

Wiederholung eines Versuches von A. von Herzeele

L. W. J. Holleman

Nach von Herzeele verwandelt sich in der wachsender Pflanze u.A. Magnesia in Kalk, d.h. er zeigt, dass der Kalkgehalt einer Pflanze gegenüber den im Samen grösser ist, aber nur dann um einen erheblichen und analytisch feststehenden Betrag, wenn in der Nährlösung Magnesiumsalze gegeben sind. *

Es schienen diese Versuche besonders für eine Wiederholung geeignet, weil Kalk-Bestimmungen, so wie auch Magnesiumbestimmungen sich leicht genau machen lassen. Es müssten also in von Herzeele's Analysen wohl sehr erhebliche und leicht aufzufindenden Fehler eingeschlichen sein, wenn seine Effekte (Zunahme des Kalks bis über 20% !) keine Realität haben würden.

1. Zunächst wurde versucht ob die *Trennung van Ca und Mg* beim gebräuchlichen Analysegang genügend vollständig ist, denn dies ist natürlich erste Vorbedingung, wenn man analytisch die Verwandlung dieser Elemente ineinander feststellen will.

Es wurden Kontrollversuche angestellt, in denen eine bekannte Menge Kalk (in Form von CaCO_3 'purissimum') in einem bestimmten Lösungsvolumen für sich bestimmt wurde und dann auch in Gegenwart von einer bestimmten Menge Magnesiumsalze, im selben Verhältnis ungefähr, dass man auch bei den Pflanzenanalysen erwarten könnte. Auch Ammoniumsalze wurden hinzugefügt, sodass die zu analysierenden Lösungen vollkommen gleichartig waren den Aschenlösungen in diesem Stadium der Analyse.

Der Kalk wurde niedergeschlagen mit einem Überschuss von Ammonoxalat bei Siedehitze in ammoniakalischer Lösung. Der Niederschlag wurde nach einer Nacht Stehen abfiltriert, gewaschen mit verdünnter Ammoniak (bis zum verschwinden der Oxalatreaktion im Waschwasser), dann gelöst in 150 cc 5% Schwefelsäure und bei 80 – 90° C. titriert mit einer kurz vorher auf frischer Na-Oxalatlösung eingestellten Permanganatlösung circa 1/20 N.)

1. Von 71.6 mg CaCO_3 wurde in dieser Weise zurückgefunden:

ohne Mg-Gegenwart:	98.9%
mit Mg-Gegenwart:	99.6%
2. Gleicher Versuch, aber jetzt das Ca-Oxalat in schwächer ammoniakalischer Lösung präzipitiert,
3. ohne Mg: 99.0%
4. mit Mg: 99.8%

Anscheinend schleppt das Ca-Oxalat im Präzipitieren immer etwas Magnesiumoxalat mit. Es wurde dann versucht, ob doppelte Präzipitation eine vollständigere Trennung ermöglicht und in der Tat wurde gefunden:

5. 71.6 mg CaCO_3 ohne Mg-Zusatz: 99.5%
6. 71.6 mg CaCO_3 mit Mg-Zusatz: 99.7%

* A. von Herzeele : Die vegetabilische Entstehung des Kalks und der Magnesia (1875)

Die Zahlen stimmen jetzt gut überein, sind aber höher als bei den vorigen Versuchen mit einfacher Präzipitation. Wahrscheinlich enthielt das gebrauchte Ammonoxalat eine geringe Menge Kalk, was diesen Unterschied erklären würde, denn sonst hätte man bei doppelter Präzipitation niedrigere Resultate zu erwarten.

In schwach essigsaurer Lösung ist die Trennung wahrscheinlich schon beim einmaligen Niederschlagen vollständig. Dies wurde nicht mehr kontrolliert. Die Lösung war bei den Ascheanalysen immer sehr schwach essigsauer und der Kalk wurde nach einmaliger Präzipitation bestimmt. Durch diesen Umstand bedingte Fehler gehen aber bei Samen- sowohl wie bei Pflanzenanalyse in derselben Richtung und können das Endresultat nur wenig beeinflusst haben.

