3695 Winkel $\beta = 107^\circ 18'$	1 : 0,4118
Formen	$e \{ \bar{1}01 \}$ $x \{ 011 \}$ $b \{ 010 \}$ $m \{ 110 \}$	$p \{ 111 \}$ $\delta \{ 301 \}$ $m \{ 110 \}$
Zwillingsgesetze	$n. e (\bar{1}01)$	$n. (201)$
Optik	positiv	positiv
Brechungsindizes	$n_\alpha = 1,545$ $n_\beta = 1,555$ $n_\gamma = 1,650$	$n_\alpha = 1,552$ $n_\gamma = 1,583$
Doppelbrechung	$n_\gamma - n_\alpha = \underline{0,160}$	$n_\gamma - n_\alpha = \underline{0,031}$
opt. Orientierung	$n_\alpha = b$ n_γ bildet mit c $29\frac{1}{2}^\circ$ i. st. $\angle \beta$	$n_\alpha = n_\omega = a$ $n_\gamma = n_\epsilon = c$
Achsenwinkel $2E$.	84°	—
Auslöschung	7° gegen $e (\bar{1}01)$	gerade

I.		II.	
0,46°	0,000402	25°	0,00068
9,32°	0,000491	50°	0,00096
16,4°	0,000540	95°	0,00140
17,35°	0,000554		
26,3°	0,000621		
35,8°	0,000719		

Die Löslichkeit des Calciumoxalates nimmt also mit der Temperatur beschleunigt zu (s. Fig. 8). Die Konzentration bei 18° errechnet sich zu $4,3 \cdot 10^{-5}$ Mol CaC_2O_4 . Das Löslichkeitsprodukt beträgt somit unter der Voraussetzung (n. OSTWALD), dass der gelöste Teil vollständig elektrolytisch gespalten sei, bei 18°

$$[\text{Ca}] \times [\text{C}_2\text{O}_4] = (4,3 \cdot 10^{-5})^2 = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

Dieses verschwindend kleine Löslichkeitsprodukt setzt, wie wir später sehen werden (S. 60) dem Wandern des Calciumoxalates in der Pflanze enge Grenzen.

Der Zellsaft, die Lösung, aus dem das Calciumoxalat in der Pflanze auskristallisiert, besteht nun aber nicht nur aus den Komponenten H_2O und CaC_2O_4 , sondern es sind noch eine ganze Reihe, z. T. unbekannter Komponenten (Zucker, Salze usw.), vorhanden. Reagieren diese nicht mit dem Calciumoxalat und verändern sie seine Löslichkeit nur unwesentlich, können sie, ohne dass man einen grossen Fehler begeht, als indifferente Lösungsgenossen vernachlässigt werden. Anders verhält es sich, wenn sie das Gleichgewicht zwischen festem und gelöstem Calciumoxalat verändern, was z. B. durch *H*-Ionen geschieht. Über den Einfluss der Säuren auf unser System s. S. 34.

d) Gasphase. H_2O -Dampf.

Man könnte vermuten, dass im System „Calciumoxalat-Wasser“ in den pflanzlichen Zellen keine Gasphase auftrete, dass es sich also um ein kondensiertes System handle; dies ist aber nicht der Fall. Überall findet sich Luft in den pflanzlichen Geweben und zwar nicht nur gelöst, sondern auch gasförmig (Atemhöhlen, Durchlüftungsgewebe, Luftbläschen in den Gefässen). Mit diesem Gase muss sich das System $\text{CaC}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ins Gleichgewicht setzen. Da es aber nicht reiner Wasserdampf, sondern ein Gemenge von O_2 , N_2 , CO_2 und H_2O ist, kommt für das Gleichgewicht des Systems nur der Partialdruck des Wasserdampfes in Betracht.

3. Anwendung der Phasenregel.

Die Phasenregel von GIBBS gibt Auskunft über die Anzahl der Phasen (*P*), die bei gegebener Veränderlichkeit koexistieren, also miteinander im Gleichgewicht vorhanden sein können. Unter Ver-

änderlichkeit oder Freiheitsgrad (F) eines Systems versteht man diejenige Anzahl der variablen Faktoren Temperatur, Druck und Konzentration, die variiert werden können, ohne dass die Zahl der Phasen (P) des Systems verändert wird.

Bezeichnet man die Anzahl der Komponenten mit n , so lautet die Phasenregel

$$P + F = n + 2$$

Es können also höchstens $n + 2$ Phasen miteinander im Gleichgewicht sein, nämlich wenn $F = 0$ ist; bei dieser maximalen Phasenzahl besitzt aber das System keinen Freiheitsgrad, d. h. Temperatur, Druck und Konzentration müssen einen bestimmten unveränderlichen Wert besitzen (nonvariantes System). Die Gleichung

$$F = n + 2 - P$$

zeigt, dass i. a. physiologische Systeme mit ihrer grossen Komponentenzahl n und ihrer geringen Phasenzahl P (wenn man dispersoide Flüssigkeiten als einphasig anspricht) sehr variabel und unbestimmt sind, da die Zahl der Freiheitsgrade gross wird (multivariante Systeme).

Für den Fall des reinen Systems $\text{Ca C}_2 \text{O}_4 - \text{H}_2 \text{O}$ mit seinen zwei Komponenten und den vier in Betracht fallenden Phasen, erhält man ein nonvariantes System, d. h. nur bei einer bestimmten Temperatur, dem dazugehörigen Dampfdruck und der entsprechenden Konzentration der gesättigten Calciumoxalat-Lösung können alle vier Phasen Monohydrat, Trihydrat, Lösung und Dampf miteinander im Gleichgewichte sein (Quadrupelpunkt S. 18).

Nun existieren aber die Calciumoxalat-Niederschläge in vitro und in der Pflanze bei verschiedenen Temperaturen, d. h. diesem System muss ein Freiheitsgrad zugeschrieben werden (univariant).

Wenn aber $F = 1$ ist, können nurmehr drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sein; eine der vier beschriebenen Phasen muss also aus dem System verschwinden, wenn bei veränderlicher Temperatur alle vier zusammengebracht werden! Da eine flüssige Phase für das Pflanzenleben unumgänglich notwendig ist und immer eine Gasphase auftritt, sobald die Flüssigkeit nicht den ganzen zur Verfügung stehenden Raum ausfüllt, muss eines der beiden Hydrate verschwinden, wenn man sich beide nebeneinander in einer Pflanzenzelle denkt. Desgleichen muss in Niederschlägen aus $1/200$ n -Lösungen, die Monohydrat und Trihydrat nebeneinander aufweisen, eines der beiden Hydrate in Umwandlung begriffen sein.

Auf diese Weise ist bereits die Streitfrage entschieden, ob i. a. Monohydrat und Trihydrat in derselben pflanzlichen Zelle nebeneinander auftreten können¹⁾: Im Gleichgewicht mit Zellsaft und Gasphase kann nur das eine der beiden Hydrate sein; dies entspricht auch den Beobachtungstatsachen, indem die Zellen desselben Gewebes mit seltenen Ausnahmen immer Kristalle derselben Hydratstufe führen. Werden trotzdem hie und da beide Hydrate in derselben Zelle beobachtet²⁾, muss eines der beiden im Begriffe sein, sich umzuwandeln (s. Fig. 5 u. 6), oder doch wenigstens dem andern gegenüber instabil sein.

B. Aufsuchen der Bildungs- und Existenzbedingungen der beiden Hydrate.

1. Die theoretischen Grundlagen der Untersuchung.

Im Druck-Temperaturdiagramm (Fig. 3) wird das nonvariante 4-Phasensystem durch den Quadrupelpunkt Q dargestellt. Unterdrückt

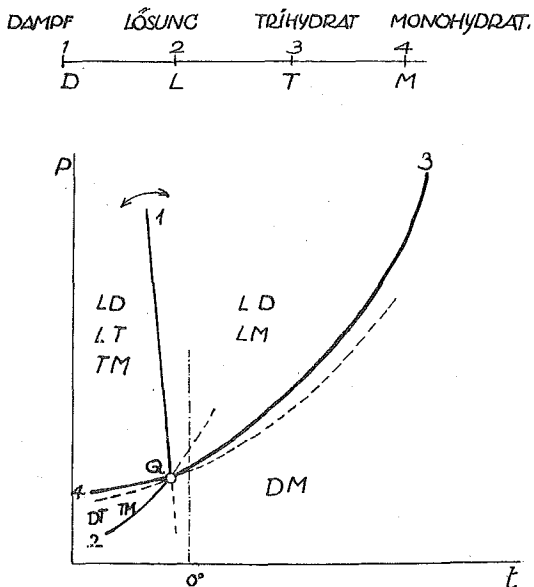


Fig. 3. Druck-Temperaturdiagramm des Systems $\text{Ca C}_2 \text{O}_4\text{-H}_2 \text{O}$.

man eine der vier Phasen, wird das System monovariant. Änderungen von Druck oder Temperatur sind alsdann längs einer der Kurven

¹⁾ KOHL, G. Kalksalze und Kieselsäure in der Pflanze. Marburg 1889. S. 19.

²⁾ WEISS, A. Sitz. Ber. der Wien. akad. Wiss. math. Kl. 90. 79—91 (1884).

1—4 möglich. Die Zahl der Kurve bezeichnet immer diejenige Phase, die aus dem Gleichgewichte ausgeschieden wurde. Die Kurven 1—4 stellen somit Gleichgewichtskurven für die vier möglichen 3-Phasensysteme dar. Die vier Kurven schneiden sich im Punkte Q und folgen in einer bestimmten Reihenfolge aufeinander¹⁾. Die punktierten Verlängerungen der Kurven über Q hinaus beziehen sich auf die metastabilen Gleichgewichte der vier 3-Phasensysteme.

Die Bedeutung der vier Kurven lässt sich aus folgender Zusammenstellung erkennen ($D =$ Dampf, $L =$ Lösung, $T =$ Trihydrat, $M =$ Monohydrat):

Kurve	Phasen im Gleichgewicht	Bedeutung der Kurve	Gleichgewicht
1	$L-T-M$	Umwandlungskurve im kondensierten System	$T \rightleftharpoons M + L$
2	$T-M-D$	Dissoziationskurve	$T \rightleftharpoons M + D$
3	$M-D-L$	Dampfdruckkurve der gesättigten M -Lösung	$L \rightleftharpoons M + D$
4	$D-L-T$	Dampfdruckkurve der gesättigten T -Lösung	$L \rightleftharpoons T + D$

Über den genauen Verlauf der Kurven 1—4 kann im vornherein nur von der Dampfspannungskurve der gesättigten Monohydrat-Lösung (3) etwas ausgesagt werden: Da das Monohydrat sozusagen unlöslich ist, muss der Dampfdruck der gesättigten Lösung fast identisch sein mit der des reinen Wassers. Berechnet man die Dampfdruckerniedrigung bei 25°, wo 0,00005 Mol vollständig dissoziiert gelöst sind²⁾, so findet man etwa 0,00002 mm Hg, also eine zu vernachlässigende Grösse.

Der genauere Verlauf der andern Kurven, deren Reihenfolge und Krümmungsrichtung durch die Theorie gegeben ist¹⁾, und die Lage des Quadrupelpunktes sind vorläufig völlig unbekannt.

Die Buchstaben in den Feldern, die von den Kurven 1—4 begrenzt sind, geben an, welche Phasenpaare (divariante Systeme) bei den in diesen Feldern herrschenden Drucken und Temperaturen, stabil auftreten können.

2. Aufsuchen der Stabilitätsfelder der beiden Hydrate im Temperaturbereiche von 0—100°.

Unter dem Stabilitätsfeld einer Phase versteht man das Temperatur- und Druckgebiet, in welchem aus thermodynamischen Gründen

¹⁾ GRUBENMANN und NIGGLI, Die Gesteinsmetamorphose. Berlin 1924.

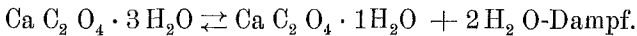
²⁾ HÖBER, R. Physikalische Chemie der Zelle. Leipzig 1923. S. 21.

ein Verschwinden der Phase oder eine Umwandlung in eine andere Phase absolut ausgeschlossen ist; im erwähnten Felde, das im Druck-Temperaturdiagramm von p - t -Kurven begrenzt wird, ist diese Phase absolut stabil.

Durch das Auffinden des Quadrupelpunktes Q wird die Stabilitätsfrage für die uns interessierenden Systeme: Lösung und Dampf mit Monohydrat (Kurve 3) oder Trihydrat (Kurve 4) gelöst. Monohydrat muss dann im Gleichgewicht mit Lösung und Dampf bei Temperaturen und den dazugehörigen Drucken der Kurve 3 rechts von Q , Trihydrat längs der Kurve 4 links von Q vorkommen. Beim Passieren des Punktes Q müsste eine gegenseitige Umwandlung stattfinden.

Zur Auffindung von Q können zwei Wege eingeschlagen werden:

- a) durch Bestimmung der Dissoziationskurve des trockenen Systems D - T - M (Kurve 2).



Die Temperatur, bei welcher der Dissoziationsdruck = dem Dampfdruck des Wassers (mit welchem wir den Dampfdruck der gesättigten Monohydrat-Lösung identifiziert haben) wird, müssen sich die Kurven 2 und 3 schneiden; dort müsste sich also Q befinden.

Die Bestimmung des Dissoziationsdruckes des Trihydrates stiess auf grosse Schwierigkeiten, da sich im Tensimeter die Gleichgewichte erst nach 1—2 Monaten unscharf einstellten. Bei Temperaturen unter 30° war die Reaktion schon so träge, dass während eines ganzen Semesters kein Gleichgewicht erreicht werden konnte. Auch konnten Trihydratproben, die bei Zimmertemperatur in H_2SO_4 -Exsikkatoren mit bestimmten H_2O -Tensionen aufbewahrt wurden, während 5 Monaten nicht bis zu einem Gleichgewicht oder bis zum völligen Verlust der $2\text{H}_2\text{O}$ -Mol entwässert werden. Die wenigen und z. T. unsicheren Werte, die bei den Temperaturen $30,8^\circ$, $40,8^\circ$, $49,8^\circ$ und ca. 90° gewonnen werden konnten, lieferten Werte, die eine merkwürdige Ähnlichkeit mit dem Dampfdruck des reinen Wassers zeigten.

- b) durch Bestimmung des Umwandelungspunktes.

Es kann untersucht werden, bei welchen Temperaturen und zugehörigen Dampfdrucken der Kurve 3 sich das Trihydrat als Bodenkörper in Monohydrat verwandelt und umgekehrt. Es müsste dann durch Eingabelung eine bestimmte Temperatur zu finden sein, bei welcher beide Hydrate nebeneinander existenzfähig sind. Diese Temperatur mit dem zugehörigen Dampfdruck wäre dann der gesuchte Quadrupelpunkt.

Versuche: Trihydratkristalle (0,5 mm gross) bei
 98,5° gekocht, nach 2 Std. zeigte eine entnommene Probe 1,25 Mol. H₂O ,
 " 6 " " " " " " 0,996 " " ,
 40,1° im Thermostat, nach 1. Tag sind viele Kristalle angegriffen,
 " 2 Tagen zeigen die meisten Kristalle raue Ober-
 flächen und sind mit Monohydrat-Kri-
 ställchen besetzt, die an ihrer Kristallform
 und Doppelbrechung erkannt werden
 (Fig. 5 a).
 30,8° im Thermostat, nach 3 Tagen keine scheinbare Veränderung,
 " 8 " beginnende Veränderung,
 " 14 " fortschreitende Umwandlung (Fig. 5 a).

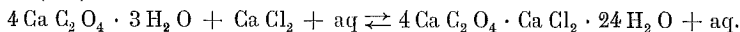
Bei tieferen Temperaturen wurde die Umwandlung zusehends träger und konnte bei Zimmertemperatur bei den 0,5 mm grossen Kristallen nicht mehr wahrgenommen werden. Auch konzentrierte Lösungen, wie gesättigte KCl-, NaCl-, MgCl₂-¹⁾ und Rohrzucker-Lösung vermochten die Oberfläche des Trihydrates nur schwach oder gar nicht anzugreifen oder zu trüben. Erst nach monatelangem Stehen unter zeitweiligem Schütteln konnte beginnende Korrosion beobachtet werden, die aber lange nicht den Grad der Figur 5 a erreichte²⁾.

Es ist also nicht nur im System $T \rightleftharpoons M + D$, sondern auch für $T - L - D$ die Zersetzungsgeschwindigkeit des Trihydrates bei Zimmertemperatur verschwindend klein. Auf die Reaktionsträgheit der Hydrate von Salzen mit mehrwertigen Kationen wurde schon von VAN 'T HOFF aufmerksam gemacht (Gips, FeCl₃); als besonders träge sind die Hydrate des CaCrO₄ bekannt³⁾. Diese Trägheit scheint eine allgemeine Eigenschaft der Hydrate von Calciumsalzen zu sein.

Es muss daher vermutet werden, dass sich das Trihydrat trotz seiner Reaktionslosigkeit noch nicht in seinem eigentlichen Stabilitätsfelde befindet, um so mehr, da es unter keinen Umständen gelingt, in diesem Gebiet Monohydrat in Trihydrat zu verwandeln, was theoretisch der Fall sein müsste, wenn man sich schon links vom Quadrupelpunkt befände.

¹⁾ VAN 'T HOFF verwendete konzentrierte NaCl- und MgCl₂-Lösungen mit Erfolg zur Entwässerung und Dissoziationsdruckbestimmung des Gipses. Bildungsverhältnisse d. ozean. Salzablagerungen. Leipzig 1912. S. 148.

²⁾ Trihydrat, das in konzentrierter CaCl₂-Lösung aufbewahrt wurde, reagierte mit dem CaCl₂ unter Bildung des von SOUCHAY und LENSSEN beschriebenen Doppelsalzes (S. 9):



Dies ist die Umkehrung der Reaktion, die beobachtet wird, wenn man auf dem Objektträger zu diesen Doppelsalzkristallen einen Tropfen Wasser gibt, wobei prächtige tetragonale Säulen anschiessen (SCHMIDT, C. Ann. d. Chem. 61. 307. (1847).

