

Über die Form der Kaliumverbindungen in lebenden Pflanzengeweben.

Von

S. Kostytschew und P. Eliasberg.

(Aus dem pflanzenphysiologischen Laboratorium der Universität St. Petersburg.)
(Der Redaktion zugegangen am 18. September 1920.)

Die physiologische Chemie der einzelnen Mineralstoffe ist heutzutage zwar noch gar nicht ausgebildet, doch zeigen die Untersuchungen von J. Loeb, Osterhout und anderen Forschern¹⁾, daß eine befriedigende Erkenntnis wichtigster vitaler Vorgänge ohne eine eingehende Erforschung der Funktion von einzelnen Mineralstoffen kaum möglich sein soll. Immer mehr tritt die hervorragende physiologische Bedeutung der unentbehrlichen Mineralstoffe in den Vordergrund, indes die Ansichten über die Rolle der Eiweißstoffe als aktiver Lebensfaktoren nicht einstimmig geworden sind. Schon längst hat sich H. Köppe²⁾ dahin ausgedrückt, daß Eiweißstoffe im Organismus als Rohmaterial, Mineralsalze aber als Maschinen fungieren, denn: . . . „es scheint, daß die Eiweißstoffe mit Hilfe der Salze verarbeitet werden, denn ohne gleichzeitige

¹⁾ J. Loeb, Amer. Journ. of Physiol. Bd. 3, S. 383 (1900); Journ. of biol. Chem. Bd. 1, S. 427 (1906); Arch. f. ges. Physiol. Bd. 55, S. 525 (1894); Untersuch. üb. künstliche Parthenogenese (1906); Oppenheimers Handb. d. Biochem. 2. Hälfte, S. 1; Vorles. üb. Dynamik d. Lebenserschein. (1906); H. Micheels, Comptes rendus Bd. 143, S. 168; Ch. Stockard, Arch. f. Entw.-Mech. Bd. 23, S. 249 (1907); Osterhout, Univ. of Calif. Public. Botany Bd. 2, S. 231 und 235 (1906); Bd. 4, S. 317 (1908); Botan. Gazette Bd. 42, S. 127 (1906); Bd. 44, S. 259 (1907); Bd. 45, S. 117 (1908); Bd. 47, S. 48 (1909); Jahrb. f. wissensch. Botanik Bd. 46, S. 121 (1908); Kanda, Journ. of the Coll. of Science, Tokyo, Bd. 19, S. 1 (1908); Benecke, Ber. d. botan. Gesellsch. Bd. 25, S. 322 (1907), u. a.

²⁾ H. Köppe, Die Bedeutung der Salze als Nahrungsmittel (1896).

Salzzufuhr und nach Erschöpfung des Salzvorrats im Organismus findet keine Assimilation der Eiweißstoffe mehr statt“.

Diese Behauptung ist gegenwärtig durchaus nicht als zu kühn anzusehen.

Leider sind unsere Kenntnisse über das Verhalten der Mineralstoffe im lebenden Pflanzenkörper äußerst spärlich und lückenhaft. Nur in betreff von Schwefel und Phosphor wissen wir bestimmt, daß sie einen wichtigen Bestandteil von Eiweißstoffen und Lipoiden ausmachen; was aber die für Pflanzen notwendigen Metalle anbelangt, so ist ihre physiologische Rolle gar nicht aufgeklärt, und meistens sind wir selbst nicht imstande zu ermitteln, in welchen Verbindungen dieselben im Pflanzenkörper auftreten. Am wenigsten durchsichtig ist die Rolle des Kaliums, obgleich die absolute Notwendigkeit von diesem Mineralstoff sowohl für niedere als für höhere Pflanzen außer Zweifel gestellt ist.

Czapek¹⁾ hat in seinem Handbuche der Pflanzenchemie durch ausführliche Besprechung einer großen Anzahl von Aschenanalysen klargelegt, daß der Kaligehalt in allen lebensfähigen Pflanzenteilen, namentlich in Laubblättern, Reservestoffbehältern, Früchten, Rinde und Pollen oft mehr als 50% der Gesamtasche ausmacht, und selten werden Werte von weniger als 25% in der Reinasche gefunden. In denjenigen Fällen, wo der Kaligehalt in Blättern ein scheinbar geringerer ist, erweist sich die Zusammensetzung der Asche immer als eine spezifische, indem entweder Kieselsäure oder andere Stoffe, wie z. B. Kalk und Chlornatrium, in großer Menge aufgespeichert werden. Auch in Pilzhyphen beträgt der Kaligehalt 25—60% der Gesamtasche. Diese Ergebnisse beweisen, daß Kalium namentlich in plasmareichen lebenskräftigen Organen eine wichtige Rolle spielt.