2. Die *Magnesia-Bestimmung* geschah nach Schmitz: das Filtrat der Ca-Bestimmung wurde auf ca. 150 cc eingedampft, neutralisiert (bisweilen setzte sich beim Eindampfen Mg-Oxalat ab, durch Ansäuern mit HCl wurde dies gelöst), mit einem Überschuss Ammoniumphosphat versetzt und dann bei Siedehitze langsam ammoniakalisch gemacht. Der Niederschlag fängt schon an, sich abzuschneiden, wenn die Lösung noch neutral ist. Die Endkonzentration an Ammoniak war 2-3%.

Der Niederschlag blieb über Nacht stehen und wurde dann abfiltriert und mit 2,5% Ammoniak gewaschen bis zum verschwinden der Chlorreaktion. Niederschlag und Filter (aschenfreies Papier!) wurden im gewogenen Quarztiigel über kleiner Flamme getrocknet, dann verbrannt und vor dem Gebläse geglüht, nach dem Erkalten gewogen.- In einem Magnesiumsulfat-Preparat wurde in dieser Weise der Gehalt am reinem Hydrat $MgSO_4 \cdot 7 aq.$ gefunden: 101.2, 101.9%

In 10 cc der $MgCl_2$ -Stammlösung, die für die Versuche gebraucht wurde, lieferte die Mg-Bestimmung : 64.7 resp. 64.5, im Mittel 64.6 mg MgO d.h. 152.6 mg $MgCl_2$. * Bei Versuch 6. (siehe oben) war gerade 10 cc dieser Mg-Lösung hinzugefügt worden. In dem Filtrat dieser Kalkbestimmung wurde nun zurückgefunden \pm also um $\pm 1\%$ zu viel.

3. Die *Versuchspflanze* war Kresse, *Lepidium sativum*. Es wurden damit zweimal die folgenden drei Versuche angestellt :

1. 20 g Samen entwickelten sich, nur mit destilliertem Wasser genährt.
2. 20 g Samen entwickelten sich in destillierten Wasser, dem 10 cc der $MgCl_2$ -Stammlösung zugefügt waren (152.6 mg $MgCl_2$.)
3. dasselbe wie 2.

Bei der *ersten Versuchsreihe*, die am 9. November 1933 angesetzt wurde, kam für jede Portion von 20 g Samen eine Glasschale von ± 25 cm Durchmesser in Anwendung, die an der Innenseite vollständig mit Paraffin ausgegossen war. Die Schalen hatten einen ± 10 cm hohen Rand. Über jede Schale war eine andere von etwas grösserem Durchmesser und ungefähr gleich hohem Rand gestülpt, sodass die Luft freien Zutritt hatte, jedoch die Pflanzen vor auffallendem Staub geschützt waren. Die letzteren Schalen waren nicht paraffiniert damit auch direktes Sonnenlicht die Pflanzen bestrahlen konnte.

* von Herzele fügte bei den entsprechenden Versuchen mit Kresse 300 mg $MgCl_2$ auf 20 g. Samen hinzu. In diesem Punkt wurde also hier von seinen Versuchsbedingungen abgewichen.

Die Samen wurden in jeder Schale zu 150 cc Flüssigkeit gebracht; sie quellen bald nach dem Eintauchen und umgeben sich mit einer gelösem Schicht, die aber in diesem Fall nicht alle anwesende Flüssigkeit auf sog. Täglich wurde, wenn nötig, Wasser hinzugegeben, währenddessen die Schalen aufgedeckt werden mussten. Die meisten Keimpflanzen gingen zugrunde und es konnten zuletzt nur 600-800 Pflänzchen gerettet werden. Trotzdem war die Keimkraft, die in einer kleineren Schale besonders bestimmt wurde, praktisch 100%.

Es war trotz allem möglich, diese Versuche zu verwerten dadurch, dass die *gesamte Menge der Asche* in den Pflanzen bestimmt wurde. Aus Schale 1 (dest. Wasser) konnten 600 (genau) Keimpflanzen isoliert werden, die alle auf einem Porzellanteller über dem Wasserbad getrocknet wurden und dann sorgfältig in einen gewogenen Quarztiegel über gebracht, in welchem sie verascht wurden. Ein geringer Verlust war dabei nicht zu vermeiden, da etwas von der trocknen Pflanzenmasse an dem Teller klebte. Es blieb **80.1** mg Asche dieser Pflanzen im Tiegel zurück. (Es muss noch bemerkt werden, dass die Samenschalen dieser Keimpflanzen zum grössten Teil nicht mit isoliert werden konnten, so dass diese Aschenmenge gewiss eine Mindestzahl bedeutet.)