³⁾ MYLIUS und WROCHEM, Ber. d. deut. chem. Ges. 33. 3693 (1900).

Durch die Reaktionsträgheit des Trihydrates im Temperaturgebiet, das gerade für die Physiologie sehr wichtig ist, war die Untersuchung auf einem toten Punkt angelangt, der um so verhängnisvoller schien, als man es kaum in der Hand hat, die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Prozesses bei einer bestimmten Temperatur zu vergrössern; Katalysatoren sind keine bekannt und durch Pulverisieren der Trihydratkriställchen (Vergrössern der Oberfläche) wurde nichts erreicht.

Da wurde zufällig entdeckt, dass die kleinsten Trihydrat-Bipyramiden in frisch gefällten Calciumoxalat-Niederschlägen nach einigen Tagen an Zahl abnahmen und in der Folge ganz verschwanden! Offenbar liegen hier die Umwandlungsverhältnisse besonders günstig.

1. Das Trihydrat ist in winzigen Kriställchen $\{111\}$ mit nur 9μ Kantenlänge $(111):(11\bar{1})$ vorhanden, folglich besitzt es eine relativ grosse Oberfläche.

2. Das Trihydrat ist frisch entstanden, also wohl etwas reaktionsfähiger als Trihydrat mit gealterten Kristallflächen.

3. Ist die Phase, in welche die Umwandlung stattfindet (Monohydrat), in fein verteilter Form zugegen (Fig. 9).

Nun wurden frisch gefällte Calciumoxalat-Niederschläge sorgfältig von NH_4^+ - und Cl^- -Ionen freigewaschen und in reinem Wasser untersucht. Nach zwei bis drei Tagen wiesen die Trihydrat-Kriställchen folgende Auflösungsfiguren auf (s. Tabelle 3, S. 33):



Fig. 4. Auflösungsfiguren des Trihydrates.

Eine Auflösung an und für sich ist nun aber noch kein Beweis, dass sich das Trihydrat in Monohydrat verwandelt habe. Da aber jeweils ca. 0,1 g Niederschlag, von dem etwa die Hälfte aus Trihydrat bestand, in 50 cm^3 Flüssigkeit aufbewahrt wurde, ist es unmöglich, dass sich sämtliches Trihydrat, das vollständig verschwand, aufgelöst hätte, ohne wieder als Monohydrat auszufallen. Um die Bildung von Monohydrat direkt zu beobachten, wurden Proben derselben Versuche im hängenden Tropfen auf hohlgeschliffenen Objektträgern, wo keine Flüssigkeit verdunstet und immer die gleiche Stelle beobachtet werden kann, untersucht. In diesen Präparaten verwandelte sich das Trihydrat viel langsamer, da nicht geschüttelt werden konnte, und oft verschwand es trotz wochenlangem Warten nicht vollständig. Doch konnte deutlich die Entstehung von Monohydrat festgestellt werden. Es fanden sich folgende Umwandlungsfiguren (Fig. 5 b u. c):

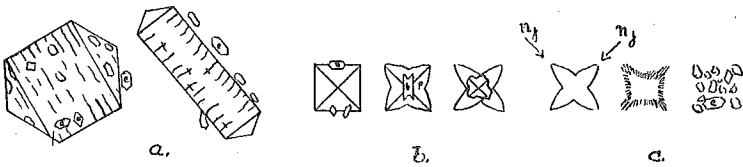


Fig. 5. Umwandlung des Trihydrates in Monohydrat.

Während die liegenden Trihydrat-Pyramiden im polarisierten Lichte schwarz erscheinen, leuchten die Monohydrat-Kriställchen bei geeigneter Stellung hell auf. In einigen Fällen konnten sogar die Kristallformen des Monohydrates erkannt werden (5 b), sie bildeten die Kombinationen *e*, *x*, *b*. Ähnliche Formen wie Fig. 5 c wurden schon von HAUSHOFER als „Trihydrat-Skelette“ abgebildet¹⁾; er ahnte nicht, dass es in Monohydrat verwandeltes Trihydrat war! Als Trihydrat-Skelette müssten solche Formen in dieser Lage nicht polarisieren, doch leuchten sie stark auf wie Monohydrat-Kristalle, die auf $e(\bar{1}01)$ liegen. Zerfallen die Trihydrat-Kristalle, was in einigen wenigen Fällen im Mikroskop verfolgt werden konnte, so kann beobachtet werden, wie die Teilstücke, die anfangs kaum doppelbrechend sind, stark doppelbrechend werden. (Die Umwandlungsfiguren der Fig. 5 b, c wurden nicht alle in reinem Wasser, sondern z. T. in verdünnten Lösungen beobachtet; s. Tabelle 3).

Bei Zimmertemperatur hat das Trihydrat also das Bestreben, sich in Monohydrat zu verwandeln, es ist metastabil. Proben, die im Eisschrank ($0,9^\circ$) aufbewahrt wurden, zeigten dieselben Erscheinungen, doch verschwand das Trihydrat erst nach längerer Zeit.

Es kann daher gefolgert werden, dass das Trihydrat im Gleichgewicht mit Lösung und Dampf bei keiner Temperatur über 0° stabil, sondern dass es im ganzen physiologischen Temperaturbereich metastabil ist und das Bestreben hat, sich in Monohydrat zu verwandeln.

Der Quadrupelpunkt *Q* muss folglich irgendwo links von der 0° -Ordinate liegen (s. Fig. 3). Da bald unter 0° als fünfte Phase Eis auftritt, ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass der Quadrupelpunkt des Systemes *D-L-T-M* vielleicht auch metastabil ist. Da jedoch Temperaturen unter 0° für die vorliegende physiologische Studie ausser Betracht fallen, wurde die Untersuchung in dieser Richtung nicht weiter ausgedehnt.

Es wird nun auch verständlich, warum die Messungen des Dissoziationsdruckes des Systemes $T \rightleftharpoons M + D$ Werte lieferten, die fast

¹⁾ HAUSHOFER, K. Mikroskopische Reaktionen. Braunschweig 1885. S. 35.

der Wasserdampf-tension entsprechen. Fig. 3 lässt erkennen, dass die metastabile Verlängerung der Dissoziationskurve 2 über der Kurve 3 verläuft. D. h. wenn das metastabile Trihydrat sich in Monohydrat und H_2O spaltete, musste sich dabei ein Druck entwickeln, der grösser war als die Dampftension der gesättigten Calciumoxalat-Lösung; H_2O -Dampf musste sich kondensieren — und so gelangte die Dampfspannung der gesättigten Calciumoxalat-Lösung zur Messung. Beim Abkühlen bildete sich das zersetzte, metastabile Trihydrat natürlich nicht zurück; infolgedessen war das vollständig trocken eingefüllte Trihydratpulver beim Öffnen des Tensimeters stets feucht.

Da das Trihydrat im ganzen physiologischen Temperaturbereich metastabil ist, fällt es auf, dass in der Pflanze noch nie Umwandlungsfiguren dieses Salzes gefunden worden sind. In getrockneten Pflanzen sind zwar solche Umwandlungen nicht zu erwarten, da die Umwandlung via Lösung geschieht. Dagegen gelang es mir, in den absterbenden äusseren Zwiebelschalen von *Allium rotundum* L., *A. Scorodoprasum* L., selten auch bei *A. Cepa* L. und im Halmknoten von *Triticum aestivum* L. tetragonale Säulen, die deutliche Korrosionsfiguren zeigten, und ausgedehntes Monohydrat nachzuweisen. (Fig. 6.)

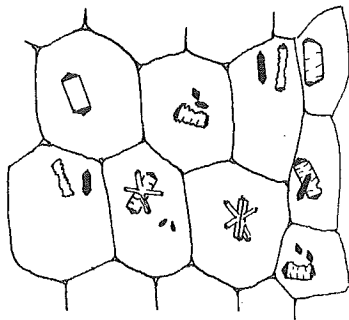


Fig. 6. Umwandlung des Trihydrates in Monohydrat (schwarz) in der Zwiebelschale von *Allium rotundum* L. (LEITZ 7.)

Zusammenfassend können wir sagen: Das Calciumoxalat-Trihydrat ist in der Pflanze metastabil; Umwandlungen der beiden Hydrate sind nur via Lösung und in monotropem (einseitigem) Sinne möglich.



Wenn das Trihydrat bei allen Temperaturen über 0° das Bestreben hat, in Monohydrat überzugehen, warum tritt es denn überhaupt in der Pflanze auf? Warum bildet es sich und warum ist es, wenn es

sich gebildet hat, nicht schon längst wieder verschwunden, wie die Trihydrat-Kriställchen in den künstlichen Niederschlägen?

Neben den Stabilitätsfeldern, die im Temperaturdruck-Diagramm von den p - t -Kurven begrenzt sind, müssen von einem Mineral sein Bildungsbereich und die Haltbarkeitsbeziehungen, die ihm erlauben, ausserhalb seines Stabilitätsfeldes metastabil vorzukommen, bekannt sein, um über seine Entstehungs- und Existenzbedingungen völlig ins klare zu kommen. Treten zwei Modifikationen derselben Substanz, wie Calcit und Aragonit bei CaCO_3 , oder zwei Verbindungen, wie Gips und Anhydrit im selben System ($\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$), nebeneinander auf, so muss, wenn man sich nicht gerade beim Umwandlungspunkt befindet, die eine der beiden der andern gegenüber instabil sein. Die Koexistenz ist nur möglich, wenn das eine der beiden Mineralien unter veränderten Bedingungen, oder ausserhalb seines Stabilitätsfeldes entstanden ist (Bildungsbereich), und wenn dann das, unter den in Betracht fallenden Bedingungen instabile nicht völlig instabil ist, sondern eine gewisse Metastabilität besitzt, die je nach den Umständen (starke Unterkühlung, kleine Umwandlungsgeschwindigkeit, Lösungsgeossen) verschieden ist (Haltbarkeitsbeziehungen¹).

Während die Stabilitätsbeziehungen auf thermodynamischem Wege theoretisch gefasst werden können, müssen Bildungs- und Haltbarkeitsbereich experimentell, rein empirisch ermittelt werden.

3. Bildungsbereich des Trihydrates.

Calciumoxalat-Trihydrat mag im Temperaturbereich von 0—100° entstehen, wo es will, immer entsteht es instabil und erhält sich nur, da ihm eine grosse Metastabilität zukommt. Es ist zu untersuchen, unter welchen Bedingungen diese Entstehung möglich ist.

Aus konzentrierten Lösungen fällt reines Monohydrat aus, bei Fällungen aus verdünnten Lösungen tritt dagegen Trihydrat vermischt mit Monohydrat auf. Beim genaueren Verfolgen dieser Fällungsprozesse wurde festgestellt, dass nur in Lösungen, die so stark verdünnt waren, dass beim Vermischen der Calciumsalz- und Oxalatlösung nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit eine Trübung und Niederschlagsbildung eintritt, grössere Mengen von Trihydrat ausfallen. Es war daher zu erwarten, dass mit steigender Verdünnung der Lösungen und wachsender Verzögerung der Calciumoxalat-Bildung

¹) NIGGLI, P. Lehrbuch der Mineralogie. Berlin 1920. 1. Aufl. S. 326 ff.

„ „ Fortschritte der Mineralogie 5. 131. (1916.)

das Trihydrat immer mehr über das gleichzeitig ausfallende Monohydrat überwiegen würde. Entsprechende Versuche zeigten aber ein ganz anderes Resultat:

- bei Niederschlägen aus $\frac{1}{10}$ n. Lösungen ($\text{Ca Cl}_2 + (\text{NH}_4)_2 \text{C}_2 \text{O}_4$) zeigte das mikroskopische Bild nur Monohydrat;
- bei $\frac{1}{100}$ n. trat, bei sorgfältiger Vermischung, Fällungsverzögerung und im Niederschlag etwas Trihydrat auf;
- bei $\frac{1}{200}$ n. waren, wie Zählungen im Mikroskop ergaben, etwa die Hälfte der Kristalle Trihydrat (s. Fig. 9);
- bei weiterer Verdünnung wurde aber trotz wachsender Fällungsverzögerung die Anzahl der auftretenden Trihydrat-Kristalle stets geringer;
- bei $\frac{1}{1000}$ n. Lösungen konnte kein Trihydrat mehr gefunden werden, dagegen sehr schön entwickelte Monohydrat-Kristalle, im Gegensatz zum Monohydrat aus konzentrierten Lösungen, wo es gewöhnlich in Form von Skeletten auftritt (Fig. 9).

In Fig. 7 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt.

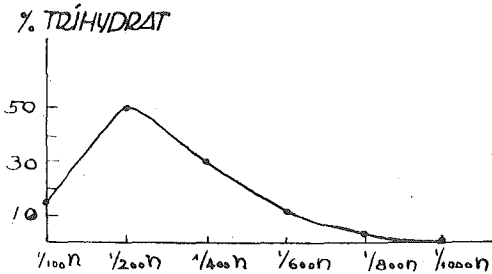


Fig. 7. Abhängigkeit der Trihydratbildung von der Konzentration der sich gegenseitig ausfällenden Lösungen.

Offenbar gibt der aufsteigende Ast der Kurve ein Mass für die Bildungsgeschwindigkeit, der absteigende dagegen ein Mass für die Zerfallsgeschwindigkeit des Trihydrates. Bei Vermischung von $\frac{1}{1000}$ normalen Lösungen erfolgt die Bildung von Calciumoxalat so langsam, dass, wenn Trihydrat überhaupt entsteht, dieses sofort wieder verschwindet.

Fällungen von Ca Cl_2 mit $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2 \text{O}_4$ und $\text{K}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$ lieferten identische Kurven, während bei Fällungen mit $\text{H}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$ die Trihydratbildung schon bei $\frac{1}{50}$ n. ihr Maximum erreichte und bei ca. $\frac{1}{200}$ n. ausklang.

Dass in sehr verdünnten Lösungen kein Trihydrat entsteht, zeigten auch Kristallisationsversuche aus reinem Wasser:

Fein pulverisiertes Calciumoxalat-Monohydrat wurde in grossen Mengen reinen Wassers bis zur Sättigung eingetragen, dann in grossen Kristallisierschalen die Lösung noch gehörig verdünnt, um ungesättigte Lösungen zu erhalten. Aus diesen Lösungen kristallisierten winzig-

kurze Monohydrat-Nadelchen. Als die letzten Tropfen der Lösung eingetrockneten, bildeten sich zwar einige Trihydrat-Kristalle in der ausgeschiedenen Kruste. Diese vereinzelt Trihydrat-Bipyramiden [12 μ Kantenlänge (111):(11 $\bar{1}$)] waren bedeutend grösser als die Monohydrat-Nadelchen (0,8 μ \times 5 μ), wie überhaupt das Trihydrat immer grösser wird, wenn es sich neben wohlausgebildeten Monohydrat-Kriställchen bildet. Das Trihydrat besitzt offenbar ein besseres Kristallisationsvermögen.

Erklärung der Versuchsergebnisse.

Sowohl im $\frac{1}{200}$ n. Lösungsgemenge von CaCl_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, das längere Zeit klar bleibt, als auch in den eindunstenden Restlösungen bei den Kristallisationsversuchen aus H_2O , müssen wesentliche Überschreitungen des Sättigungsgrades an Monohydrat erreicht werden.

Auch bei der Bildung des Trihydrates aus erkaltender HCl (S. 9) und im menschlichen Harn sind Übersättigungszustände wahrscheinlich, da solche in Lösungen, die sich abkühlen, besonders leicht auftreten.

Trihydrat bildet sich also, wenn eine Übersättigung an Calciumoxalat vorausgeht.

Dieses Verhalten lässt sich leicht mit Hilfe des Konzentrations-Temperaturdiagramms des Systems $\text{CaC}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ erklären: Aus den Daten auf S. 16 ergibt sich folgende Löslichkeitskurve für das Monohydrat:

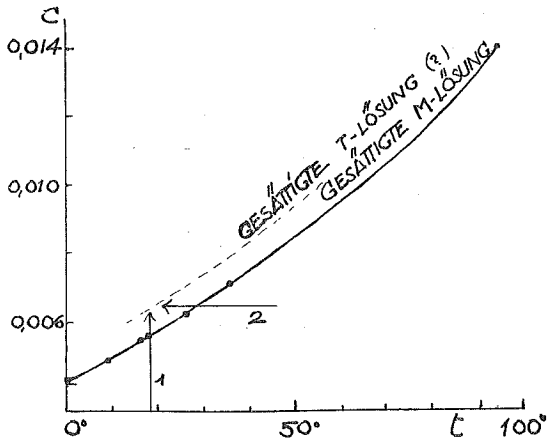


Fig. 8. Konzentrations-Temperaturdiagramm des Systems $\text{CaC}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
 $c = \text{gr CaC}_2\text{O}_4 \text{ in } 11 \text{ H}_2\text{O}$.

Als metastabile Verbindung muss das Trihydrat nach der Theorie etwas löslicher sein als das Monohydrat, was übrigens durch die Um-

wandlungserscheinungen experimentell erwiesen ist; die metastabile Löslichkeitskurve der gesättigten Trihydrat-Lösung muss daher ein wenig über der Monohydrat-Kurve verlaufen. (Umgekehrt verläuft die metastabile Dampfdruckkurve der gesättigten Trihydrat-Lösung unterhalb derjenigen der Monohydrat-Lösung, da die Trihydrat-Lösung etwas konzentrierter ist; s. Fig. 3 metastabile Verlängerung der Kurve 4.)

Durch das Vermischen von Calcium- und Oxalatlösungen bei einer bestimmten Temperatur steigert sich die Konzentration c an Calciumoxalat in der Lösung von 0 an sehr rasch (Pfeil 1). Tritt beim Passieren der Monohydrat-Kurve nicht sofort Kristallisation ein, wird leicht die metastabile Kurve vom Trihydrat erreicht und die Bildung von Trihydrat ermöglicht. Ebenso verhält es sich beim Abkühlen einer calciumoxalathaltigen Lösung (Pfeil 2), wie z. B. oxalatführender Harn.