Um so beachtenswerter ist die Tatsache, daß nach Macallum und Weevers²⁾ im Zellkern keine Kaliumionen mikrochemisch zu entdecken sind. Die sorgfältigen Unter-

¹⁾ F. Czapek, *Biochemie d. Pflanzen* Bd. 2, S. 712—876 (1905).

²⁾ Th. Weevers, *Recueil des travaux botan. Néerlandais* Bd. 8, S. 289 (1911).

suchungen von Weevers zeigen außerdem, daß Chloroplasten und Zellhautgerüst ebenfalls keine Reaktionen der Kaliumionen aufweisen. Der genannte Forscher hat in einzelnen Fällen auch vollkommen kalifreie Pollenkörner von *Tulipa* und *Crocus* beobachtet. Es scheint also, daß einige wichtige Lebensfunktionen ohne Anteilnahme von Kaliumionen zustandekommen.

Wir haben uns zur Aufgabe gestellt, den ersten Schritt in diesem chemisch nicht erforschten Gebiete zu machen, und zwar zu ermitteln, ob Kalium in den Pflanzen nur in Form von Ionen oder auch in organischer Bindung vorkommt. Czapek¹⁾ gibt an, daß sowohl Fe als K oft ausschließlich als komplexe Verbindungen vorliegen, indes Mg und Ca wenigstens teilweise als Ionen präformiert sind. Dagegen hat Weevers gefunden, daß in allen Pflanzenorganen Kaliumionen nachweisbar sind. Andererseits gibt J. Schroeder²⁾ an, daß im Fichtenholz $\frac{3}{4}$ des Gesamtkali durch Wasser extrahierbar ist: es scheint also, daß $\frac{1}{4}$ der Kalimenge in unlöslichen Verbindungen enthalten ist. Die Schroederschen Ergebnisse sprechen also zu Gunsten der Annahme, daß komplexe Kaliumverbindungen in Pflanzen vorkommen. Auch Köppe schreibt, daß die anorganischen Salze in Pflanzen meist in organischer Bindung vorliegen³⁾.

Unsere Untersuchung wurde durch die von Hamburger⁴⁾ ausführlich dargelegte geistreiche neue Methode der quantitativen Bestimmung sehr geringer Kaliummengen ermöglicht. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß Kalium mit Natriumkobaltnitrat als Kaliumdoppelsalz unter genau einzuhaltenden Bedingungen ausgefällt wird. Den kristallinischen Niederschlag zentrifugiert man an einer mächtigen elektrischen Zentrifuge (4000 Touren in einer Minute) in kalibrierten Kapillarröhrchen, und durch Messung des Volums des Niederschlags ermittelt man die Menge des Kaliums. Was die Einzelheiten der Analyse

¹⁾ F. Czapek, Biochemie d. Pflanzen Bd. 2, S. 736 (1905).

²⁾ J. Schroeder, Forstchem. und pflanzenphysiol. Unters. (1878).

³⁾ H. Köppe a. a. O.

⁴⁾ Hamburger, Biochem. Zeitschr. Bd. 71, S. 415 (1915); Bd. 74, S. 414 (1916).

anbelangt, so verweisen wir auf die Originalarbeit. Da die Methode rein empirisch ist, so sind genaue absolute Werte nur unter Beibehaltung sämtlicher Vorschriften des Verfassers zu erhalten; hierbei ist namentlich die Temperatur von hervorragender Bedeutung, indem das Gesamtvolum des Niederschlages von der Größe der einzelnen Kristalle in erster Linie abhängt. Für vergleichende Bestimmungen, die auch wir vor allem beabsichtigen, ist die Methode leichter zu handhaben; sie ist mit vollem Recht als eine Mikroanalyse zu bezeichnen und liefert bei sorgfältiger Ausführung sehr genaue Werte, wie es aus der Versuchstabelle zu ersehen ist. Wichtig ist der Umstand, daß die meisten organischen Stoffe nicht kolloidaler Natur die Analyse nicht stören. In unseren Versuchen war die Einwirkung fremdartiger Stoffe sowohl durch die Natur der Versuchsobjekte als durch vorläufige Behandlung des Materials ausgeschlossen.

Als Versuchsobjekte dienten meistens Laubblätter (Blattspreiten) und junge Knospen verschiedener Samenpflanzen; außerdem haben wir auch Mycelien von *Aspergillus niger* analysiert. Das Material wurde bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator getrocknet und dann zu einem feinen Pulver zerrieben. In einzelnen Fällen haben wir die Pflanzen vorläufig durch kurzdauernde Erhitzung auf 100° getötet.