Nun war die Gesamtasche im Samen ziemlich genau bekannt: aus 20 g Samen blieben in drei Versuchen zurück: 1.026, 1.017 und 1.026 g Asche, also 5.13, 5.09, und 5.13, im Mittel 5.12%. Die Samen waren zwischen dieser Aschenbestimmung und dem Ansetzen des Versuchs in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt worden. Das Gewicht von 100 Samen betrug bei zwei Versuchen resp. 195 und 196 mg, ist also auch innerhalb eines % konstant.

Man berechnet dann die Menge der Asche in den 600 Samen, aus denen die Keimpflanzen des Versuches 1 gewachsen sind, zu 60 mg. Dies wurde bedeuten, dass die Asche während des Wachsens um 34% zugenommen hätte. Man darf vielleicht wohl annehmen, dass dieser Unterschied nicht durch eine andere Anionen-Zusammensetzung der Samen- wie der Pflanzen-Asche bedingt sei, sodass wohl ein reeller Zuwachs an Basen stattgefunden hat, doch wichtiger ist der Einwand, dass die wenigen wachsenden Pflanzen den übrigen verfaulenden Samen einen Teil ihrer mineralischen Bestandteile entzogen haben können.

Dieser Einwand wiegt um so schwerer, weil die aus den Schalen 2 und 3 geretteten Keimpflanzen einen Zuwachs des Aschengehaltes gegenüber den Samen von 72 resp. 74% zeigten. Hier aber war von vornherein freies Mineralsalz in der Nährlösung vorhanden. Will man sicher gehen, dann muss man *alles* vorhandene Material analysieren und den Gehalt an einzelnen Elementen in Samen und Pflanzen bestimmen. Dies gelang in der zweiten Versuchsreihe.

4. Die *Analyse vom Samen* verlief glatt: 20 g wurden direkt im Quarzkiesel verascht. Die Asche wurde mit aq. dest. befeuchtet und dann mit HCl 25% auf dem Wasserbad getrocknet. Das Trocknen nahm viel Zeit in Anspruch, weil fast keine Kieselsäure da war. Das Ein-dampfen mit HCl wurde zweimal wiederholt, die Masse dann in konzentrierter Salzsäure auf-genommen, nach einer Viertel Stunde mit Wasser verdünnt und eine Stunde lang auf dem Wasser-bad damit erhitzt, dann durch ein aschenfreies Filtrierpapier filtriert und mit Wasser bis chlorfrei ausgewaschen. Eine winzige Menge blieb auf dem Filter zurück, im Mittel 18 mg (17 und 19 mg in zwei Versuche), die aber zum grössten Teil noch von geringen Verunreinigungen des Samens herrührten. Es wurde nämlich später gefunden, dass die Verunreinigungen von 20 g Samen ± 10 mg unlösliche Asche enthalten (aber keine nachweisbare Menge Kalk). Wir können also annehmen, dass **20 g Samen 8 mg Kieselsäure** enthalten.

Die Aschenlösung wurde mit Ammoniak versetzt, bis eine geringe Trübung entstand, die in wenig Salzsäure wieder gelöst wurde. Dann wurde ein grosses Übermass an Ammonacetat hinzugegeben und tropfenweise Ferrichlorid, wobei ein sehr beträchtlicher Niederschlag von Ferriphosphat sich abschied. Nach dem Kochen und Zusammenballen des Niederschlages wurde er abfiltriert, in Salzsäure gelöst und wiederum niedergeschlagen mit Ammoniak und Ammonacetat. Es war ein Übermass des Eisensalzes anwesend.

In dem zweiten Niederschlag, der noch einmal in derselben Weise behandelt wurde, konnte keine Spur Kalk mehr nachgewiesen werden, sodass beim Abscheiden des Phosphats wohl keine Kalkverluste stattgefunden haben.