Eine Erklärung der Trihydratbildung gibt auch die

OSTWALDSche Stufenregel.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik lehrt, dass alle Prozesse in der Natur so verlaufen, dass die Entropie des Systems zunimmt, bzw. die Funktion des thermodynamischen Potentials abnimmt.

Dasjenige System, das bei gegebenem Druck, Temperatur und Konzentration die grösste Entropie besitzt, ist absolut stabil, ihm kommt das kleinste mögliche thermodynamische Potential zu (System I).

Besteht bei genau den gleichen Bedingungen (Temperatur, Druck und Konzentration) ein anderes System (II), so kann es, wenn es aus denselben Komponenten zusammengesetzt ist, i. a. nicht dasselbe thermodynamische Potential besitzen, denn sonst müssten die beiden Systeme identisch sein. Da aber das erste System (I) für die gegebenen Grössen Druck, Temperatur und Konzentration das kleinste mögliche thermodynamische Potential besitzt, muss dem zweiten (II) ein grösseres thermodynamisches Potential zukommen. Es besteht somit eine Differenz der thermodynamischen Potentiale der beiden Systeme und die Tendenz, diese Differenz zum Verschwinden zu bringen.

Unser erstes System (I) sei das völlig stabile System „Monohydrat-Lösung-Dampf“; unser zweites (II) das metastabile System „übersättigte Lösung-Dampf“. Durch das Ausfallen von Monohydrat aus der übersättigten Lösung geht das System II in I über, und die thermodynamische Differenz verschwindet.

Die OSTWALDSche Stufenregel sagt nun aus, dass ein solcher Potentialsprung oft nicht auf einmal erfolgt, wenn zwischen den Potentialwerten II und I weitere Systeme mit thermodynamischen Potentialen zwischen II und I vorhanden sind; sondern, dass der Ausgleich stufenweise geschieht, und so die Möglichkeit der Bildung jedes der zwischen II und I liegenden Systeme gegeben ist. Ist ein solches System total instabil, gelangt es nicht zur Beobachtung; ist es dagegen metastabil, d. h. besitzt es eine gewisse Haltbarkeit, so kann es beobachtet werden.

Ein derartiges System ist nun offenbar das metastabile System Trihydrat-Lösung-Dampf, welches sich zwischen die Systeme II und I hineinschiebt. Setzt nun die Kristallisation in der übersättigten Lösung II ein, wird sich zuerst die Zwischenstufe „Trihydrat“ bilden und erst sekundär „Monohydrat“. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird bestätigt durch den mikroskopischen Befund von Niederschlägen aus übersättigten Lösungen ($\frac{1}{200}$ n.).

Die Untersuchung zeigt wieder, dass das Trihydrat ein grösseres Kristallisationsvermögen besitzt als das Monohydrat; denn während Trihydrat in schönen Bipyramiden kristallisiert, schießt das Monohydrat in Skeletten an (Fig. 9). Bei ungestörter Kristallisation strecken sich Einzelindividuen und Zwillinge des Monohydrates nur in einer Richtung [eb], hier aber finden sich lauter überkreuzte Skelette!

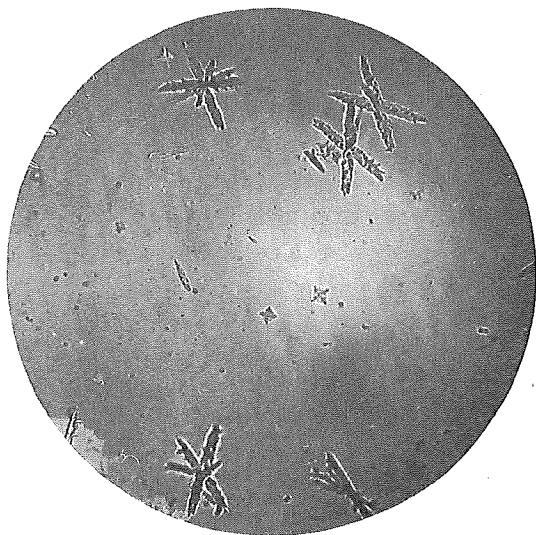


Fig. 9. Typischer Niederschlag von $\text{Ca C}_2\text{O}_4$ aus $\frac{1}{200}$ n. Lösungen. — 3 Tage alt. Monohydrat in überkreuzten Skeletten. Trihydrat in Auflösung begriffen. LEITZ 9.

Verfolgt man die Sache genauer, so findet man, dass diese Kreuze von Kernen tetragonalen Baues aus gewachsen sind. Man kommt so zum Schluss, dass sich bei der Kristallisation zuerst nur tetragonale Trihydrat-Kerne bilden, von denen die einen als Trihydrat weiterwachsen, während an den andern das stabilere Monohydrat in Skeletten anschiesst. Erfolgt die Kristallisation des Monohydrates langsamer, wie z. B. bei Diffusionsversuchen in Gelatine, so zeigt dieses ein eigentümliches Bestreben, trotz der begonnenen Kristallisation nach zwei Richtungen, die ihm eigentümliche Kristallisation nach der einen Richtung $[eb]$ zurückzugewinnen. Es bilden sich alsdann folgende Zwillinge, wie sie nur in Begleitschaft von Trihydrat angetroffen werden (!); HAUSHOFER¹⁾ hat sie auch schon beobachtet und als Trihydrat abgebildet.

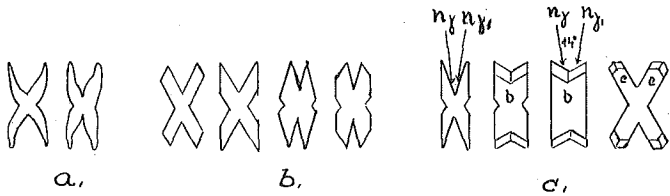


Fig. 10. Monohydrat-Zwillinge, die von Trihydrat-Kernen aus gewachsen sind.

In gewissen Fällen vermag das Monohydrat seinen typischen Kristallhabitus fast völlig zurückzugewinnen, indem solche Individuen 7° symmetrische Auslöschungsschiefe in Bezug auf die Zwillingsebene aufweisen; es handelt sich also um die Zwillingsebene e des Monohydrates. Alsdann verraten nur noch die beidseitig einspringenden Winkel, dass diese Krystalle Trihydrat-Kerne als Kristallisationszentren besaßen.

Das Auftreten von Trihydrat-Kristallen in Niederschlägen aus übersättigten Calciumoxalat-Lösungen darf somit als ein typisches Beispiel für die OSTWALDSche Stufenregel bezeichnet werden.

Tritt keine Übersättigung ein, so geht das bivariate System Lösung-Dampf beim Sättigungspunkte direkt in dasjenige des univarianten Systems Monohydrat-Lösung-Dampf über. Da bei diesem Punkte die thermodynamischen Potentiale dieser beiden Systeme gleich gross sind, ist natürlich das Auftreten einer Zwischenstufe ausgeschlossen.

Bei Fällungen in $\frac{1}{10}$ n. bis 1 n. Lösungen tritt keine Übersättigung ein, es bilden sich sofort feinste Monohydrat-Kriställchen oder Skelette,

¹⁾ HAUSHOFER, K. I. c.

die nicht gekreuzt sind, daneben keine Spur von Trihydrat. Aber auch in sehr verdünnten Lösungen ($1/1000$ n.) bleibt eine Übersättigung aus, da die Konzentration des Calciumoxalates, das entsteht, wegen der sehr spärlich vorhandenen Calcium- und Oxalationen nicht so rasch anwächst, dass eine Überschreitung der Sättigung möglich wäre. Die Niederschläge aus solchen Lösungen zeigen denn auch keine Zwillinge von der Gestalt der Fig. 10, sondern Kristalle und Zwillinge mit den erkennbaren Formen *e*, *x*, *m*, *b*.

Osmotischer Wert der Mutterlauge.

Es fragt sich nun, ob Trihydrat bei Übersättigung immer entsteht oder nur in verdünnten Lösungen. Kleine Zugaben von Salzen, Zucker oder Gelatine ändern nichts Wesentliches. Aber Fällungsversuche in konzentrierter Rohrzucker-, Glukose- oder Glycerinlösung, die $1/200$ normal an den betreffenden Salzen waren, ergaben nur Monohydrat.

Wenn also der Dampfdruck einer Lösung Stoffe, die sich der Calciumoxalat-Fällung gegenüber indifferent verhalten, stark erniedrigt wird, unterbleibt die Bildung von Trihydrat (vergl. dazu die osmotischen Messungen auf S. 42).

Bildungsbereich des Trihydrates.

Zusammenfassend kann man sagen: Trihydrat bildet sich in an Calciumoxalat übersättigten, osmotisch aber verdünnten Lösungen.

Dieser scheinbare Widerspruch zwischen „übersättigt“ und „verdünnt“ ist offenbar ein Hauptgrund, warum über die Bildung des Trihydrates so ganz verschiedene Meinungen geäußert wurden.

4. Haltbarkeit des Trihydrates.

Es genügt nicht, dass ein Mineral ausserhalb seines Stabilitätsfeldes gebildet werden kann, sondern es muss auch haltbar sein, sonst würde es sich alsbald monotrop in das Mineral verwandeln, in dessen Stabilitätsfeld es sich befindet. Erfolgt diese Umwandlung aber nicht, so ist das Mineral, wie wir schon gesehen haben, für dieses Gebiet metastabil; je haltbarer es ist, umso ausgesprochener metastabil muss es bezeichnet werden. Haltbarkeits- und Bildungsbereiche decken sich i. a. nicht; so bildet sich das Trihydrat bei Übersättigung in allen verdünnten Lösungen, also auch in verdünnten Säuren, doch ist es in Säuren nicht haltbar und verschwindet rasch.

Die Haltbarkeitsbeziehungen können so wenig wie die Abgrenzung

des Bildungsbereiches auf Grund der Thermodynamik theoretisch ermittelt, sondern sie müssen empirisch festgelegt werden.

Oben wurde ausgeführt, dass merkbliche Umsetzungen im Sinne der monotropen Reaktion Trihydrat \rightarrow Monohydrat nur bei kleinen frisch ausgefällten Trihydratkriställchen beobachtet werden konnten. Daher wurden grössere Mengen solcher Niederschläge in gekühlten $\frac{1}{200}$ n. Lösungen hergestellt, die Oxalatgemische, die immer etwa 50% Trihydrat enthielten, gut von den Ionen der doppelten Umsetzung (K^+ und Cl^-) reingewaschen und ca. 0,1 gr. in 50 cm^3 der verschiedensten Lösungen aufbewahrt. Täglich wurden dann die aufgeschüttelten Suspensionen mikroskopiert und das Verschwinden des Trihydrates verfolgt. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Haltbarkeitstabelle (Tab. 3.)

+ bedeutet, dass die vorhandenen Trihydratkristalle vollkommen intakt gefunden wurden.

\pm bedeutet, es treten Kristalle mit Auflösungsfiguren auf.

— bedeutet, Trihydrat ist aus dem Niederschlag verschwunden.

In den Gruppen *A* und *B* fand eine Umwandlung der Trihydrat-Kriställchen in Monohydrat via Lösung statt. Die Umwandlung wurde z. T. direkt beobachtet, oder daraus erschlossen, dass die Monohydrat-Skelette umkristallisierten zu Kristallen mit den Formen $e\{\bar{1}01\}$ und $x\{011\}$; bei dieser Umkristallisation wurde natürlich das verschwindende Trihydrat auch mit einbezogen. Übrigens hätte man schon aus analytisch-chemischen Gründen für die Gruppe *A* schliessen dürfen, dass unmöglich die Hälfte des Calciumoxalat-Niederschlag verschwunden wäre, ohne wieder als Monohydrat auszufallen.

In der Gruppe *C* fand z. T. Auflösung der Trihydrat-Kristalle statt, indem es nicht immer gelang, einwandfrei eine Umwandlung nachzuweisen. In den mit HCl und H_2SO_4 angesäuerten Lösungen wurden sogar die Monohydratskelette angegriffen, sodass ein Ausfallen des gelösten Trihydrates als Monohydrat ausgeschlossen war.

Unter *D* sind noch Versuche angeführt, die die Haltbarkeit bei erhöhter Viskosität des Milieus, wie dies für die Physiologie in Betracht kommt, zeigen. Die Viskosität der verwendeten Gelatinelösungen wurde bei ca. 20° mit dem Viskosimeter von OSTWALD bestimmt. Da indessen solche Messungen bei hydrophilen Kolloiden nicht die wahre Viskosität liefern ¹⁾, wurde darauf verzichtet, die innere Reibung aus den Durchflusszeiten auszurechnen, sondern es wurden einfach diese selbst in Sekunden in die Tabelle eingetragen, um ein ungefähres Bild der Zunahme der Viskosität zu erhalten.

¹⁾ HESS, R. W. Koll. Zs. 27. 154 (1920).

Tabelle 3 Haltbarkeit des frischgefällten Trihydrates.

		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28. Tag
1.	$\frac{1}{10}$ n. KCl	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.	Destilliertes Wasser	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A. Gegenwart der Ionen Ca^{++} u. $[\text{C}_2\text{O}_4]^{--}$																													
3.	$\frac{1}{300}$ n. $(\text{NH}_4)_2 [\text{C}_2\text{O}_4]$	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.	$\frac{1}{200}$ n. $\text{K}_2 [\text{C}_2\text{O}_4]$	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5.	$\frac{1}{200}$ n. $\text{H}_2 [\text{C}_2\text{O}_4]$	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6.	$\frac{1}{200}$ n. Ca Cl_2	+	+	+	+	+	+	+	±	±	±	±	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.	Brunnenwasser $\text{Ca H}_2 [\text{C}_2\text{O}_6]$	+	+	+	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B. In verd. Basen $\text{P}_\text{H} = 9,2$																													
8.	$\text{NH}_4 (\text{OH})$	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9.	$\text{Na} (\text{OH})$	+	+	±	±	±	±	+	+	+	+	+	+	+	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	-	-	-	-	-
10.	$\text{Ca} (\text{OH})_2$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	-	-	-	-	-
C. In verd. Säuren $\text{P}_\text{H} = 6,2$																													
11.	Kohlensäure $\text{H}_2 [\text{CO}_3]$ ($\text{P}_\text{H} = 6,4$)	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12.	Oxalsäure $\text{H}_2 [\text{C}_2\text{O}_4]$	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
13.	Essigsäure $\text{H} [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]$	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
14.	Zitronensäure $\text{H}_3 [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
15.	Salzsäure HCl	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
16.	Schwefelsäure $\text{H}_2 [\text{SO}_4]$	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
D. In Gelatine																													
	Durchflusszeit im Viskosimeter																												
17.	dest. Wasser	45	sec.	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
18.	$\frac{1}{8}$ % Gelatine	49	"	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
19.	$\frac{1}{4}$ "	54	"	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
20.	$\frac{1}{2}$ "	63	"	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
21.	1 "	85	"	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
22.	5 "	∞	"	+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
23.	1 " " + $\text{H}_2 [\text{C}_2\text{O}_4]$ $\text{P}_\text{H} = 6,2$			+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24.	1 " " + $\text{H}_3 [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ $= 6,2$			+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
25.	1 " " + $\text{NH}_4 (\text{OH}) = 9,2$			+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
26.	1 " " + $\text{Na OH} = 9,2$			+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
27.	1 " " + $\text{Ca} (\text{OH})_2 = 9,2$			+	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±

Resultate.

1. Lässt man das metastabile Calciumoxalat-Trihydrat in der Mutterlauge, aus der es gefällt wurde, verwandelt es sich relativ rasch in Monohydrat; in reinem Wasser verschwindet es erst nach längerer Zeit (Vers. 1—2).

2. Bei Gegenwart von C_2O_4 -Ionen wird die Haltbarkeit des Trihydrates herabgesetzt, während sie durch Ca-Ionen bedeutend erhöht wird (Vers. 3—7, 10, 27).

Auf dieser Tatsache beruhen offenbar die früher mitgeteilten Resultate von Diffusionsversuchen¹⁾, bei denen es zum erstenmal gelang, die beiden Hydrate getrennt nebeneinander entstehen zu lassen, indem im Gebiete mit Calciumionen im Überschuss sich ausschliesslich Trihydrat, im Gebiete mit Oxalationen im Überschuss dagegen ausschliesslich Monohydrat fand. Offenbar waren aber auch im C_2O_4 -Gebiet zuerst Trihydratkerne als Kristallisationszentren vorhanden, denn die Monohydratzwillinge zeigten die typische Kreuzgestalt (Fig. 10); doch musste dort die Haltbarkeit der Trihydratkerne so gering sein, dass sie sich alsbald umwandelten und als Monohydrat weiter kristallisierten, während sie im Ca^{++} -Milieu, wo sie haltbarer waren, zu Trihydrat-Kristallen auswuchsen.

3. Bei Gegenwart freier H-Ionen verschwindet das Trihydrat alsbald durch Umwandlung oder Auflösung (Vers. 11—16). Eine Ausnahme bildet die Essigsäure (Vers. 13); immerhin bleibt das Trihydrat nicht vollkommen unberührt von ihr, was bei der Mikroanalyse von winzigen Teilchen von Calciumoxalat in der Pflanze mit Essigsäure zu berücksichtigen ist.

4. Die OH-Ionen verraten keinen Einfluss auf die Haltbarkeit des Trihydrates; dagegen erhöhen sie das Kristallisationsvermögen des Monohydrates.

5. Parallel mit der Erhöhung der Viskosität geht eine Erhöhung der Haltbarkeit (Vers. 17—22) des Trihydrates. In Gelatine-Gelen bleibt es sehr lange erhalten; doch zeigen Trihydrat-Niederschläge, die jahrelang in Glycerin-Gelatine-Präparaten aufbewahrt werden, oft Umwandlungserscheinungen.

Schluss: Die Haltbarkeit des Trihydrates wird durch Vergrösserung der Viskosität und bei Gegenwart von freien Ca-Ionen erhöht.

