

Kugeln in der Nähe der zwei Röhrenenden aufgestellt waren und die in verschieden dickwandigen Glasröhren steckten. Die Ablesung geschah mittelst Fernröhren und die Erhitzung wurde so geleitet, dass die Thermometer, die bei raschem Temperaturwechsel bedeutende Differenzen zeigten, in der Nähe der zu beobachtenden Temperatur, auf welche etwa der Thermostat eingestellt war, nahe dieselbe Temperatur gaben. Als absoluter Siedepunkt kann die Temperatur angesehen werden, bei welcher die zwischen Flüssigkeit und Dampf bestehende Trennungsfläche vollständig verschwunden ist, aber auch diejenige, bei welcher beim Erkalten der Nebel auftritt. Die erstere lässt sich des allmählichen Verschwindens des Meniskus wegen nicht so genau beobachten, als letztere, die übrigens nur wenig verschieden von jener gefunden wurde. Da ich die bis jetzt gefundenen Resultate noch nicht als endgültige betrachte, so begnüge ich mich mitzutheilen, dass wir den absoluten Siedepunkte von  $\text{SO}_2$  bedeutend höher als Drion zwischen  $157$  und  $161^\circ$ , den des Chlors zu  $148^\circ$  und den des Aethers bei  $196^\circ$  gefunden haben <sup>1)</sup>. (Cagniard Latour und Wolf gaben diesen bei  $200^\circ$  an.)

Ich habe auch schon begonnen, die Grösse der mannigfaltigen Fehler dieser Bestimmungen kennen zu lernen, doch sind diese Versuche noch nicht so weit gediehen, um jetzt schon eine Beschreibung zu gestatten. Ich behalte mir darüber eine ausführliche Mittheilung vor und beabsichtige nach Beseitigung der hauptsächlichsten Fehlerquellen die absoluten Siedepunkte einer grossen Zahl von Flüssigkeiten zu bestimmen.

## 205. W. Lange: Ueber die Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 24. April; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Ladenburg.)

Im 5. Bande (S. 568) dieser Berichte hat Hr. Professor Ladenburg die Resultate von Versuchen veröffentlicht, welche zur Beantwortung der Frage dienen, ob siliciumorganische Verbindungen sich in den Pflanzen finden möchten. Einen weiteren Beitrag zu dieser Antwort liefert das Folgende.

Ich stellte mir besonders zwei Aufgaben. Erstens sollte an einer Pflanze auf chemischem Wege wirklich nachgewiesen werden, welche

<sup>1)</sup> Bei einem Versuch mit Aether, in dem das Rohr etwa  $\frac{2}{3}$  mit Flüssigkeit erfüllt war, stieg der Meniskus beim Erhitzen in die äusserste Spitze und war dort schon bei  $190^\circ$  verschwunden, während innerhalb starke Bewegung wahrnehmbar blieb. Hier wäre wohl anzunehmen, dass das ganze Rohr mit Flüssigkeit erfüllt war.

bestimmte Siliciumverbindung im Saftes sich findet; zweitens war zu untersuchen, von welcher Art die Verbindungen sein müssen, die der Cellulose wohl aller älteren pflanzlichen Gewebe als nicht zu entfernender Aschenbestandtheil eigenthümlich sind.

1) Zur Lösung der ersten Aufgabe verschaffte ich mir in grösserem Maasse wässrige Auszüge von sorgfältig gereinigten und dann zerkleinerten Exemplaren von *Equisetum hiemale*, unserer kieselreichsten Pflanze. Da der frische Saft der Pflanze stets deutlich sauer reagirte, welcher Umstand das Vorhandensein von kiesel-sauren Alkalien nicht erwarten liess, sah ich mich nach einem möglichst quantitativen Fällungsmittel für Kieselsäurehydrat aus sehr verdünnter Lösung um und fand dieses im Kalkwasser. Der wässrige Auszug der Schachtelhalme wurde durch Eindampfen concentrirt, durch Kochen möglichst von Eiweisskörpern befreit, mit essigsauerm Blei gereinigt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Kalkwasser im grossem Ueberschuss erzeugt in dem so präparirten Saftes, unter gleichzeitigem Auftreten eines starken Trimethylamingeruchs, einen spärlichen, auf dem Filter zu einer Gallerte zusammenschrumpfenden bräunlichen Niederschlag, der sich feucht in verdünnten und concentrirten Säuren ohne Rest löst und aus der Lösung wieder durch überschüssige Kalilauge gefällt wird. Das Filtrat vom Niederschlage war frei von Kieselsäure. Getrocknet hinterliess der Niederschlag bei Lösungsversuchen in Salzsäure Kieselsäure in bröckeligem Zustande. Kohlenstoff und Stickstoff waren nicht nachzuweisen. Aufgelöst in Oxalsäure (zur Befreiung von beigemengtem kohlen-sauerm Kalk) und mit Kali wieder gefällt, ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht enthielt der Niederschlag neben Kieselsäure hauptsächlich Magnesia, daneben etwas Eisenoxyd, Thonerde und Spuren von Kalk. Niederschläge, die in verschiedenen Auszügen erzeugt waren, welche von zu verschiedenen Zeiten an demselben Orte gesammelten Pflanzen stammten, gaben gemäss der Analyse kein constantes Verhältniss von Kieselsäure zu Magnesia an die Hand, sondern liessen auf ein Gemenge von kiesel-sauerm Salz und freier Basis schliessen.