Das erhaltene Pulver wurde mit destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur wiederholt extrahiert; das extrahierte Material wurde jedesmal verascht und auf K untersucht. Vom wässrigen Extrakt haben wir immer zwei gleiche Portionen A und B genommen. Portion A wurde mit einer abgemessenen Menge von Bleiacetatlösung (Kahlbaumsches Präparat „Zur Analyse mit Garantieschein“) versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, verascht und für die Analyse verwendet. Das Filtrat wurde mit einer abgemessenen Menge von Natriumbicarbonat (Kahlbaumsches Präparat „Zur Analyse mit Garantieschein“) entbleit und direkt für die Kaliumbestimmung verwendet.

Portion B wurde eingedampft und verascht, die Asche in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, auf die vorstehend be-

Tabelle der Analysen.

Nr.	Analysenmaterial	K im extra- hierten Material	K im Blei- nieder- schlage	Volum des analy- sierten Ex- traktes ¹⁾ in ccm	K im analysierten Volum des Extraktes in mg			
					nicht verascht	nicht verascht Mittelzahl	verascht	verascht Mittelzahl
1	<i>Lonicera tatarica</i> . Blätter 2 g mit 200 ccm Wasser extrahiert	0	0	10 10	1,57 1,57	1,57 1,57	1,55 1,56	1,56
2	<i>Petasites gigantea</i> . Blätter 2 g mit 150 ccm Wasser extrahiert	0	0	10 10	3,06 3,00	3,03	3,06 —	3,06
3	<i>Sambucus rubra</i> . Blätter 2 g mit 110 ccm H ₂ O extrahiert .	0	0	10	3,51	3,51	3,59	3,59
4	<i>Sambucus rubra</i> . Blätter 2 g mit 110 ccm Wasser extrahiert	0	0	10 20	3,58 7,08	— —	3,48 7,02	— —
5	<i>Trifolium pratense</i> . Blätter 2 g mit 100 ccm Wasser extrahiert	0	0	10 10	3,77 3,73	3,75	3,76 3,80	3,78
6	<i>Alchemilla vulgaris</i> . Blätter 2 g mit 150 ccm Wasser extrahiert	0	0	10 10	3,12 3,12	3,12	3,18 3,17	3,18
7	<i>Rosa canina</i> . Blätter 1 g mit 100 ccm H ₂ O extrahiert .	0	0	15	2,07	2,07	2,17	2,17

8	<i>Caragana arborescens</i> . Blätter 2 g mit 200 ccm Wasser extrahiert	0	0	10	2,19 2,12	2,16	2,24 2,25	2,25
9	<i>Caragana arborescens</i> . Blattnospen 2 g mit 150 ccm Wasser extrahiert	0	0	10	3,84 3,89	3,87	3,89 4,00	3,95
10	<i>Philadelphus communis</i> . Blätter 2 g mit 150 ccm Wasser extrahiert	0	0	10	3,32 3,30	3,31	3,35 3,40	3,38
11	<i>Stellaria media</i> . Ganze Pflanzen 2 g mit 200 ccm Wasser extrahiert	0	0	10	6,38 6,24	6,31	6,27 6,29	6,28
12	<i>Stellaria media</i> . Ganze Pflanzen 1,6 g mit 200 ccm Wasser extrahiert	0	0	10	5,71 —	5,71	5,69 5,62	5,65
13	<i>Aspergillus niger</i> . Mycelium 1 g mit 150 ccm Wasser extrahiert	0	0	5	0,29 0,29	0,29	0,30 0,31	0,31
14	<i>Aspergillus niger</i> . Mycelium 1,87 g mit 150 ccm H ₂ O extrahiert und im Vakuum eingeeengt	0	0	5	1,08 1,08	1,08	1,16 1,15	1,16
15	<i>Aspergillus niger</i> . Mycelium 4 g mit 150 ccm Wasser extrahiert	0	0	20	4,31 4,33	4,32	4,19 4,25	4,22

¹⁾ Diese Daten beziehen sich auf die durch Zusatz von Bleiacetat und Natriumbicarbonatlösung verdünnten aliquoten Teile der Extrakte. Für eine Berechnung der absoluten Kaliummengen im Versuchsmaterial sind also unsere Analysen nicht brauchbar. Eine Angabe der absoluten Werte war auch für unsere Zwecke nicht nötig. Für annähernde Schätzungen mag der Hinweis genügen, daß je 50 ccm Extrakt durch übliche Behandlung zu je 54—55 ccm verdünnt waren.

schriebene Weise mit Bleiacetat und Natriumbicarbonat behandelt und für die Kaliumbestimmung verwendet.