¹⁾ FREY, A. Arch. de la Soc. de phys. et sc. nat. Genève 40. 9. (1923.)

5. Zusammenstellung der Resultate.

Tabelle 4

Bildung, Stabilität und Haltbarkeit der beiden Hydrate.

	Monohydrat	Trihydrat
Bildungsbereich	bei Temperaturen von 0—100° in Lösungen von beliebigem Dampfdruck (beliebiger osmotischer Wert)	bei Temperaturen von 0 — ca. 30° in Lösungen mit hohem Dampfdruck (niedrigem osmotischem Wert) und nur bei Übersättigung an CaC_2O_4 .
Stabilitätsverhältnisse (Fig.3)	im erwähnten Bildungsbereiche absolut stabil	im erwähnten Bildungsbereiche metastabil. Tendenz zur Umwandlung Trihydrat \rightarrow Monohydrat.
Haltbarkeitsbeziehungen (Tabelle 3)	im Bildungsbereiche absolut haltbar	in Lösungen wird die Haltbarkeit durch die Gegenwart von Ca-Ionen erhöht, durch H- und C_2O_4 -Ionen vermindert.

In Tabelle 4 sind die Bildungsbereiche, Stabilitäts- und Haltbarkeitsverhältnisse der beiden Hydrate für die Temperatur und Druckgebiete, die für die Physiologie in Betracht kommen, zusammengestellt.

Während die drei Bereiche für das Monohydrat identisch sind, trifft dies für das Trihydrat durchaus nicht zu, sondern jedes weist seine Eigentümlichkeiten auf, wie es für ein metastabiles Salz charakteristisch ist.

Durch die Auswertung der Bildungs-, Stabilitäts- und Haltbarkeitsfelder wird es nun auch möglich, all die verschiedenen Ansichten über die Trihydratbildung zu beurteilen; vgl. Einleitung S. 1.

Die Angaben von HAUSHOFER, der bei Gegenwart von Säure kein Trihydrat fand, und diejenige von KNY, der entdeckte, dass das tetragonale Calciumoxalat bei einem Überschuss von Calciumsalz in unerklärlicher Weise bevorzugt wird, basieren auf der Haltbarkeit des Trihydrates; denn bei Gegenwart von Säuren muss das Trihydrat alsbald verschwinden, während Ca-Ionen seine Umwandlungsgeschwindigkeit stark verzögern.

Dagegen beziehen sich die Beobachtungen von SOUCHAY und LENSSEN und die der älteren Anatomen, die aussagen, dass sich Tri-

hydrat in „unverdicktem“ Zellsaft finde, auf den Bildungsbereich; denn wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, bildet sich Trihydrat tatsächlich in kalter verdünnter Lösung. Die Angabe von ČZAPEK, das Trihydrat entstehe bei langsamer, das Monohydrat bei schneller Ausscheidung, dürfte auf einer falschen Interpretation der Versuche von SOUCHAY und LENSSEN beruhen; freilich entsteht das Trihydrat, wie diese Verfasser angeben, erst nach längerem Stehen, aber die Kristallisation ist nicht, wie geschlossen wird, langsam, sondern im Gegenteil infolge der Übersättigung plötzlich. Wie wir gesehen haben, sind aber gerade Übersättigungszustände die massgebende Voraussetzung für die Trihydratbildung.

Man sieht also, dass die verwirrende Fülle von Beobachtungstatsachen miteinander in Zusammenhang gebracht und erklärt werden können; die z. T. sich widersprechenden Angaben waren dadurch entstanden, dass man nie die Bedingungen für die Bildung und Erhaltung des Trihydrates auseinanderhielt. Die ganze Mannigfaltigkeit der Erscheinungen beruht darauf, dass sich das Trihydrat im Gebiete, das für die Physiologie in Betracht fällt, ausserhalb seines Stabilitätsfeldes befindet, sodass sich das merkwürdige Verhalten des Trihydrates letzten Endes aus seiner Metastabilität herleitet!

Die Frage nach der Entstehung und dem Auftreten des Trihydrates ist somit so weit gelöst, um das Problem der Calciumoxalat-Exkretion in der Pflanze zu diskutieren.

II. Physiologie der beiden Calciumoxalate.

C. Monohydrat und Trihydrat in der Pflanze.

Während Calciumoxalat-Trihydrat als Mineral nicht vorkommt und in künstlichen Niederschlägen nur vorübergehend auftritt, findet es sich in der pflanzlichen Zelle oft während ihrer ganzen Lebensdauer unverändert und beginnt, sich unter günstigen Umständen in der Regel erst nach dem Absterben dieser Zelle umzuwandeln (Fig. 6). Das häufige Vorkommen einer solchen metastabilen Verbindung in lebenden Zellen ist nichts Auffallendes, es muss im Gegenteil als durchaus charakteristisch bezeichnet werden. Haben wir es in der Biologie doch überhaupt ausschliesslich mit Systemen zu tun, die metastabil sind. Wären die physiologischen Systeme absolut stabil, würde jeder Lebensprozess ausgeschlossen sein.

Die Kristallisation des Calciumoxalates erfolgt meistens im Zellsaft, der gewöhnlich als echte Lösung, in vielen Fällen auch als Pseudolösung anzusprechen ist. Für das Calciumoxalat-Trihydrat in der

Pflanze gelten daher dieselben physikalisch-chemischen Beziehungen wie *in vitro*. Um zu entscheiden, ob nicht etwa Komponenten, die im untersuchten vereinfachten System „Calciumoxalat-Wasser“ nicht enthalten sind, wie z. B. die kolloiden Beimengungen in Zellsäften mit Sol-Charakter, eine wichtige Rolle spielen, müssen die Resultate der physikalisch-chemischen Untersuchung, so gut es angeht, in der lebenden Zelle nachgeprüft werden.

Nach den Untersuchungen des vorigen Abschnittes muss sich

Trihydrat in Lösungen mit niederen osmotischen Werten bei Übersättigung bilden, und bleibt bei Gegenwart von überschüssigen Calciumionen erhalten; es ist also nur dort zu erwarten, wo sich Bildungs- und Haltbarkeitsbereich des Trihydrates überdecken.

Unter allen andern Umständen stellt sich

Monohydrat ein. Insbesondere also in Lösungen mit hohen osmotischen Werten und bei Gegenwart von freien H-Ionen oder C_2O_4 -Ionen im Ueberschuss.

Die Ermittlung des osmotischen Wertes des Zellsaftes und der Nachweis überschüssiger Ca- oder C_2O_4 -Ionen in den Kristallzellen sind der Untersuchung zugänglich. Schwerer dürfte es dagegen fallen, den Beweis für eine Übersättigung an Calciumoxalat bei der Trihydratbildung in der Zelle zu erbringen; da indessen in der Physiologie Fälle von z. T. recht beträchtlichen Übersättigungen an schwer löslichen Salzen bekannt geworden sind¹⁾, kann die Möglichkeit einer solchen Übersättigung in der pflanzlichen Zelle nicht von der Hand gewiesen werden.

1. Osmotische Messungen und Nachweis überschüssiger Ionen.

Die osmotischen Messungen wurden in möglichster Anlehnung an die Arbeiten von URSPRUNG und BLUM ausgeführt, um die Resultate BLUMS²⁾ zur Ergänzung heranziehen zu können; es wurden volumnormale KNO_3 -Lösungen verwendet und die Volumreduktion der Zelle bei der Plasmolyse bestimmt. Die genaue Ermittlung dieser Reduktion stiess öfters auf erhebliche Schwierigkeiten, was zur Folge hat, dass bei den osmotischen Werten die zweite Stelle nach dem Komma oft keine grosse Genauigkeit beanspruchen kann. Alle Messungen wurden bei mehreren Trieben oder Blättern untersucht, um Mittelwerte zu erhalten, die hier wichtiger sind als peinlich genaue Messungen in einzelnen Geweben. Die mikrochemischen Reaktionen wurden nach den Angaben von MOLISCH³⁾ ausgeführt.

¹⁾ HÖBER, R. Physikalische Chemie der Zelle. 5. Aufl. (1922) S. 79 ff.

²⁾ BLUM, G. Diss. Freiburg in der Schweiz (1916).

³⁾ MOLISCH, H. Mikrochemie der Pflanze 2. Aufl. (1921).

Allium Cepa L.

Die Messungen wurden an Keimlingen, bei denen die Kristallbildung verfolgt wurde, ausgeführt. Schon 12 Tage nach dem Erscheinen der Keimlinge konnten Trihydratpyramiden {111} im Mesophyll des untern chlorophyllosen Teiles der ersten Blätter nachgewiesen werden. Erst später tritt das Prisma {110} auf, das sich proportional dem Längenwachstum der Zelle streckt und bei *Allium Cepa*, wo sich die Zellen wegen des Dickenwachstums der Zwiebel sehr stark verlängern, beträchtliche Dimensionen erreicht (bis 66 μ).

Osmotischer Wert im Mesophyll von Keimlingen, wo gerade Trihydrat-Kristalle entstehen: 0,23 mol KNO_3 . Mit Oxalsäure und Ammonoxalat konnten Spuren von überschüssigem Calcium nachgewiesen werden.

Begonia incarnata Link et Otto.

Trihydrat-Kristalle und Trihydrat-Drusen finden sich reichlich in Rinde und Mark von Stengel und Blattstiel. Osmotischer Wert der Kristallzellen 0,14. DE VRIES¹⁾, der diese Pflanze als Indikatorpflanze bei seinen Untersuchungen benützte, fand in der Epidermis ohne Berücksichtigung der Volumreduktion durchschnittlich 0,136.

MOLISCH (l. c.) gibt an, dass sich bei *Begonia* reichlich Oxalationen nachweisen lassen und empfiehlt diese Pflanze zugleich für das Einüben der Reaktionen auf Calciumionen. Das Nebeneinander dieser Ionen in analytisch sehr leicht nachweisbaren Konzentrationen erklärt sich durch auffallende Lokalisationserscheinungen. Mit den Reagentien auf Calciumionen fällt in einzelnen Zellen von Blattstielquerschnitten reichlich Niederschlag, andere bleiben völlig leer; legt man die Schnitte in Reagenslösungen auf Oxalationen, erhält man das umgekehrte Bild. In Zellen dicht nebeneinander konnten Calcium- und Oxalationen getrennt nachgewiesen werden.

Besonders um die Kristallbehälter scharen sich Zellen mit Calciumionen. Oft lässt sich auch in den Exkretzellen selbst überschüssiges Calcium nachweisen. Der Zellsaft reagiert sauer (rotes Anthozyan).

Rhoeo (Tradescantia) discolor (L'Hérit.) Hance.

Unter der Epidermis der Blattoberseite findet sich ein mächtiges Wassergewebe. Die untern Epidermiszellen führen fast ausnahmslos Anthozyan. Jede Zelle des Wassergewebes enthält einen grossen prismatischen Trihydrat-Kristall mit den Pyramiden {111} und {301}. In der untern Epidermis scheinen die Verhältnisse zur Trihydratbildung nicht so günstig zu sein. Es liegen zwar Ansätze zur Trihydratbildung vor, doch erfolgt alsbald Umwandlung in Monohydrat; so bestehen in Fig. 11 alle die kleinen Kreuze, die ursprünglich Trihydrat-Skelette vorstellten, aus Monohydrat. Trotzdem gelingt es fast in jeder Zelle einem Trihydrat-Kristall, kraft seiner grossen Wachstumsgeschwindigkeit zu ansehnlichen Dimensionen heranzuwachsen, unbekümmert um die Verwandlung seiner Genossen in Monohydrat. Es ist somit die Umwandlung von Trihydrat in Monohydrat auch in der lebenden Zelle nachgewiesen.

Im Wassergewebe, dessen Zellen beträchtlichen Volumschwankungen unterworfen sind, was namentlich beim Anwelken der Blätter beobachtet werden kann, herrschen osmotische Werte von etwa 0,095 KNO_3 ; hier ist die Messung der Volumreduktion besonders schwierig, da die Zellen, kaum entspannt, zu schrumpfen beginnen. In der untern Epidermis beträgt der osmotische Wert 0,11. DE VRIES fand ohne Berücksichtigung der Volumreduktion 0,127. In der obern kristallfreien Epidermis

¹⁾ DE VRIES, H., Jahrb. wiss. Bot. 14. 427 (1884).

konnten Oxalat-, im Wassergewebe Calciumionen nachgewiesen werden. Die untere Epidermis führt weder Ca- noch C_2O_4 - Ionen im Überschuss. Vielleicht fördert der Schleimgehalt der Wasserspeicherzellen die Trihydratbildung durch Begünstigung von Übersättigungszuständen.

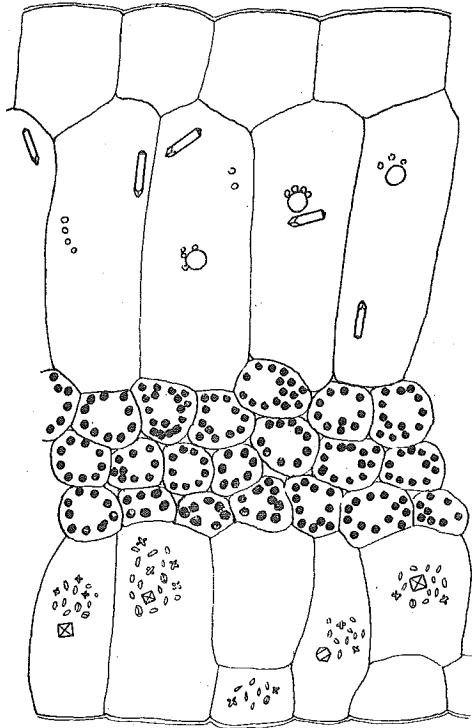


Fig. 11. *Rhoee discolor*. Blattquerschnitt: Wassergewebe mit Trihydrat. Untere Epidermis mit Anthozyan, Monohydrat und Ansätzen zur Trihydratbildung (LEITZ 5).

Sanchezia nobilis Hook.

WEISS¹⁾ entdeckte, dass bei den Acanthaceae vornehmlich in der Epidermis Raphiden und tetragonale Bipyramiden in wirrem Durcheinander kristallisieren. Dieses Vorkommnis bleibt aber nicht nur auf die Epidermis beschränkt; bei *Sanchezia nobilis* finden sich im Parenchyme der Achsenorgane zahlreiche mit solchen Kristallgemengen vollgepfropfte Zellen. Fig. 12.

Der osmotische Wert der Parenchymzellen im Blattstiel beträgt $0,32 KNO_3$. Überschüssige Anionen oder Kationen konnten in diesen Zellen nicht nachgewiesen werden.

Opuntia monocantha Haw.

In der Hypodermis findet sich eine ganze Schicht Monohydrat-Drusen. Messungen wurden im Assimilationsgewebe, wo Monohydrat-Drusen zerstreut auftreten, ausgeführt. Osmotischer Wert $0,25 KNO_3$; weder überschüssige Calcium- noch Oxalationen nachweisbar.

¹⁾ WEISS, A. Sitz.-Ber. d. Wien. ak. Wiss. math. Kl. 90. 79 (1884).

Die Schleimzellen, die sehr reichlich auftreten, führen nach LAUTERBACH¹⁾ bei *Opuntia boliviana* Salm Trihydrat. Ferner enthält die Hypodermis von *Melocactus* grosse tetragonale Prismen²⁾. Da die verdickten Hypodermiswände nach SOLEREDER oft verschleimen, lässt sich hier bei den Cactaceae wiederum vermuten, dass eine schleimige Konsistenz des Kristallisationsmilieus die Trihydratbildung begünstigt.

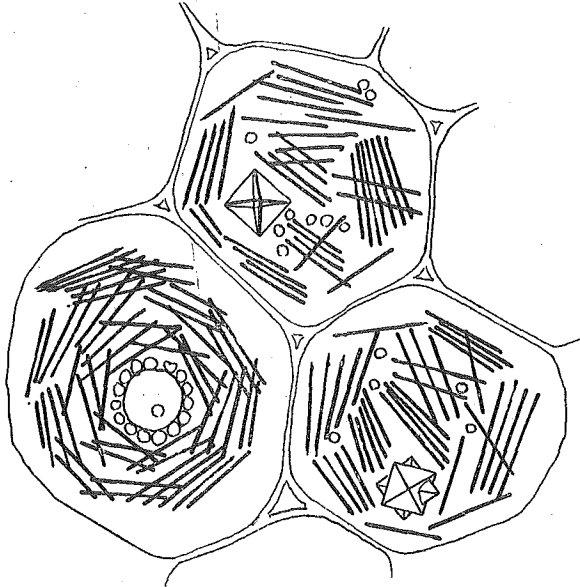


Fig. 12. *Sanchezia nobilis*: Zellen aus dem Parenchym des Blattstiels (LEITZ 7).

Triticum aestivum L.

Herr Dr. SPRECHER machte mich auf ein sehr interessantes Vorkommnis von Calciumoxalat im Halmknoten des Weizens aufmerksam. Jede Zelle des Parenchyms enthält einen leichtbeweglichen Kristall; legt man einen Querschnitt auf den geneigten Objektisch, kann man deutlich beobachten, wie sie in der Zelle mit den Stärkekörnern ziemlich rasch nach unten fallen. Es ist merkwürdig, dass dieses Verhalten in der Statolithen-Literatur nirgends erwähnt wird.

Die Kristalle bestehen aus kurzen Trihydrat-Prismen, die aber augenscheinlich in Umwandlung begriffen sind. Die meisten zeigen Korrosionserscheinungen und daneben in Körnchen oder Drusenform ausgeschiedenes Monohydrat.

Schnitte, die in Reagentien auf Calcium- oder Oxalationen gelegt wurden, zeigten keine deutlichen Reaktionen; dagegen verschwanden die Trihydrat-Kristalle ohne wieder als Monohydrat auszufallen. Dasselbe konnte in hypertonischen KNO_3 -Lösungen bemerkt werden. Es ist leicht möglich, dass es sich hier um eine Vergrösserung des osmotischen Wertes des Zellsaftes durch Auflösung des Trihydrates, also um Anatonose im Sinne RYSSSELBERGHE's³⁾, handelt.