	I.	II.
Si O <sub>2</sub>	43.14 pCt.	39.46 pCt.
Mg.O	56.86 -	60.54 -

Alle Niederschläge zeigten aber feucht die gleiche Löslichkeit in Säuren (Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure, sogar kohlen-säurehaltigem Wasser). Nach den Untersuchungen von B. v. Ammon<sup>1)</sup> ist aber eine solche Löslichkeit in Säuren charakteristisch für die von ihm vermittelst des krystallisirten kiesel-sauren Natrons dargestellten Silicate der Erden, zu denen auch  $(Mg Si O_3)_3 + 5H_2 O$  gehört, und

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1862, Seite 140.

es entstand die Frage, ob der Niederschlag aus dem Pflanzensaft nicht ein Gemenge von metakieselsaurer Magnesia und Magnesiumhydrat sei, und ob sich Niederschläge mit derselben Eigenschaft nicht auch künstlich aus einem Gemenge von Kieselsäurehydrat und überschüssigem Magnesiasalz in saurer Lösung mittelst Kalkwassers oder Kalilauge ausfällen lassen.

Der Versuch gelang fast immer, wenn ein Gemenge von sehr verdünnter salzsaurer Kieselsäurehydratlösung und überschüssiger schwefelsaurer Magnesia mit einem grossen Ueberschusse von Kalkwasser oder viel Kalilauge versetzt wurde. Die Niederschläge enthielten neben Magnesia reichlich Kieselsäure und zeigten die verlangte Löslichkeit. Chlorcalcium führte ebenfalls zum Ziele. Beim Auflösen des Niederschlages in viel Oxalsäure ging Kieselsäure in Lösung, oxalsaurer Kalk blieb zurück.

Merkwürdig ist die andere Rolle, welche Ammoniak im Gegensatze zur Kalilauge spielt. In den Lösungen aller Niederschläge, sowohl der aus dem Pflanzensaft, als auch der übrigen erzeugte Ammoniak stets einen Niederschlag anderer Natur, welcher bei abermaligem Auflösen flockige Kieselsäure hinterlässt, ein Umstand, der gerade zum Nachweis von Kieselsäure in solchen Lösungen benutzt werden konnte.

Uebrigens erzeugt auch in einer (frisch mit reinem Kali dargestellten) stark alkalischen Lösung von Kieselsäure jeder zugesetzte Tropfen von schwefelsaurer Magnesia sofort metakieselsaure Magnesia, wovon ich mich durch Analysen überzeugen konnte. Die Lösung des Niederschlages aber verhält sich gegen Ammoniak wie die übrigen.

In einem Vergleiche dieser Thatsachen wird man den Beweis finden müssen, dass das Silicium im Saft der untersuchten Pflanze in keiner andern Form als der einer sehr verdünnten Kieselsäurehydratlösung enthalten sein könne, als welche es auch von vielen Pflanzen aufgenommen wird <sup>1)</sup>, wenn man nicht annehmen will, dass die Lösung der fraglichen Silicate in Säuren eine Zersetzung derselben nicht einschliessen würde.