In einigen Fällen wurden die Extrakte nicht mit Bleiacetat, sondern mit Tannin behandelt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, verascht und für die Kaliumbestimmung verwendet. Außerdem haben wir die Vollständigkeit der K-Ausfällung in nicht veraschten Portionen mehrmals kontrolliert. Zu diesem Zwecke haben wir das Filtrat vom Kobaltdoppelsalz mit konzentrierter Salzsäure gekocht, eingedampft, den Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Soda ausgefällt, filtriert, eingedampft, verascht und auf Kalium geprüft. Diese Kontrollprüfungen haben außer Zweifel gestellt, daß die Ausfällung von Kalium bei der Analyse eine vollkommene war. Die mit Natriumkobaltnitrit nicht fällbaren Kaliumverbindungen waren also im Versuchsmaterial nicht vorhanden.

In der beigelegten Tabelle haben wir eine Anzahl von unseren Analysen zusammengefaßt. Um die neue Methode zu illustrieren, haben wir eine jede quantitative Kaliumbestimmung zweimal ausgeführt und Mittelwerte berechnet. Man sieht, daß parallele Bestimmungen bis auf einige Hundertel von 1 mg. übereinstimmen.

Die Analysen ergaben folgende, ganz eindeutige Resultate:

1. Das Gesamtkali läßt sich aus allen Pflanzen mit kaltem Wasser vollkommen extrahieren. Nach der Extraktion und Veraschung war das Material immer kalifrei.
2. Die Bleiacetat- und Tanninniederschläge waren ebenfalls immer vollkommen kalifrei¹⁾. Dies zeigt daß nicht elektrolytisch-dissoziierbare organische Kaliumverbindungen der hochmolekularen Stoffe in Pflanzen nicht vorkommen. Die Möglichkeit einer Bildung von dissoziierbaren Kaliumsalzen der Eiweißstoffe ist hierdurch selbstverständlich nicht ausgeschlossen.

¹⁾ Die Prüfungen der Tanninfällungen sind in der Analysentabelle nicht angegeben, da sie mit separaten Extraktportionen ausgeführt waren und immer lauter negative Resultate ergaben. Außer den in der Tabelle benannten Objekten wurde auch *Phleum pratense* untersucht.

3. Wässerige Extrakte ergaben sowohl vor als nach der Veraschung gleiche Kalimengen. Das Gesamtkali scheint also in Form von Kaliumionen vorhanden zu sein. Da die von uns verwendete Methode der Kaliumbestimmung eine rein empirische ist, so kann eine Übereinstimmung der Analysenresultate nur in dem Falle stattfinden, wo der Niederschlag aus einer einheitlichen Kaliumverbindung besteht. Selbst minimale Beimischungen von komplexen Kaliumverbindungen, oder von anderweitigen Stoffen sollten erhebliche Divergenzen der Analysendaten hervorrufen; ist doch für die Genauigkeit der Analysen selbst die Kristallgröße des Kobaltdoppelsalzes maßgebend.

Da das Versuchsmaterial mit kaltem Wasser bei neutraler Reaktion extrahiert wurde, so war eine Zersetzung der organischen Kaliumverbindungen hierbei kaum möglich; es bleibt aber noch der Einwand, daß das Reagens selbst eine Abspaltung der Kaliumionen bewirken könnte. So labile Kaliumverbindungen wären jedoch in erster Linie im Tanninniederschlage zu suchen; eben darum betrachten wir das Fehlen von Kalium in Bleiacetat- und Tanninfällungen als den hauptsächlichsten Beweis zugunsten der Annahme, daß Kalium im Pflanzenkörper nur in Form von Ionen vorliegt.

Es ist also ersichtlich, daß das Verhalten des Kaliums nicht identisch ist mit demjenigen der übrigen unentbehrlichen Metalle, die, allem Anschein nach, wenigstens teilweise in organischer Bindung vorliegen. Die Resultate von Weevers gewinnen also ein besonderes Interesse: es ist einleuchtend, daß Zellkern und Chloroplasten nicht nur keine Kaliumionen enthalten, sondern überhaupt kalifrei sind. Es ist wohl anzunehmen, daß die Funktion des Kaliums in den Pflanzen von einem ganz anderen Gesichtspunkte beurteilt werden muß, als diejenige der wichtigsten organischen Verbindungen: Kalium ist kein unentbehrlicher Bestandteil sämtlicher Plasmagebilde.