Die gesammelte Filtrate wurden auf dem Wasserbad zu ± 150 cc eingedampft und dann der Kalk wie unter 1. beschrieben, bestimmt. Im Filtrat wurde dann die Magnesia in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Bei einem ersten Versuch wurde gefunden:

84.6 mg CaO und 111.1 mg MgO

Bei einem zweiten Versuch wurde der Aschenlösung eine bekannte Menge von dem oben analysierten CaCO_3 'purissimum' mitgegeben, die, wenn man den Gehalt auf 99.6 % annimmt, 44.5 mg CaO enthielt. Gefunden wurde jetzt:

128.1 mg CaO und 111.4 mg MgO

Eine dritte Analyse, die die Kalkbestimmung sicher stellen sollte, ging verloren. Wir müssen also annehmen, dass 20 g Kresse-Samen enthalten:

84.1 (± 0.5) mg CaO und 111.3 (± 0.2) mg MgO

Von Herzezele gibt für die von ihm benutzten Samen an pro 20 g 205 mg CaSO_4 , d.h. **86.5 mg CaO**.

5. Die *zweite Versuchsreihe* wurde am 27. November angesetzt. Der Unterschied mit der ersten Reihe war nur, dass jetzt je 20 g Samen über *zwei* Schalen verteilt waren. Die Samen waren auch ausgesucht und quollen in Wasser, bevor sie in die Schalen gebracht wurden. Der Boden jeder Schale war gerade mit einer einzigen Schicht der gequollenen Samen bedeckt. Unter diesen Umständen wuchsen die Pflänzchen gut. Die Wurzeln bildeten alsbald ein zusammenhängendes Geflecht. Es war deutlich merkbar, dass das Magnesiumchlorid das Wachstum anregte. Auch in der ersten Versuchsreihe war dies schon wahrgenommen. Fast täglich wurde Wasser (aq.dest.) hinzugegeben, in jede Schale die gleiche Menge. Dieselbe Menge dieses Wassers wurde jedesmal als Probe bewahrt. Am 9. Dezember waren alle Pflanzen voll entwickelt; das Wachstum hatte vielleicht schon den Höhepunkt erreicht und die Versuche wurden abgebrochen.

Die im ganzen verbrauchte Menge Wasser betrug ± 600 cc. Die Sammelprobe wurde auf einem Porzellanteller eingedampft, der Rest in ein Becherglas gespült und eine Kalkbestimmung darin vorgenommen. Es wurde eine Menge Permanganat verbraucht, die mit 0.6 mg CaO übereinstimmt.

Die Analyse der Pflanzen war weniger einfach als die der Samen. Versuch 1. : Die Pflanzenmasse wurde auf einem Porzellanteller über Wasserdampf getrocknet. Die leicht vom Teller zu lösenden Teile wurden gleich in einen Kupfertiegel gebracht und verkohlt. Der Teller und die Schalen wurden dann mit wenig destilliertem Wasser gleichfalls in den Tiegel ausgespült und das Ganze eingedampft und verascht.

Die noch nicht ganz weisse Asche wurde mittels eines Pinsels quantitativ in einen Quarztiegel über gebracht und darin weiter bis zu ganz weiss geglüht. Es ging dabei eine beträchtliche Menge Kupferoxyd mit vom ersten Tiegel. Während die Ascheanalyse übrigens in gleicher Art wie bei den Samen verlief, musste vor dem Niederschlagen des Kalks das Kupfer entfernt werden. Dazu wurde die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und tropfenweise Ammonsulfid hinzugefügt, in der Hitze, bis kein weiterer Niederschlag entstand. Nach einigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, zehnmal mit schwefelwasserstoffhaltigen verdünntem Essig gewaschen und zuletzt scharf abgesaugt. Nach dem Eindampfen des Filtrats musste dies noch von einem geringen Schwefelniederschlag gereinigt werden, die Kalkbestimmung konnte dann wie gewöhnlich erfolgen.