¹⁾ LAUTERBACH, C. Bot. Zbl. 37. 330. 1889.

²⁾ SOLEREDER, 4. l. c. S. 460.

³⁾ RYSSSELBERGHE, F. v. 1899. Rec. de l'inst. bot. LEO ERRERA. Brux. 4. 421 (1920.)

Die Volumreduktion der Zellen im Knoten bei der Plasmolyse variierte von 0 bis zu beträchtlichen Werten, je nach der Messung in geraden oder geknieten Halmen, so dass sich kein brauchbarer Durchschnittswert aufstellen liess. Die osmotischen Werte schwankten zwischen 0,65—1,05. Es ist erstaunlich, dass sich Trihydrat in Zellen mit so hohen osmotischen Werten findet. Da es, wenn aufgelöst, nicht mehr als Trihydrat, sondern als Monohydrat ausfällt, muss angenommen werden, dass es aus seinem Bildungsbereiche herausgerückt wurde. Wahrscheinlich herrschen im jungen Grasknoten zur Zeit der Trihydratbildung andere Verhältnisse.

Rumex obtusifolius L.

Die Blätter von *Rumex obtusifolius* enthalten prachtvolle Kristallidioblasten mit Monohydrat-Drusen; sie sind streng an der Grenze von Schwamm- und Palisadengewebe lokalisiert.

Messungen wurden im Blattstiel ausgeführt und für das Markparenchym 0,28 KNO_3 gefunden. Bei Behandlung der Schnitte mit Bariumchlorid und Calciumnitrat wiesen viele Zellen, namentlich auch die Kristallzellen, Oxalatniederschläge auf. Z. T. waren diese streng lokalisiert, wie bei *Begonia*. Reichlich Calciumionen konnten nirgends aufgefunden werden.

Urtica dioeca L.

Die Wurzelrinde weist Monohydrat-Kristalle auf, die dadurch interessant sind, dass sie alle Übergänge von Einzelkristallen zu Drusen zeigen. Dies beweist, dass gar kein prinzipieller Unterschied zwischen Drusen und Einzelkristallen besteht (s. S. 48).

BLUM fand in der äusseren Wurzelrinde, wo sich die erwähnten Kristalle finden, Salpeterwerte von 0,40—0,50.

Fagus silvatica L.

Im Marke von *Fagus silvatica* finden sich Einzelkristalle von Monohydrat. Sonst führen die Markparenchyme, wie überhaupt die Leitparenchyme (Rinde, Markstrahlen), mit Vorliebe Drusen. Das Markparenchym der Buche besitzt im Gegensatz zu andern Parenchymen sehr stark verdickte Zellwände; ich möchte daher die Bildung von wohl ausgebildeten Einzelkristallen in diesem Gewebe auf die, durch die verdickten Zellwände bedingten, verlangsamten osmotischen Vorgänge, die eine ruhigere Kristallisation zur Folge haben, zurückführen. BLUM fand in diesem Gewebe osmotische Werte von 0,52₅—0,95 KNO_3 .

Das Blatt enthält Monohydrat-Drusen an der Grenze von Palisaden- und Schwammgewebe, Einzelkristalle in den an die Leitbündel grenzenden Zellen. BLUM fand für das Palisadengewebe 0,919—1,125 KNO_3 , im Schwammgewebe 0,489—0,698 KNO_3 . Für die Kristallzellen an der Grenze dieser beiden Gewebe wird irgend ein Mittelwert zwischen den beiden Extremen in Betracht kommen.

Im grossen ganzen bestätigen sich die Resultate der Versuche *in vitro*: Trihydrat entsteht in Lösungen mit niederen osmotischen Werten, Monohydrat in solchen mit hohen. Oft lassen sich in den Trihydrat-Kristallzellen Calciumionen nachweisen, die seine Haltbarkeit erhöhen.

Die Gegenwart von Pflanzenschleimen scheint, vielleicht durch Bevorzugung von Übersättigungszuständen und Erhöhung der Haltbarkeit des Trihydrates das Auftreten von Trihydrat zu begünstigen.

Tabelle 5

Zusammenstellung der osmotischen Werte.

	Kristallführendes Gewebe	Grenzplasmolyse bei KNO_3	Volumreduktion der Zellen	Osmot. Wert (Salpeterwert)	Hydratstufe	Freie Ionen in d. Kristallzellen
Allium Cepa	Mesophyll ds. Zwiebelblattes . .	0,24	6,5%	0,23	Trih.	Ca^{++}
Begonia incarnata	Markparenchym des Blattstieles . . .	0,16	10,3 "	0,14	"	Ca^{++} z. T.
Rhoeo (Tradescantia) discolor	Wassergewebe des Bl. Untere Epidermis des Blattes . . .	0,12	21,9 "	0,09 ₅	"	Ca^{++}
Sanchezia nobilis	Rindenparenchym der Blattrippe . .	0,32	—	0,32	M. (u. T.)	—
Triticum aestivum	Blattscheide des Halmknotens . .	0,85	—	0,85	T. → M.	—
Opuntia monacantha	Assimilationsgewebe	0,26	5,3 "	0,25	Monoh.	—
Rumex obtusifolius	Markparenchym des Blattstieles . . .	0,30	6,8 "	0,28	"	$(\text{C}_2\text{O}_4)^{--}$
Urtica dioica	Wurzelrinde . . .	Mittel aus den extremen Werten nach d. Messungen von BLUM ¹⁾		0,45	"	
Fagus silvatica	Markparenchym . . .			0,74	"	
	Palisadengewebe . .			1,02	"	
	Schwammgewebe . .	¹⁾ BLUM, G., l. c.		0,59		

2. Anatomische Befunde.

Während die osmotischen Messungen und der Nachweis überschüssiger Ca - oder C_2O_4 -Ionen die Verhältnisse nur in Einzelfällen klarlegen, können aus den anatomischen Verhältnissen allgemeinere Schlüsse gezogen werden.

a) Histologische Verteilung von Monohydrat und Trihydrat.

Verfolgt man die Verteilung von Monohydrat und Trihydrat über die verschiedenen pflanzlichen Gewebe, ergeben sich charakteristische Unterschiede für die beiden Salze.

Monohydrat entsteht in den Bildungsmeristemen in unmittelbarer Nähe des Kambiums; im Kontakt mit Fasern und Steinzellen, oft sogar in den Steinzellen selbst (Fig. 15); im Palisaden- und Schwammgewebe der Blätter; in den Markstrahlen, im Mark und Rindenparenchym, was HABERLANDT¹⁾ zusammenfassend als Leitparenchyme bezeichnet; schliesslich in den Leitbündelscheiden.

Nach der Gewebe-Einteilung HABERLANDTS tritt somit das Monohydrat auf: in den Bildungsgeweben,
im mechanischen System,
im Assimilationsgewebe,
im Leitungs-System.

Trihydrat findet sich häufig in den kristallführenden Epidermen²⁾, in der Hypodermis von *Melocactus*²⁾, im Wassergewebe des *Tradescantia*-Blattes und in den Zwiebelschalen der Gattung *Allium*. Alle die aufgeführten Gewebe, einschliesslich der Epidermis, werden von HABERLANDT¹⁾ als Wassergewebe dem Speichersystem zugewiesen.³⁾ Die osmotischen Messungen lieferten für die erwähnten Gewebe durchwegs so niedere Werte, dass sie mit Fug und Recht als Wassergewebe angesprochen werden können.

Trihydrat bildet sich also in den Wassergeweben.

Die aufgestellte Zuweisung von Monohydrat und Trihydrat zu den verschiedenen physiologisch-anatomischen Systemen darf natürlich nicht als etwas Gesetzmässiges, sondern nur als allgemeine Richtlinie betrachtet werden; zahlreiche Kristallvorkommnisse werden von ihr abweichen. So findet sich bei *Begonia* Trihydrat im Mark und in der Rinde; wegen des geringen osmotischen Druckes dieser Gewebe liessen sie sich zwar in gewissem Sinne mit den Wassergeweben in Parallelen setzen. Ähnliche Beispiele liessen sich leicht vermehren.

b) Lokalisation.

In den verschiedenen Geweben können die Kristalle entweder über das ganze Gewebe zerstreut in jeder einzelnen Zelle auftreten, oder sie können in besonderen Kristallzellen lokalisiert werden.

Eine vollkommen ideale Verteilung der Kristalle, wie z. B. in der Zwiebelschale, findet zwar selten statt, indem immer einzelne oder eine grössere Anzahl von Zellen kristallfrei bleiben. Von diesen Anfängen der Lokalisation kommen alle Übergänge bis zur ausgeprägten

¹⁾ HABERLANDT, G. Physiologische Anatomie, 5. Aufl. 1918.

²⁾ SOLEREDER, H. Systematische Anatomie der Dicotyledonen. 1899. S. 909.

³⁾ WESTERMAYER, M. Jahrb. für wiss. Bot. 14. 43. (1883.)

Lokalisation in einzelnen ausgezeichneten Zellen vor. Um eine scharfe Trennung zwischen dem einen und anderen Extrem zu erhalten, soll von „fehlender Lokalisation“ gesprochen werden, wenn jede Zelle des Gewebes einen Kristall enthält, dagegen von „vollkommener Lokalisation“, wenn das Calciumoxalat in anatomisch besonders ausgezeichneten Zellen niedergelegt wird: Exkretbehälter (Kristallidioblasten, Raphidenzellen, Kristallfasern).

Das Trihydrat kann i. a. nicht lokalisiert werden; die Idioblasten führen fast ausschliesslich, die Kristallfasern immer Monohydrat, während das Trihydrat mit Vorliebe über die Gewebe zerstreut auftritt.

Natürlich kann auch das Monohydrat zerstreut vorkommen, doch verraten solche Vorkommnisse häufig eine gewisse Tendenz zur Lokalisation: Monohydrat-Kristalle und -Drusen treten selten in jeder Zelle eines Gewebes auf. (Eine Ausnahme von dieser Regel bilden die kleinen Monohydrat-Drusen im Halmknoten von *Triticum aestivum*, die aber aus Trihydrat-Kristallen entstanden sind, s. S. 40.)

Die Tatsache, dass sich das Trihydrat der Lokalisation gegenüber ablehnend verhält, deckt sich gut mit der Forderung, dass das Trihydrat vorzugsweise aus übersättigten Lösungen entstehen müsse (S. 31). Wird die Kristallisation, wie es bei der vollkommenen Lokalisation geschieht, durch irgend welche Kräfte in einem bestimmten Sinne geleitet, ist eine Übersättigung weniger zu erwarten, als wenn sich Calcium- und Oxalationen, regelmässig über das ganze Gewebe verteilt, ganz allmählich anhäufen.

Die vollkommene Lokalisation tritt namentlich in den höher spezialisierten Geweben auf (Assimilationsgewebe, Leitungs- und mechanisches System), während in den parenchymatischen, undifferenzierten Geweben die Kristalle gewöhnlich mehr oder weniger zerstreut vorkommen. —

Bringt man die Ausführungen unter *a* und *b* miteinander in Beziehung, so kann man zusammenfassend so sagen:

Das Monohydrat findet sich namentlich in Geweben mit intensiver aktiver Lebenstätigkeit (Bildungsgewebe, Assimilationsgewebe, Leitparenchym), ist hier störend und wird lokalisiert.

Das Trihydrat tritt in Geweben mit geringerer Lebenstätigkeit und passiven Funktionen auf (Wassergewebe, inklusive Hautgewebe); hier unterbleibt die Lokalisation.

Im ersten Falle dürfen hohe osmotische Werte und reichliche Produktion von Oxalationen erwartet werden, woraus sich die Monohydratbildung erklärt (s. S. 37).

Im zweiten Falle sind geringere osmotische Werte und überschüssige Calciumionen, die sich im aufgenommenen und gespeicherten Wasser vorfinden (S. 37), der Trihydratbildung und Erhaltung günstig; vielleicht üben auch die dünnflüssigen Schleime, die für das Wasser- gewebe charakteristisch sind (Rhoeo, Allium usw.) einen Einfluss aus, indem sie als Kolloide der Übersättigung an Calciumoxalat Vorschub leisten.

3. Einteilung der Calciumoxalat-Ablagerungen.

Die herrschende Einteilung der Calciumoxalat-Ablagerungen stammt aus der systematischen Anatomie (SOLEREDER l. c.) und fusst darauf, dass das Auftreten von Drusen, Raphiden, Styloiden usw. für gewisse systematische Einheiten charakteristisch ist. Sie beruht auf rein morphologischen Gesichtspunkten und ordnet die Morphologie sogar über den Chemismus dieser Salze. So sind z. B. Drusen von Monohydrat und Trihydrat in einer Gruppe zusammengestellt.

Der Chemismus der beiden Calciumoxalate ist für die Anatomie als morphologische Wissenschaft bis zu einem gewissen Grade unwesentlich, dagegen dürfen die beiden Phasen, wie aus den bisherigen Ausführungen erhellt, in der Physiologie durchaus nicht durcheinander gewürfelt werden. Es ist daher für unsere Betrachtung die anatomische Einteilung unzweckmässig und, wie schon früher vorgeschlagen wurde¹⁾, durchwegs die

Einteilung in Monohydrat und Trihydrat

durchzuführen. Dadurch fallen monokline Einzelkristalle und Drusen von Monohydrat unter einen Begriff und werden den tetragonalen Kristallen und Trihydrat-Drusen gegenübergestellt. Dieses Aufteilen der Drusen, die bisher von den Anatomen durchwegs als Einheit betrachtet wurden, in zwei Gruppen, mag etwas befremden. Doch muss betont werden, dass gerade durch die Missachtung der Verschiedenheit der beiden Phasen alle Versuche, die in der Pflanze so häufigen Drusen künstlich herzustellen, scheiterten. Wohl gelang es etwa einzelne Drusen zu erhalten, aber immer vermischt mit „octaédres et gros cristaux simples monocliniques“.²⁾ Solange die Bildungsbedingungen für die beiden Hydrate nicht bekannt waren und sie nicht getrennt hergestellt werden konnten, war natürlich das Unterfangen, spezielle Erscheinungsformen (Drusen usw.) der einen oder andern Phase künstlich für sich isoliert herzustellen, aussichtslos.

¹⁾ FREY, A. Cpt. rend. de la Soc. phys. et hist. nat. Genève 40. 9. (1923.)

²⁾ VESQUE, J. Cpt., rend. Ac. de Paris 78. 150. (1891.)

Nun, da die Bedingungen für das Auftreten von Monohydrat und Trihydrat bekannt sind, kann daran gedacht werden, die kleinen Varianten der Bildungsbedingungen zu untersuchen, welche die beiden Hydrate in dieser oder jener Tracht kristallisieren lassen. Dieses Spezialstudium erlaubte, die Frage der Drusenbildung zu lösen, doch konnte es bis jetzt noch nicht auf die Entstehung der Raphidenbündel oder des Kristallsandes ausgedehnt werden.

In der folgenden Beschreibung der verschiedenen Trachten der beiden Hydrate soll die Einteilung, wie sie sich in der Anatomie eingebürgert hat, als Unterklassifikation innerhalb der Hauptgruppen Monohydrat und Trihydrat beibehalten werden.

Monohydrat.

I. Kristalle individualisiert:

1. Einzelkristalle s. Tafel I.

2. Raphiden. Die Abtrennung der Raphiden von den Einzelkristallen ist dadurch gerechtfertigt, dass sie sich gewöhnlich zu Bündeln vereinigen, wobei aber die einzelnen, parallel gelagerten Kristalle ihre Individualität behaupten. Unregelmässig angeordnete Raphiden haben wir bei *Sanchezia* gefunden.

Die nadelige Entwicklung dieser Kristalle steht vielleicht mit dem Schleimgehalt, den die Raphidenzellen fast immer aufweisen, in irgend einem Zusammenhang.

3. Kristallsand. Die typischen „tetraederähnlichen“ Kriställchen des Kristallsandes der Solanaceae konnten, entgegen der Angabe von ARCANGELI¹⁾, weder kristallographisch noch optisch mit dem Monohydrat identifiziert werden. ARCANGELI beobachtete schiefe Auslöschung auf gewissen Flächen; dies berechtigt jedoch noch nicht zum Schlusse auf Monohydrat. Immerhin stimmt die Doppelbrechung des Kristallsandes eher mit dem Monohydrat überein. Der Kristallsand mag daher nur der Vollständigkeit halber erwähnt und vorläufig hieher gestellt werden.

II. Kristallaggregate:

4. Drusen. Fällt man Calciumoxalat aus $\frac{1}{100}$ normalen oder noch konzentrierteren Lösungen (s. S. 26), bestehen die Niederschläge aus lauter Drusen. Da bei diesen Konzentrationen keine Fällungsverzögerungen mehr auftreten, unterbleibt die Trihydratbildung mit steigender Konzentration immer mehr. In Fig. 13 ($\frac{1}{100}$ n-Lösungen) sind noch Ansätze zur Trihydratbildung zu erkennen (Trihydrat-Skelette).

Die erhaltenen Drusen sind zwar nicht vollständig identisch mit den Drusen in den Pflanzen, doch zeigen sie deutlich, wie bei rascher Kristallisation die einzelnen Individuen um irgend ein Zentrum, wo die Kristallisation eingesetzt hat, an-schiessen. Dies ist wohl auf das schlechte Kristallisationsvermögen des Monohydrates zurückzuführen.

Es können auch die von VESQUE²⁾ entdeckten Drusen mit einem färbaren „organischen“ Kern künstlich nachgeahmt werden: Nimmt man die Fällung in einer Suspension von Tierkohle vor, werden die Kohleteilchen als Kristallisationszentren benutzt und die Drusen wachsen um diese Zentren herum (Fig. 13). Ich möchte daher die „organischen Kerne“ gewisser Drusen einfach als passiven Ausgangs-

¹⁾ ARCANGELI, G. Nuov. giorn. Bot. Ital. 23. 489. (1891.)

²⁾ VESQUE, J. Ann. sc. nat. 19. 300. (1874.)

punkt bei der Kristallisation ansprechen, und ihnen nicht irgendwelche aktive Bedeutung bei der Oxalatbildung zuerkennen.

Es lässt sich folgern, dass das Monohydrat bei rascher Kristallisation dazu neigt, Drusen zu bilden, während bei langsamer, ruhiger Kristallisation (z. B. bei Mischung von $\frac{1}{1000}$ n-Lösungen) Einzelkristalle entstehen.

Mit den Versuchsergebnissen deckt sich schön der anatomische Befund. Treten Drusen und Einzelkristalle von Monohydrat nebeneinander auf, so finden sich

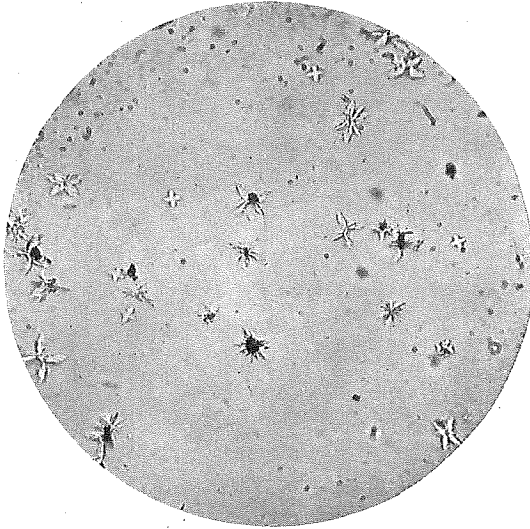


Fig. 13. Künstliche Monohydrat-Drusen durch Vermischen von $\frac{1}{100}$ n CaCl_2 - und $\frac{1}{1000}$ n $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösungen. LEITZ 7.

die Drusen in dünnwandigen Zellen, die Einzelkristalle in Zellen mit verdickten Membranen ¹⁾. Besonders schön lässt sich dies bei *Tilia* beobachten: Die Monohydrat-Kristalle sind im Stengelquerschnitt an der Grenze von Phloem und Markstrahl lokalisiert; in den verdickten Phloemzellen finden sich wohlausgebildete Kristalle, in den unverdickten Markstrahlzellen erfolgt die Ausscheidung in Form von Drusen. (Fig. 14.)

Es darf wohl angenommen werden, dass mit der Osmose auch die Kristallisation in den Zellen mit verdickten Wänden verlangsamt und ruhiger wird gegenüber der Ausscheidung in den dünnwandigen Zellen. Als weitere Stütze dieser Anschauung seien die Kristallvorkommnisse im Marke von *Fagus* erwähnt (S. 41).

Es können natürlich keine absoluten Werte der Dicke der Zellwände aufgestellt werden, bei denen die eine oder andere Tracht entsteht, doch kann gesagt werden, dass beim Monohydrat Drusen bei relativ rascherer Kristallisation entstehen als die Einzelkristalle.

Charakteristischerweise treten auch kontinuierliche Übergänge von Einzel-

¹⁾ MÖLLER, J. Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882. S. 433.

kristallen zu Drusen auf, wie sie z. B. in den Blättern von *Rhamnus croceus* Nutt.¹⁾ und in der Wurzel von *Urtica dioeca* L. (S. 41) zu finden sind. Diese Übergangsformen zeigen zugleich, dass eine scharfe Trennung von Drusen und Einzelkristallen, wie es bisher in der Anatomie geschah, unzweckmässig ist.

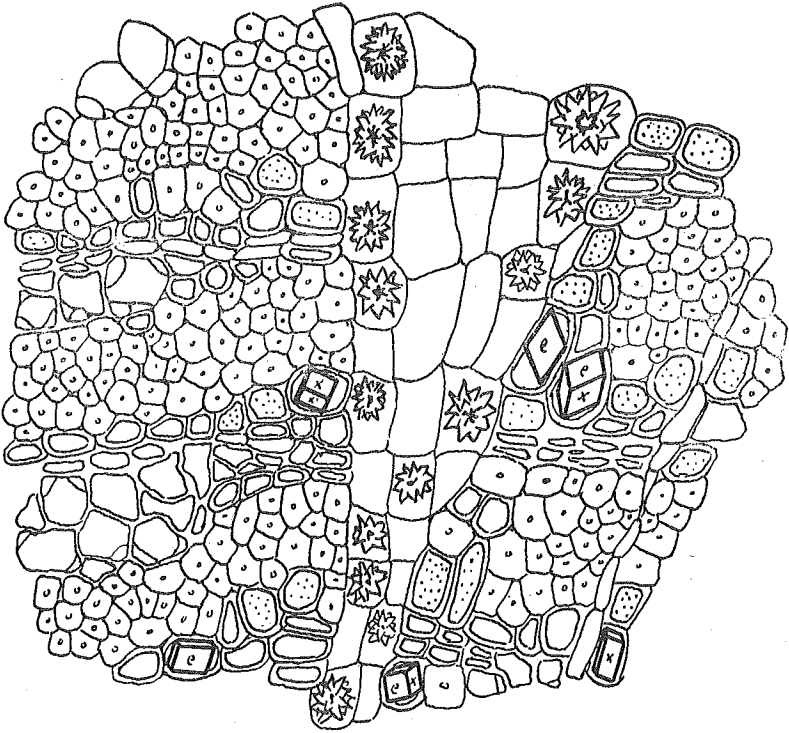


Fig. 14. *Tilia*: Markstrahl im Phloem.

Die Kristalle stellen sich fast ausschliesslich am Kontakt von Leitparenchym (primärer und sekundärer Markstrahl) und Phloem ein. Im dickwandigen Phloemparenchym Einzelkristalle, in den dünnwandigen Markstrahlzellen Drusen von Monohydrat.

5. Sphärokristalle. Häufig besitzen die Monohydrat-Drusen im Innern die Struktur eines Sphärokristalls. Unterbleibt die Ausbildung von Kristallflächen an der Peripherie solcher Kristallaggregate, hat man es mit echten Sphäriten zu tun, wie sie bei gewissen Kakteen vorkommen. Künstlich konnten solche Sphärite neben Trihydrat erhalten werden, wenn bei Diffusionsversuchen das Calciumsalz in grossem Überschuss verwendet wurde.

Trihydrat.

I. Kristalle individualisiert:

1. Einzelkristalle. In isodiametrischen Zellen kommt der bipyramidale Habitus der Trihydrat-Kristalle vor („Quadratpyramiden“), in gestreckten der prismatische. Es lässt sich auch hier wie beim Monohydrat eine Abhängigkeit des Kristallhabitus von der Zellform feststellen.

¹⁾ CHODAT, L. Thèse Genève 1924. S. 79.

II. Kristallaggregate:

2. Drusen. Obschon die ausgebildeten Trihydrat-Drusen, die sich optisch leicht von Monohydrat-Drusen unterscheiden lassen, oft einen auffallend ähnlichen Habitus wie diese besitzen, entstehen sie auf ganz andere Weise. Wegen des grösseren Kristallisationsvermögens des Trihydrates ist der Kampf um die Kristallisationszentren nicht so gross, dass sich die Individuen gleich von Anfang an aneinander setzen. Der Trihydrat-Kristall wächst vorerst als Einzelkristall bis zu einer gewissen Grösse heran. Geht die Kristallisation immer weiter, trotzdem er in einer oder zwei Dimensionen annähernd die Ausmasse der Kristallzelle erreicht hat, entstehen neue Individuen, die sich an das alte setzen und es umwachsen (Taf. II, 1b). Die Ähnlichkeit von Monohydrat- und Trihydrat-Drusen ist also eine zufällige, ihre Entstehung ist verschieden.

Es bestätigt sich somit auf der ganzen Linie, dass Monohydrat einerseits und Trihydrat andererseits auseinandergehalten werden müssen, und dass jedes der beiden in all seinen Erscheinungsformen als Einheit aufzufassen ist. Die Zweckmässigkeit dieser Einteilung für die Physiologie erhellt aus den verschiedenen Bildungsbedingungen für die beiden Hydrate. Aber auch für die Anatomie ist sie wertvoll, indem gezeigt wurde, dass die verschiedenen Gewebe vom einen oder andern der beiden Salze bevorzugt werden. Es darf daher gefordert werden, dass bei künftigen Untersuchungen über die Calciumoxalat-Exkrete überall die physikalisch-chemisch gebotene, prinzipielle Unterscheidung zwischen Monohydrat und Trihydrat durchgeführt werde.

D. Bedeutung der Calciumoxalat-Exkrete.

1. Herkunft der Calcium- und Oxalationen.

Bisher wurde die Gegenwart von Calcium- und Oxalationen im Zellsafte vorausgesetzt und die Kristallisation der Salze unabhängig von der Herkunft ihrer beiden Bestandteile behandelt. Um aber die physiologische Bedeutung der Calciumoxalat-Exkrete richtig beleuchten zu können, muss zu dieser Frage Stellung genommen werden.

Die Calciumionen steigen mit den lebenswichtigen Anionen (Nitrat, Sulfat, Phosphat) aus dem Boden in die Pflanze hinauf. Während aber die Anionen fortwährend zum Aufbau des Protoplasmas verwendet werden, ist der Bedarf an Calcium geringer. Da indessen das Calciumion häufig im Boden reichlicher zur Verfügung steht als andere Kationen, wird es stets im Gleichgewicht mit den elektrisch negativen Anionen aufgenommen. Nach STAHL¹⁾ werden beträchtliche Mengen $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ durch den Transpirationsstrom in die Pflanze hinaufgeführt.

Auf jeden Fall müssen sich Calciumionen in der Pflanze anhäufen.

¹⁾ STAHL, E. Flora 113. 1 (1920).

Über die Herkunft der Oxalationen ist man weniger im klaren. In der Literatur findet man eine ganze Menge von Theorien über die Entstehung der Oxalsäure in der Pflanze. Man kann sie zusammenfassend etwa folgenderweise klassifizieren:

Oxalsäure entsteht:

1. als Zwischenprodukt der CO_2 -Assimilation
(Reduktionsprodukt der CO_2)
 2. als Nebenprodukt der N-Assimilation
 3. als Nebenprodukt der Atmung
- } (Oxydationsprodukt
von Kohlehydraten)

Die Ansicht, dass die Oxalsäure ein Reduktionsprodukt als Zwischenstufe der CO_2 -Assimilation vorstelle ¹⁾, ist seit dem Aufkommen der wahrscheinlicheren Assimilationstheorie von BAYER und den Untersuchungen von WILLSTÄTTER fraglich geworden.

Es bleiben daher vor allem die zwei Hypothesen der Oxalatbildung anlässlich der Eiweißsynthese oder der Atmung zur Diskussion; sie sollen als „Eiweißhypothese“ und „Atmungshypothese“ bezeichnet werden.

Eiweißhypothese. ²⁾

Vor allem fällt auf, dass die Familien der *Pyrolaceae*, *Gentianaceae*, *Scrophulariaceae* (*Rhinantheae*), *Orobanchaceae* und *Lentibulariaceae*, alle mit heterotropher Eiweissernährung, kein Calciumoxalat ausscheiden. Es scheint also ein gewisser Zusammenhang mit der N-Assimilation vorhanden zu sein.

Für diese Anschauung spricht auch, dass tatsächlich in der Nähe von Eiweißbildungsstätten (Meristeme, Kambium) Oxalsäure und oxalsaurer Kalk auftreten; ferner finden sich oft in Proteinkörnern gut erkennbare Kriställchen von Calciumoxalat-Monohydrat.

Die Arbeiten, die die Oxalsäure mit der Eiweißsynthese in Zusammenhang bringen, vermögen die Entstehung von Calciumoxalat in Geweben, wo Eiweißbildung stattfindet, zu erklären, nicht aber, wo nachgewiesenermassen kein Eiweiß entsteht. Man könnte vorschützen, dass das Oxalation von den Bildungsstätten des Eiweisses fortgeschafft und irgendwo anders niedergelegt werde. Zu diesem Zwecke müsste aber das C_2O_4 -Ion beträchtliche Strecken innerhalb der Leitungsbahnen durchwandern, was durch das niedrige Löslichkeitsprodukt des Calciumoxalates ausgeschlossen wird (s. S. 60). Die Oxalat-Kristalle sind daher gleichsam Indikatoren, die aussagen, in welchen Geweben Oxalsäure gebildet wird.

¹⁾ BAUR, E. Genesis der Kohlehydrate, Naturwissenschaften 1. 474 (1913).

²⁾ PALLADIN, W. Ber. d. deut. bot. Ges. 5. 325 (1887).

SCHIMPER, A. Flora 73. 207 (1890).

MEYER, A. Ber. d. deut. bot. Ges. 36. 508 (1918).

Beziehungen zur Lignifikation.

Für die Meristeme und das Assimilationsgewebe muss irgend eine Beziehung der Oxalatbildung mit der Eiweißsynthese vorliegen, doch scheint mir ein solcher Zusammenhang bei der Ausbildung des mechanischen Gewebes nicht vorhanden zu sein. Wenn die Kristallvorkommnisse in diesem Gewebe genauer untersucht werden, so findet man die Kristalle in unmittelbarer Nähe der Fasern oder Steinzellen

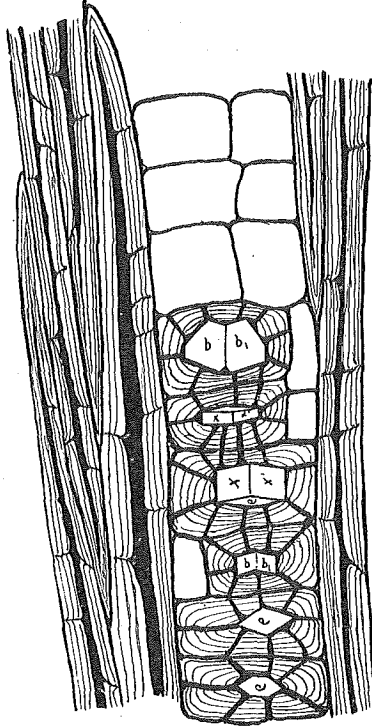


Fig. 15. *Paulownia tomentosa*.

Partie aus dem Phloem. In jeder Steinzelle ein Kristall (LEITZ 7).

(s. Tabelle 1). Überall im Xylem, im Phloem und in der sekundären Rinde stellen sich die Kristallzellen fast ausnahmslos im Kontakt mit den mechanischen Elementen ein. Im Holz und im Bast werden die Kristalle oft in faserartigen Zellen, die aber parenchymatisch bleiben, angehäuft (Kristallfasern ¹⁾).

Noch auffälliger treten die Beziehungen zwischen Lignifikation und Oxalatbildung bei gewissen Sklereiden zu Tage: Im Phloem von *Paulownia tomentosa* schliesst fast jede Steinzelle einen Kristall

¹⁾ VESQUE, J. Ann. sc. nat. 2. 112 (1878).

in sich! (Fig. 15). Ähnliches hat SOLEREDER bei den Sklereiden der *Loranthaceae* beobachtet.¹⁾

Ein weiterer Hinweis dafür, dass der Eiweisshypothese keine ausschliessliche Bedeutung zukommt, ist das Fehlen des Calciumoxalates in den Familien der *Cruciferae*, *Papaveraceae*, *Primulaceae*, *Campanulaceae* und *Valerianaceae*. Es darf wohl angenommen werden, dass diese Pflanzen ihr Eiweiss auf ähnliche Weise aufbauen, wie die oxalatführenden; man kann daher die Allgemeinheit der Eiweisshypothese nur aufrecht erhalten, wenn man den Vertretern dieser Familien eine besonders energische enzymatische Spaltung der Oxalationen zuschreibt²⁾, worüber indessen für diese Pflanzen noch keine Versuche vorliegen. Dagegen fällt auf, dass die erwähnten Familien keine baumartigen Gewächse besitzen, was wiederum vermuten lässt, die Oxalsäurebildung stehe vielleicht in irgend einer Beziehung zur intensiven Lignifikation.

Überblicken wir nochmals die Hauptbildungsstätten von Calciumoxalat (S. 43) und versuchen herauszuschälen, was allen gemeinsam zukommt, so finden wir, dass es weder die Bildung von Eiweiss, noch die Lignifikation ist. Aber eines lässt sich bestimmt aussagen: sowohl in den Meristemen und im Assimilationsgewebe, wie im Leitparenchym und auch bei der Ausbildung des mechanischen Gewebes weisen die Zellen eine grosse Aktivität auf, alle vier sind Stätten intensivsten Lebens. Da bei gesteigerter Lebenstätigkeit die Intensität der Atmung zunimmt, werden wir unwillkürlich zu jener Hypothese geführt, die annimmt, das Oxalation werde bei der unvollständigen Atmung gebildet.

Atmungshypothese.³⁾

Der Nachweis, dass bei der Atmung die Oxydation bei der Oxal- oder andern Karbonsäuren Halt macht, ist eigentlich nur für die Sukkulanten geleistet; für die andern Pflanzen bleibt dies eine Hypothese, allerdings eine sehr wahrscheinliche.

Als kräftige Stütze der Atmungshypothese darf wohl die Oxydationsgärung gewisser Pilze gelten, wo statt CO_2 Oxalsäure formiert wird; in vielen Fällen geschieht dies zwar nur bei reichlichem Überschuss von Zucker oder spärlicher Gegenwart von O_2 . (*Peziza sclerotiorum*⁴⁾, *Saccharomyces Hansenii*⁵⁾, *Botrytis cinerea*⁶⁾). Čzapek gibt

¹⁾ SOLEREDER, H. Systematische Anatomie der Dikotyledonen. 1899.

²⁾ STÄHELIN, M. Diss. Basel 1918.

³⁾ BENECKE-JOST, Pflanzenphysiologie I, S. 335. 4. Aufl. (1924).

⁴⁾ ČZAPEK, F. Biochemie der Pflanze 1921, S. 66.

⁵⁾ DE BARY, Bot. Zeitg. 44 (1886).

⁶⁾ LENDNER, A. Thèse Genève 1897, S. 44.

an, dass die auftretende Oxalsäuremenge proportional dem Zuckerverbrauch ist.