Es wurde gefunden: **87.3 mg CaO, 114.4 mg MgO**. Es fragt sich nun, welche Korrekturen anzubringen sind. Nimmt man an, dass das destillierte Wasser auf 600 cc 0.6 mg CaO enthält, so muss höchstens 1 mg CaO abgezogen werden (weil für die Kupferentfernung ca 300 cc aq.dest. mehr gebraucht wurde als bei der Samenanalyse) und man kommt auf 86.3 mg CaO, d.h. 3% mehr Kalk als im Samen. Es ist aber auch möglich, dass der im Wasser gefundene Kalk teils oder ganz vom Ammonoxalat herrührt und in diesem Fall ist die Korrektur für die Pflanzenanalyse dieselbe wie für die Samenanalyse und fällt also im Endresultat weg.-

Für die Magnesiabestimmung mögen ähnliche Erwägungen gelten. Nimmt man noch hinzu, dass die Pflanzenanalyse mit stärkeren Verlusten behaftet ist als die Samenanalyse, so kann man zusammenfassend sagen, dass sehr wahrscheinlich eine *reelle Zunahme des Kalks sowie des Magnesia* stattgefunden hat, von der Grösse van **3 – 4%**.

Bei Versuch 2 und 3 waren die Umstände ungünstiger. Die Pflanzen wurden jetzt auf metallenen Schüsseln getrocknet und nachher in einem Nickeltiegel verkohlt und zuletzt wieder im Quarztiegel geglüht. Es ging aber Nickel in die Asche mit, währenddem es schwieriger war als beim Kupfertiegel, die Asche quantitativ in den Quarztiegel zu bringen. Das Nickel wurde entfernt aus der von Phosphat befreiten Aschenlösung, durch Präzipitation in sehr schwach essigsaurer Lösung mit Ammonsulfid. Der Niederschlag wurde nach 24 St. abfiltriert und viele Male gewaschen mit Ammonacetatlösung, die sehr wenig Ammonsulfid enthielt. Es lief eine geringe Menge des Nickelsulfids durchs Filter, die später, nach dem Eindampfen durch Aufkochen mit etwas Filtrierpapierfasern zusammen mit niedergeschlagenen Schwefel entfernt werden konnte. Die weiteren Bestimmungen lieferten dann:

Versuch 2:	86.1 mg CaO	und	173.2 mg MgO
Versuch 3:	84.6 mg CaO	und	181.4 mg MgO

Was die Magnesiamege betrifft, so war zu erwarten $111.3 + 64.6 = 175.9$ mg MgO, sodass in Versuch 2 eine unbedeutende Abnahme (1%) der Magnesia stattgefunden hat, in Versuch 3 eine Zunahme von 3 %, die vielleicht ausserhalb der Analysefehler liegt.

Die Kalkzunahme beträgt in Versuch 2 $\pm 2.5\%$ und wenn man als Korrektur wiederum 1 mg CaO abzieht nur $\pm 1\%$. In Versuch 3 ist, korrigiert, sogar eine Kalkabnahme vorhanden. Es fällt aber auf, dass hoher Kalkwert mit niederem Magnesiagehalt und vice versa zusammengeht. Wenn dies nicht an der unvollständigen Trennung von Kalk und Magnesia liegt, was wohl auszuschliessen wäre, so deutet es doch in der Richtung eines Herzeele-Effektes. Wiederum muss betont werden, dass die Verluste bei der Pflanzenanalyse grösser gewesen sind als bei der Samenanalyse.

Im Grossen und Ganzen ist also eine Zunahme des Kalks wenigstens sehr wahrscheinlich, sie erreicht aber lange nicht die Grösse der von v. Herzele gefundenen Effekte. Es ist nun sehr wohl möglich und auch wahrscheinlich, dass die Pflanzen dafür nicht lange genug gewachsen sind. Leider fehlen bei v. Herzele alle Zeitangaben bis auf die Dauer seiner Versuche mit Schimmelbildung auf Zuckerlösungen, wo er eine Zeitdauer des Wachstumsversuches von 3 – 4 Wochen angibt. Es wäre empfehlenswert, die Dauer der Versuche so lange wie möglich auszudehnen, da ja auch die Pflanze die stärkste Tendenz zur Mineralisierung erst dann zeigt, wenn die Lebensprozesse sich schon teilweise zurückgezogen haben.

An *Kieselsäure* endlich wurde in den Pflanzen von Versuch 1 zurückgefunden: **2 mg**, in Versuch 2 und 3 resp. **8.5** und **7 mg**. In den in destilliertem Wasser gewachsenen Pflanzen ist also möglicherweise eine Abnahme da.

L. W. J. Holleman