Vergleicht man die Eiweiss- und die Atmungshypothese miteinander, so entdeckt man einen gemeinsamen Zug: nach PALLADIN (S. 50, Anmerk. 2) wird Asparagin von Glukose reduziert; nach SCHIMPER wird Glukose von Salpetersäure oxydiert, und nach der Gleichung von A. MEYER werden beträchtliche Mengen von Sauerstoff frei, der sehr wohl imstande ist, Oxalsäure, die nach MEYER vor der Eiweißsynthese im Blatte vorhanden sein muss, für eine künftige N-Assimilation zu präformieren.

Es zeigt sich also, dass alle Varianten der Eiweisshypothese auf eine Oxydation von Kohlehydraten, speziell von Glukose hinauslaufen. Besonders wichtig erscheint mir, dass 1903 BENECKE¹⁾ und neuerdings MÜLLER²⁾ wieder nachweisen, dass bei Nitratnahrung kräftige Oxalatbildung in der Pflanze stattfindet, die bei Ammonnahrung ausbleibt. Es darf daher angenommen werden, dass im Zusammenhang mit der Reduktion der Nitrate³⁾ Oxalsäure gebildet wird; vorläufig dürfte es freilich noch aussichtslos sein, diesen Vorgang in einer Gleichung, die den chemischen Verlauf, wie er sich in der Pflanze abspielt, genau wiedergibt, fassen zu wollen.

Es drängt sich hier die Frage auf, warum denn bei der Reduktion der CO₂ der freiwerdende Sauerstoff nicht ähnliche Oxydationen bewirke. Dies scheint mit Rücksicht auf die zahlreichen Oxalatbildungen in den Assimilationsgeweben nicht ausgeschlossen. Doch muss betont werden, dass die CO₂-reduktion ein endothermer Prozess ist, während die Nitratreduktion exotherm verläuft, wobei die freiwerdende Energie sehr leicht kräftige Oxydationen begünstigen kann. Die „Nitratvariante“ der Eiweisshypothese hat also viel Bestechendes für sich.

Die Eiweiss- und die Atmungshypothese können dahin zusammengefasst werden, dass das Oxalation überall dort gebildet wird, wo energische Oxydationen stattfinden. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, dass Calciumoxalat namentlich in Geweben mit grosser Lebenstätigkeit, insbesondere zur Zeit ihrer maximalen Aktivität entsteht.

¹⁾ BENECKE, W. Bot. Zeitg. 5 (1903).

²⁾ MÜLLER, W. Beih. bot. Zbl. 39. 23 (1922).

³⁾ KLEIN hat nachgewiesen, dass bei der N-Assimilation die Nitrate tatsächlich reduziert werden, und zwar bis zu NH₃ bei Gegenwart von Zucker! Naturwissenschaften 13. 21 (1925).

2. Theorien über die Bedeutung des Calciumoxalates.

Seit die Annahme von AÉ¹⁾ und KRAUS²⁾, der oxalsaure Kalk stelle einen Reservestoff dar, widerlegt ist, wird das Calciumoxalat allgemein als Exkret angesprochen.

Die Meinungen gehen nur noch dahin auseinander, ob dieses Exkret die Entfernung der Calciumionen oder die Beseitigung der giftigen Oxalationen zum Zweck habe. Die erste Anschauung, die namentlich von STAHL³⁾ verfochten wird, soll als „Entkalkungstheorie“, die zweite, die von SCHIMPER⁴⁾ begründet wurde, als „Entgiftungstheorie“ bezeichnet werden.

a) Entkalkungstheorie. Die Oxalsäure und das Calciumoxalat werden zur Entfernung der überschüssigen Calciumionen gebildet.

AMAR⁵⁾ kultivierte in kalkfreien Nährlösungen Caryophyllaceen, die sonst in den Blättern grosse monokline Einzelkristalle enthalten, calciumoxalatfrei und glaubte damit bewiesen zu haben, dass die Oxalatausscheidung der Entfernung des Calciums diene: «Contre-argument à BÖHM, SCHIMPER et GROOM, la formation de l'oxalate de chaux a pour but l'élimination de la chaux, plutôt que celle de l'acide oxalique». Es fragt sich aber, ob nicht die Bildung der Oxalsäure gleichwohl statt hat; bei dem reichlichen Zusatz von Kalisalzen zur Nährlösung (0,4 gr $K_2 HPO_4$ und 0,25 gr KNO_3 auf 1000-gr $H_2 O$) ist es sehr wohl möglich, dass Oxalationen doch gebildet wurden, sich aber mit Kaliumionen ins Gleichgewicht setzten und in Lösung blieben. MÜLLER (1922 l. c.) kultivierte ebenfalls kristallfreie Pflanzen in kalkfreier Lösung.

STAHL (1920), der eifrigste Vertreter der Entkalkungstheorie, schildert drastisch, wie sämtliche Gewebe der Pflanze fortwährend mit aus dem Boden aufgenommenem Kalke überschwemmt werden, und wie die Pflanze mit allen Mitteln daraufhin arbeitet, diesen Kalk wieder herauszuschaffen. (Guttation, Wasserdrüsen, Zystolithen, namentlich auch Bildung von Calciumoxalat usw.)

b) Entgiftungstheorie. Das Calciumoxalat dient der Entfernung des giftigen Oxalations, das als notwendiges Stoffwechselprodukt entsteht.

Nach SCHIMPER (l. c.) bildet sich „als erstes sichtbares Produkt der Assimilation der Mineralsalze (Nitrate, Phosphate, Sulfate) in grünen

¹⁾ AÉ, A. Flora 52. 177. (1869.)

²⁾ KRAUS, G. Flora 83. 54. (1897.)

³⁾ STAHL, E. Flora 113. 1. (1920.)

⁴⁾ SCHIMPER, A. F. W. Flora 73. 207. (1890.)

⁵⁾ AMAR, M. Cptes rend. 136. 901 und 137. 1301. (1903.)

Zellen Kalioxalat“. Bei Kalkmangel bewirkt dieses Salz Vergiftungserscheinungen, braune Flecken der Stengel und Blätter. (Bei *Oxalis*, *Rumex*, *Rheum*, *Geranium acetosum*, *Mesembryanthemum crystallinum* und anderen scheint das Speichervermögen des giftigen sauren Kalisalzes ein sekundär erworbenes zu sein.) Das Oxalation muss also nach SCHIMPER seiner Giftigkeit wegen entfernt werden.

Diskussion der beiden Theorien.

Ich muss vorausschicken, dass mir die teleologische Grundlage der beiden zu diskutierenden Theorien, die Calciumoxalat-Exkrete dienen diesem oder jenem Zwecke, unhaltbar scheint; wenn ich hier trotzdem darauf eingehe, so geschieht es nur, um zu zeigen, dass es bei einseitiger Betonung dieser oder jener Zweckbestimmung unmöglich ist, die Erscheinungen in ihrer Gesamtheit zu erfassen.

Stützen der Entkalkungstheorie. Es steht fest, dass sich Calciumionen in der lebenden Pflanze anhäufen. Es ist leicht einzusehen, dass sie osmotisch oder durch Bindung lebenswichtiger Anionen schädlich sein können, ganz abgesehen von den spezifischen Kalkvergiftungserscheinungen, die sich geltend machen bei Wasserkulturen, welche der Pflanze überreichlich Calcium bieten, das mit den andern Kationen nicht im richtigen physiologischen Verhältnis steht.

Bietet man in einer Nährlösung reichlich organische oder unorganische Kalksalze, so wird die Kalkoxalat-Exkretion auffallend vermehrt (AMAR l. c., BENECKE l. c.), besonders bei grossen Gaben von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Vom Standpunkt der Entkalkungstheorie aus müsste die Kristallisation des Calciumoxalates immer in einer Lösung mit Ca-Ionen im Überschuss stattfinden, da die Oxalsäure zur Bindung dieser Ionen erst bei ihrer Anwesenheit gebildet würde. Dies trifft nach den Untersuchungen S. 42 durchaus nicht zu; oft konnte zwar ein Calciumüberschuss in den Kristallzellen nachgewiesen werden, in andern Fällen liessen sich aber keine überschüssigen Ca-Ionen oder sogar C_2O_4 -Ionen niederschlagen. Die Exkretzellen mit überreichlichem Calcium enthielten alle Trihydrat.

Nach dem, was über den Bildungs- und Haltbarkeitsbereich des Trihydrates gefunden wurde, muss sich in der Tat überall dort, wo reichlich Ca-Ionen vorhanden sind, Trihydrat einstellen, sofern die osmotische Konzentration des Zellsaftes einen gewissen Wert nicht übersteigt und Übersättigung nicht ausgeschlossen ist. Interessant sind in dieser Hinsicht die Versuche von STAHL, der die Leitungs-

bahnen von Blättern mit „Calciumsaccharat überschwemmte“; dabei entstand in diesen Blättern reichlich Adventivoxalat. Dieses neu-gebildete Oxalat besteht nun aber, wie aus den Abbildungen STAHLs zu ersehen ist, fast ausschliesslich aus Trihydrat.

Die Theorie, die den Calciumoxalat-Exkreten die ausschliessliche Bedeutung der Entfernung der Calciumionen zuschreibt, darf daher das Trihydrat für sich beanspruchen; es kann das Trihydrat als das Salz der Entkalkungstheorie bezeichnet werden.

Stützen der Entgiftungstheorie. Anders steht es mit dem Monohydrat, namentlich mit den Raphiden. Selbst bei minimaler Darbietung von Calcium fand MÜLLER (l. c.) normale Raphidenbildung direkt unter der Vegetationsspitze treibender Sprosse, unabhängig von verschiedenen N-Quellen. Auch bei der Niederlegung der Oxalationen in den intensiv lebenden Geweben (Meristeme, Assimilationsgewebe, Leitparenchym, Ausbildung des mechanischen Gewebes), kann an eine Ausschaltung von einer Giftwirkung gedacht werden, denn nach den bestehenden Hypothesen über die Entstehung der Oxalsäure, wird das Oxalation ganz unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Calciumionen gebildet. (Vgl. indessen die oben erwähnten Versuche, wo die Exkretion proportional der Ca-Nahrung erfolgte.)

Da bei einem Überschuss von Oxalationen und in Zellen mit hohen osmotischen Werten, die für die erwähnten Gewebe vorausgesetzt werden dürfen, Monohydrat bevorzugt wird, so könnte das Monohydrat in gewissem Sinne als das Salz der Entgiftungstheorie gelten.

Der Zuweisung von Trihydrat und Monohydrat an die beiden herrschenden Exkretionstheorien kann zwar keine allgemeine Gültigkeit zukommen, da, wie nachgewiesen werden soll, jede der beiden Theorien, wenn man sie für sich allein betrachtet, unzureichend ist. Dessen ungeachtet wurde darauf aufmerksam gemacht, dass das Trihydrat eher für die Entkalkungs-, das Monohydrat eher für die Entgiftungstheorie passt, um zu zeigen, dass die Unterscheidung zwischen den beiden Phasen auch für die Anschauungen, die über die Calciumoxalat-Exkretion bestehen, von Wert ist.

Exkretbehälter. Die oben angedeutete Bewertung der beiden Hydrate kann nur gelten, solange die Kristallisation in jeder einzelnen Zelle von Geweben erfolgt, von denen sich physiologisch beurteilen lässt, ob es sich eher um die Entfernung von Oxalat- oder Calciumionen handelt.

Sobald aber besondere Exkretbehälter (Idioblasten, Kristallfasern)

auffreten, wo anzunehmen ist, dass eines oder beide Ionen des Calciumoxalates vor der Kristallisation wandern müssen, lassen sich die eingeschlagenen Gedankengänge über die Elimination von Oxalationen durch Calcium oder umgekehrt, nicht mehr anwenden, da nun die Zellen, wo die Oxalsäure entsteht nicht mehr genau bekannt sind.

Wir sind so an dem Punkte angelangt, der es keiner der beiden Theorien erlaubt, die andere zu schlagen und allein das Feld zu behaupten. Beide, sowohl die Entkalkungs-, wie die Entgiftungstheorie sind so gut begründet, und jede beruht auf so vielen Beobachtungstatsachen, dass es schlechterdings unmöglich ist, eine der beiden als alleingültig anzuerkennen. Besonders in den Fällen, wo zur Entlastung der Gewebe eigene Exkretbehälter geschaffen werden, wird es wohl keiner der beiden Theorien gelingen, diese Kristallvorkommnisse beweiskräftig für sich allein zu beanspruchen.

c. Calciumoxalat als Osmoregulator.

Eine andere Richtung schreibt dem Calciumoxalat eine gewisse Rolle bei der Regulierung des osmotischen Wertes in der Zelle zu. CHODAT¹⁾ führt aus, wie durch Oxydation von Glukose zu Oxalsäure²⁾ der osmotische Wert der Zelle gesteigert und durch Bildung des unlöslichen Calciumoxalates beliebig wieder vermindert oder ganz zum Verschwinden gebracht werden kann. Brachte RYSELBERGHE kristallführende Zellen von *Rhoeo* (Trihydrat) in hypertonsche Lösungen, konnte er Auflösung von Calciumoxalat (Anatonose), in hypotonischen Lösungen dagegen Ausfällung von CaC_2O_4 beobachten (Katatonose)³⁾. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch die Beobachtungen im Halmknoten von *Triticum* (S. 40) auf diese Weise zu deuten sind und dass speziell dem metastabilen, etwas löslicheren Trihydrat in dieser Richtung eine gewisse Bedeutung zukommt.

3. Physikalisch-chemische Beleuchtung der Calciumoxalat-Ausscheidungen.

Wir wollen nun versuchen, die Calciumoxalatbildung einfach als physikalisch-chemischen Vorgang zu verstehen, ohne irgend etwas Zweckmässiges dahinter zu suchen.

¹⁾ CHODAT, R. Principes de Botanique Genève 1921.

²⁾ Bei so geleiteten Atmungsvorgängen kann der Atmungskoeffizient nicht mehr = 1 sein. Wird er dennoch als 1 gefunden, so schliesst dies die erwähnten Vorgänge nicht aus, da andere Sauerstoffquellen wie die Nitratreduktion dafür verantwortlich gemacht werden können (s. S. 53).

³⁾ v. RYSELBERGHE, F. l. c.

Vor allem muss erneut betont werden, dass die Calcium- und die Oxalationen unabhängig voneinander in der Pflanze auftreten. Die Calciumionen steigen in den Leitungsbahnen aus dem Boden herauf und die Oxalationen entstehen in den Geweben mit intensiver Lebenstätigkeit. Überall dort nun, wo die Calciumionen des Nährsalzstromes oder Transpirationswassers Oxalationen begegnen, ist die Möglichkeit vorhanden, dass sich Calciumoxalat niederschlägt, sobald das

Löslichkeitsprodukt $[Ca] \cdot [C_2O_4] = 1,8 \cdot 10^{-9}$ überschritten wird (S. 16). Dieses Löslichkeitsprodukt ist so klein

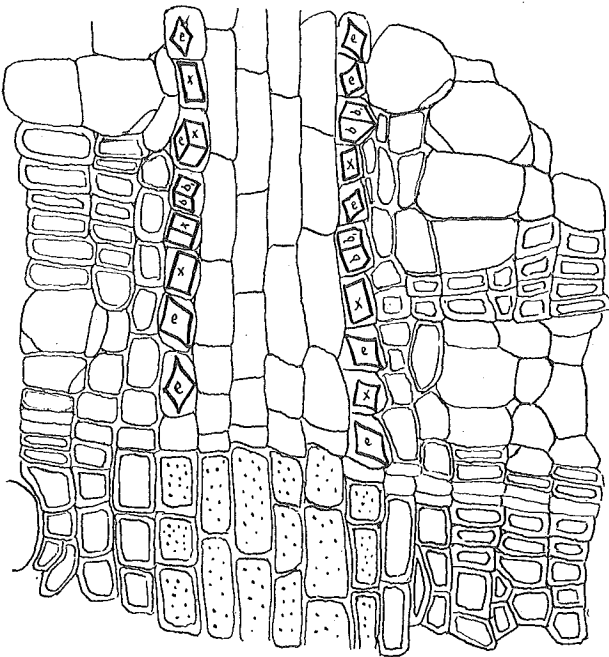


Fig. 16. *Vitis vinifera*: Markstrahl; die angrenzenden Phloemzellen enthalten alle einen Monohydrat-Kristall (LEITZ 7).

(es handelt sich ja um ein praktisch unlösliches Salz), dass überall dort, wo sich Calcium- oder Oxalationen in der Pflanze analytisch nachweisen lassen, die Bildung von Calciumoxalat ermöglicht wird, sobald das andere Ion in einer Mol-Konzentration, die mit derjenigen des ersten Ions multipliziert $1,8 \cdot 10^{-9}$ erreicht, herbeidiffundiert.

Fragen wir uns, wo am ehesten ein solcher Zusammenprall zu erwarten ist, so lautet die Antwort: längs der Wasserleitungsbahnen,

insbesondere dort, wo die Leitungsbahnen in Kontakt treten mit den Geweben, die Oxalationen produzieren.

Es kann nun festgestellt werden, dass tatsächlich längs der Gefässbündel reichlich Calciumoxalat auftritt, namentlich in den Gefässbündelscheiden, die die Leitungsbahnen von den umgebenden Geweben abgrenzen. Bekannt sind bei *Strychnos nux vomica* die Gefässbündel, die im Blatte wie mit Kristallen „bepflastert“ sind (*nervuli scabropunctulati*).

Aufs Glänzendste bestätigt sich diese Betrachtungsweise auch beim Studium des Holzes. Sehr häufig kann man beobachten, dass sich im Phloem an der Grenze der Markstrahlen, durch die Bast und Rinde mit Wasser und Nährsalzen versehen werden, Kristalle ausfallen. Bei *Vitis vinifera* sind die Markstrahlen im Phloem beidseitig lückenlos mit Monohydrat-Kristallen tapeziert (Fig. 16) und bei *Hedera helix* sind die schmalen Markstrahlen ganz mit Monohydrat-Drusen, die oft guirlandenähnlich die Phloembündel auf der Rindenseite umgeben, angefüllt (Vgl. auch *Tilia* Fig. 14).

Lokalisation.

Die Bevorzugung der Gewebegrenzen für Kristallablagerungen findet ihren Ausdruck weiterhin in der Lokalisation der Exkretzellen; bei *Rumex obtusifolius* L. befinden sich die Kristallidioblasten im Blatte an der Grenze zwischen Schwammparenchym und Palisadenzellen, bei *Rhamnus lyciodes* L. zwischen den Palisadenzellen dicht unter der Epidermis, usw.

Wenn an der Grenze von zwei Geweben, von denen das eine Calciumionen, das andere Oxalationen führt, eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes stattfindet, so stellt sich ein Konzentrationsgefälle für beide Ionen gegen diesen Kristallisationsherd ein, worauf immerfort neue Calcium- und Oxalationen zu den heranwachsenden Kristallen oder Drusen diffundieren und sich dem Kristallgebäude einfügen.

Man erhält so auch einen Hinweis für das Verständnis der beginnenden Lokalisation innerhalb parenchymatischer Gewebe mit zerstreuten, anatomisch noch nicht differenzierten Kristallzellen. In Rinde und Mark, wo solche Vorkommnisse besonders häufig sind, grenzen kristallführende Zellen gewöhnlich nicht aneinander, sondern sie sind von einer grösseren oder kleineren Zone kristallfreier Zellen umgeben; diese Zone gibt ein Mass für den Bereich, in dem das Konzentrationsgefälle vermochte, die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes zu verhindern.

Ich bin mir wohl bewusst, dass die hier geäußerte Ansicht über die Lokalisation der Calciumoxalat-Exkrete nur eine erste grobe Annäherung an die wirklichen Verhältnisse vorstellt, indem die ganze komplexe Frage der Permeabilität von Zellmembran und Plasmahäutchen für die beiden Ionen Ca^{++} und $[\text{C}_2\text{O}_4]^{--}$ vorläufig unberücksichtigt geblieben ist; sie müsste Aufschluss geben über die auffallende spezifische Lokalisation der beiden Ionen in Zellen dicht nebeneinander, wie z. B. bei *Begonia* (s. S. 38). Ferner ist es zur Zeit noch nicht möglich, alle die Korrelationserscheinungen zu übersehen, die diese Zellen zu anatomisch ausgezeichneten Elementen (Kristall-Idioblasten) oder gar Gewebepartien (gekammerte Kristallfasern) heranwachsen lassen. Es dürfte schwer fallen, vielleicht auch unmöglich sein, das Spiel all der massgebenden Faktoren restlos zu entwirren.

Kann das Calciumoxalat wandern?

Während für die Ionen Ca^{++} und $[\text{C}_2\text{O}_4]^{--}$ ein Konzentrationsgefälle gegen die Kristallzelle besteht, ist ein solches für gelöstes CaC_2O_4 nicht vorhanden. Das Massenwirkungsgesetz liefert die Gleichung:

$$k \cdot [\text{CaC}_2\text{O}_4] = [\text{Ca}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4] = L$$

wo $[\text{CaC}_2\text{O}_4]$ die Sättigungskonzentration undissoziierter Calciumoxalat-Moleküle bedeutet. Nun ist aber die Sättigungskonzentration $[\text{CaC}_2\text{O}_4]$ für eine bestimmte Temperatur eine Konstante, woraus sich ja die Konstanz des Löslichkeitsproduktes L herleitet. $[\text{CaC}_2\text{O}_4]$ ist also bei gegebener Temperatur die grösstmögliche Konzentration an gelöstem Calciumoxalat. Da diese maximale Konzentration in den Kristallzellen herrschen muss, damit überhaupt Kristallisation eintritt, ist ein Konzentrationsgefälle für CaC_2O_4 -Moleküle gegen den Kristallisationsherd ausgeschlossen. Es ist also unmöglich, dass gelöstes Calciumoxalat in die Exkretionszellen diffundiere und dort dann kristallisiere. Man kann daher nicht vom Wandern des Calciumoxalates, sondern nur von einer Wanderung der Ca- und C_2O_4 -Ionen sprechen.

Ein gemeinsames Wandern von Calcium- und Oxalationen über grössere Strecken scheint mir unmöglich. Stellt man sich eine solche Wanderung durch ganze Gewebe oder in den Leitungsbahnen vor, so müssen die beiden Ionen früher oder später neuen Calciumionen, die aus dem Boden aufsteigen, begegnen, $[\text{Ca}]$ würde zunehmen, das Löslichkeitsprodukt würde überschritten, Calciumoxalat müsste ausfallen. Die Wanderung der Oxalationen ist daher beschränkt und macht gewöhnlich an der Gewebegrenze, oft schon vorher, halt. Dies ist wohl der Grund, warum fast jedes Gewebe seine besondern Kri-

stallzellen besitzt und warum das Calciumoxalat nirgends aus der Pflanze heraus geschafft wird wie etwa das Karbonat. Die Anreicherung von Oxalatablagerungen im Herbstlaub vor dem Laubfall könnte zwar in diesem Sinne gedeutet werden, doch zeigt gerade die Tatsache, dass dabei die in den Achsenorganen niedergelegten Exkrete nicht in die Blätter hinausgeschafft werden können, wie machtlos die Pflanze dem Kristallisationsprozesse des Calciumoxalates gegenübersteht.

Jede Pflanze, ja sogar jedes Gewebe muss sich also mit seinem Calciumoxalat abfinden. Wenn einmal beide Ionen reichlich genug vorhanden sind, so scheint keine Möglichkeit vorhanden zu sein, das Ausfallen dieses „kristallisationsstüchtigen“ Salzes zu verhindern. Ein toter, kristalliner Zelleinschluss vermindert natürlich die Leistungsfähigkeit und Lebenstüchtigkeit einer Zelle. Wie funktionsfähig ein Gewebe mit so reichlicher Kristallausscheidung wie z. B. bei *Sanchezia* (Fig. 12) ist, lässt sich leicht ermessen. Da setzt nun die Lokalisation ein. Sie setzt voraus, dass die beiden Ionen wenigstens innerhalb der einzelnen Gewebe wandern können, ohne sich gegenseitig elektrisch zu entladen und auszufallen. Wie schon erwähnt, ist die Haupttriebkraft dieser Wanderung das Konzentrationsgefälle der beiden Ionenarten gegen die Kristallzellen.

Abhängigkeit der Calciumoxalat-Exkretion von der Calciumaufnahme.

Die wichtigste Stütze der Entkalkungstheorie ist die Beobachtungstatsache (AMAR, BENECKE, MÜLLER, l. c.), dass gewisse Pflanzen, proportional der Calciumkost, Calciumoxalat ausscheiden, selbst wenn Calciumsalze verwendet werden, deren Anionen in keiner Beziehung zur *N*-Assimilation stehen. Es soll nun versucht werden, dies physikalisch-chemisch zu erklären.

Es ist möglich, dass bei irgend einem physiologischen Prozess (*N*-Assimilation, unvollständige Atmung, Lignifikation oder anderswie) als Nebenprodukt geringe Mengen Oxalsäure bis zu einem Gleichgewicht, das nicht überschritten wird, gebildet werden; oder es kann durch ein Oxalationenspaltendes Ferment¹⁾ das Anwachsen der entstehenden Oxalsäure über eine bestimmte Grenzkonzentration hinaus verhindert werden. Solche Gleichgewichte sind für physiologische Vorgänge durchaus charakteristisch. Wenn nun diese noch so kleine Menge von Oxalationen beständig durch Calciumionen weggefangen wird, kann sich die Oxalsäure immer wieder bis zu diesem Gleich-

¹⁾ STÄHELIN M., l. c.

gewichte regenerieren, wodurch die Oxalatexkretion proportional der Calciumaufnahme erfolgen muss.

Diese Ansicht wird am besten durch die Erfahrungen bei Pilzkulturen gestützt¹⁾. Züchtet man *Botrytis cinerea* in Lösungen, die kalkfrei sind, produziert dieser Pilz nachweisbar Oxalsäure bis zu einer gewissen Konzentration²⁾. Kultiviert man ihn auf Nährboden, die Calciumionen enthalten, wird die gebildete Oxalsäure fortwährend niedergeschlagen, so dass sich im Schleime längs der Hyphen grosse Mengen Calciumoxalat-Trihydrat anhäufen. Oxalsäure wird aber fortwährend nachgeliefert, denn die Hyphen reagieren stets saurer als das Nährsubstrat.

Für die Phanerogamen-Familien mit fehlender Calciumoxalat-Ausscheidung muss man auf Grund dieser Hypothese der Oxalsäurebildung bis zu einem Gleichgewicht voraussetzen, dass keine Oxalationen gebildet werden, oder mit STÄHELIN annehmen, dass ein besonders starkes Vermögen vorhanden ist, das Oxalation abzubauen. Für parasitäre Formen ohne eigenes Wurzelwerk mag die stark reduzierte Aufnahme von Calciumionen massgebend sein.

Feststellung.

Calciumoxalat bildet sich in der Pflanze, unbekümmert um die Gegenwart lebenden Protoplasmas und ganz unabhängig von allen Theorien über seine Entstehung und Bedeutung, überall dort, wo Calcium- und Oxalationen zusammenstossen und das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Bei Thallophyten erfolgt die Kristallisation oft ausserhalb der Zellen, bei den Kormophyten muss das Reaktionsprodukt in die allseitig zelumgebenen Zellen aufgenommen werden. In den Proteinkörnern und sogar in Zellkernen, wo doch gewiss eine kristalline Ausscheidung deplaciert erscheint, zeigt sich am deutlichsten, mit welcher Unerbittlichkeit dieses unlösliche Salz überall entsteht, wo es seine Kristallisationsbedingungen findet.

Die einseitige Betrachtung dieses Salzes als Exkret mit dieser oder jener Bedeutung scheint mir daher unhaltbar. Es ist vielmehr zu werten: als das Reaktionsprodukt zweier Ionen, die sich im Laufe des Stoffwechsels begegnen.³⁾

¹⁾ BENECKE-Jost, l. c.; ²⁾ LENDNER A., l. c.

³⁾ Es wird so auch klar, warum bei natürlichem oder künstlich provoziertem Calciummangel, durch Unterschreitung des Ionenproduktes $[Ca] \cdot [C_2O_4]$ dieses Salz z. T. wieder in den Stoffwechsel einbezogen wird.

Schlussbetrachtung.

Die Pflanze steht vor einem lebensfeindlichen Prozess, der Kristallisation des Calciumoxalates. Diesen Eingriff in ihr Leben kann sie zwar nicht hindern, doch sie steht ihm nicht so völlig hilflos gegenüber. Die Kristalle werden in gewissen Zellen oder Zellverbänden lokalisiert und angehäuft. Diese gehen gewöhnlich zugrunde, wenn die Kristalle eine gewisse Grösse überschreiten. Dafür bleiben die übrigen Gewebe von einem leblosen, kristallisierten Inhaltskörper befreit. Die Lokalisation kann bis zu einem hohen Grade physikalisch-chemisch gefasst und verstanden werden; doch weist sie oft eine so überraschende Zielstrebigkeit auf, dass die gegebene physikalisch-chemische Erklärung allein noch nicht völlig auszureichen scheint.

Die Kristallisation des Calciumoxalates erfolgt naturnotwendig ohne Zutun der Pflanze. Sie darf nicht so angesehen werden, als sei sie unbedingt zur Erhaltung des pflanzlichen Lebens notwendig. Im Gegenteil trotz fortwährender Kristallisation in ihren Geweben (bei *Pilocerus senilis* kann bis 90 % der Trockensubstanz aus Calciumoxalat bestehen! CZAPEK l. c.), weiss sich die Pflanze dank dem Lokalisationsvermögen am Leben zu erhalten.

Es scheint daher auf den ersten Blick fraglich, ob wir unter diesen Umständen das Calciumoxalat als ein echtes Exkret im Sinne der Entfernung schädlicher Stoffwechselprodukte ansprechen dürfen, denn zur Zeit der ersten Oxalatbildung ist keines der beiden Ionen in schädlicher Konzentration vorhanden. Erst sekundär werden durch das fortwährende Entfernen von Calcium- und Oxalationen osmotische und toxische Nebenwirkungen, die eine Anhäufung dieser Ionen mit sich brächte, aufgehoben.

So erhalten die Oxalat-Kristalle, die primär ein Reaktionsprodukt zweier in der Pflanze vorhandener Ionen vorstellen, in zweiter Linie eine wichtige physiologische Bedeutung; die, namentlich wenn die Kristalle lokalisiert und akkumuliert werden, ihre Bezeichnung als Exkrete völlig rechtfertigt. Es muss auch betont werden, dass bei den höheren Pflanzen die ursprüngliche Bedeutung von der sekundären physiologischen oft völlig verdeckt worden ist, indem bei vielen Pflanzen durch Unterdrückung der Oxalatexkretion ihr Leben gefährdet wird, da sich schwere Stoffwechselstörungen einstellen. In dritter Linie mag dem Calciumoxalat dann in manchen Fällen auch noch eine ökologische Bedeutung zukommen¹⁾.

¹⁾ STAHL, E. Sitz. Ber. f. Naturwiss. und Medizin Jena 1886.

HABERLANDT, G. l. c.

Für das Reaktionsprodukt zweier Ionen ist die Gegenwart beider Ionen gleich wichtig, es lässt sich nicht entscheiden, ob dieses oder jenes Ion die Kristallisation provoziert. Folglich ist es auch müssig zu fragen, ob die Calcium- oder die Oxalationen Schuld an der Oxalationsexkretion seien.

Wenn trotzdem die Frage nach der physiologischen Bedeutung des Calciumoxalates in den Vordergrund gestellt werden sollte, eine Frage, die vom rein physikalisch-chemischen Standpunkt eigentlich unterbleiben müsste, so könnte man sagen:

Das Calciumoxalat dient in seiner Gesamtheit sowohl der Entfernung von Calciumionen, als auch der Bindung der Oxalationen. Im ersten Falle wird in gewissem Sinne das Trihydrat, im zweiten das Monohydrat bevorzugt. Exkretbehälter, die gewöhnlich Monohydrat führen, vereinigen die beiden Aufgaben in sich. Drittens mag das schwerlösliche Salz in vielen Fällen bei der Regulierung der osmotischen Verhältnisse eine Rolle spielen (S. 57).

Schon diese dreifache physiologische Bedeutung des Calciumoxalates in der Pflanze zeigt uns deutlich, dass es nicht zu einem bestimmten Zwecke entsteht, sondern, als Reaktionsprodukt zweier Ionen einmal vorhanden, erst sekundär in den Dienst der Exkretion und Osmoregulation gestellt wird.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die beiden Hydratstufen des Calciumoxalates müssen künftig schärfer auseinandergehalten werden, die morphologische Einteilung der Calciumoxalat-Exkrete ist der chemisch-kristallographischen in Monohydrat und Trihydrat unterzuordnen; die beiden Salze können leicht auf kristallographischem und optischem Wege unterschieden werden.

2. Auf Grund der Phasenlehre können in der Pflanze nicht beide Hydrate stabil auftreten. Das Trihydrat ist metastabil; es besitzt, wie durch das Experiment und die Entdeckung von Umwandlungerscheinungen in der Pflanze gezeigt wurde, die Tendenz, in Monohydrat überzugehen. Es bildet sich metastabil in an CaC_2O_4 übersättigten, osmotisch aber verdünnten Lösungen; seine Haltbarkeit wird durch die Gegenwart von Ca-Ionen und in Pseudolösungen erhöht.

3. Jedes der beiden Hydrate ist für bestimmte anatomisch-physiologische Einheiten charakteristisch; auch kann jedes von ihnen in gewissem Sinne einer der beiden herrschenden Exkretionstheorien über die Calciumoxalatausscheidungen zugewiesen werden.

4. Die Calciumoxalatbildung in der Pflanze kann physikalisch-chemisch weitgehend gefasst und erklärt werden (Löslichkeitsprodukt, Konzentrationsgefälle). Erst sekundär erlangen diese Kristalle eine exkretorische Bedeutung.

Institute für Pflanzenphysiologie und für Mineralogie
der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Problemstellung	1
I. Untersuchung des Systems Calciumoxalat-Wasser	
A. Beschreibung des Systems	2
1. Phasen und Komponenten	2
2. Eigenschaften der vier Phasen unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in der Pflanze	3
a) Monohydrat	4
b) Trihydrat	9
Vergleich Monohydrat-Trihydrat	14
c) Lösung	14
d) Gasphase	16
3. Anwendung der Phasenlehre	16
B. Aufsuchen der Bildungs- und Existenzbedingungen der beiden Hydrate	18
1. Theoretische Grundlagen der Untersuchung	18
2. Stabilitätsfelder der beiden Hydrate	19
3. Bildungsbereich des Trihydrates	25
Stufenregel von OSTWALD	28
4. Haltbarkeit des Trihydrates	31
5. Zusammenstellung der Resultate	35
II. Physiologie der beiden Calciumoxalate	
C. Monohydrat und Trihydrat in der Pflanze	36
1. Osmotische Messungen und Nachweis überschüssiger Ionen	37
2. Anatomische Befunde	42
a) Histologische Verteilung der beiden Hydrate	42
b) Lokalisation des Calciumoxalates	43
3. Einteilung der Calciumoxalat-Ablagerungen	45
D. Bedeutung der Calciumoxalat-Exkrete	49
1. Herkunft der Calcium- und Oxalationen	49
Eiweißshypothese	50
Beziehungen zur Lignifikation	51
Atmungshypothese	52
2. Theorien über die Bedeutung des Calciumoxalates	54
a) Entkalkungstheorie	54
b) Entgiftungstheorie	54
c) Calciumoxalat als Osmoregulator	57
3. Physikalisch-chemische Beleuchtung der Calciumoxalat-Ausscheidung	57
Schlussbetrachtung	63
Zusammenfassung der Resultate	64