2) Zur Untersuchung des zweiten Punktes hatte ich zunächst das nach dem Ausziehen zurückgebliebene und getrocknete Equisetenstroh durch Kochen zuerst mit 4 pCt. Schwefelsäure, dann mit 4 pCt. Kalilauge und Ausziehen mit siedendem Alkohol zu dem verarbeitet, was man Rohfaser nennt in der Hoffnung, eine solche mit hervorragendem Aschengehalte zu bekommen. Wider Erwarten betrug die Asche nur 0.32 pCt. aus Kieselsäure, Kalk, Eisenoxyd und Thonerde bestehend. Die sehr brüchige Faser löste sich fast ohne Rest in Kupferoxydammoniak auf, hatte nach dem Ausfällen mit Salzsäure

<sup>1)</sup> Sachs, Botanik, S. 618.

die Zusammensetzung der Hydrocellulose <sup>1)</sup> (trotz langen Glühens im Sauerstoffstrome) und lieferte 0.081 pCt. Asche in Gestalt schwärzlich glänzender Flecken im Porzellantiegel, welche kein Aufschliessen gestatteten. Mit Säure und Ammoniak war nichts zu extrahiren.

Um den in der Cellulose so allgemein vorkommenden geringen Aschengehalt des Näheren zu untersuchen und womöglich zu entfernen, beschloss ich die Cellulose eines bestimmten Pflanzengewebes mehrere Male in Kupferoxydammoniak aufzulösen. Gewöhnlicher Lindenbast wurde durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure und Kalilauge und Extrahiren mit siedendem Alkohol in einen in Kupferoxydammoniak löslichen Zustand gebracht. So präparirt enthielt er 0.21 pCt. Asche, wovon der fünfte Theil Kieselsäure, das Uebrige in erster Linie Kalk in zweiter Eisen mit Spuren von Thonerde war. Die Lösung des Bastes wurde zweimal durch Glaswolle filtrirt und mit Salzsäure die Cellulose ausgefällt, diese darauf zwei Tage lang gewaschen zuerst mit kochender Salzsäure, bis sich kein Kupfer mehr nachweisen liess, dann mit heissem Wasser, bis Silbernitrat keine Spur von Salzsäure mehr anzeigte. Die so gereinigte Masse löste ich darauf zum zweiten Male, wobei kein Rückstand zu bemerken war, filtrirte abermals zweimal und wusch nach dem Ausfällen abermals zwei Tage mit derselben Sorgfalt. Die Elementaranalyse ergab 44.1 pCt. C und 6.12 pCt. H (Cellulose verlangt 44.4 pCt. C und 6.24 pCt. H). 2½ Gr. der aus Vorsicht nicht pulverisirten Substanz wurden vor dem Gebläse im Platintiegel verascht. Ueberall, wo ein Bruchtheil verglimmte, blieb einer jener schwarzen Flecke, zum Zeichen, dass auch jetzt noch die anorganischen Bestandtheile ganz gleichmässig vertheilt waren. Die Wägung ergab 0.079 pCt. Asche, also kaum weniger als die einmal gelöst gewesene Cellulose von Equisetum. Fast die Hälfte (0.028 pCt.) bestand aus Kieselsäure, der Rest aus Eisen und Kalk, welcher letztere am meisten zurück getreten war.

Dieses zähe Haften der Aschenbestandtheile ist jedenfalls merkwürdig. Warum z. B. das Eisen, für welches die viele Ammoniakflüssigkeit als Fällungsmittel, die viele Salzsäure als Lösungsmittel dient, durch zweimaliges Lösen und Ausfällen (und die Lösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak ist doch eine wirkliche Lösung) <sup>2)</sup> nicht zu entfernen ist, scheint schwer begreiflich, da sich doch alles Kupfer radical aus dem Niederschlage beseitigen lässt. Man sieht hier leicht, wie viel und wie wenig aus solchen Lösungsversuchen geschlossen werden kann; denn bedürfen wir für das Haften des Siliciums einer besonderen Hypothese, so würde dies dem Obigen gemäss noch mehr für

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich in Folge der Behandlung mit Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> Cramer, Journal für practische Chemie Bd. 73, S. 1.

das Eisen gelten. Meine Ansicht ist daher, dass diese Menge von Aschenbestandtheilen in einer so gut wie unlöslichen Form in den Membranen sich vertheilt finden müsse, beim Lösen derselben in der schleimigen Flüssigkeit suspendirt bleibt, und auch beim Filtriren nur spurenweise zurück gehalten wird. Nur wenn wir für die Basen diese unlösliche Form voraussetzen, erklärt es sich, warum sie nicht ausgewaschen werden wie das Kupfer. Einer solchen Bedingung genügen aber besonders die schwer zersetzlichen Silicate, deren spurenweise Bildung in den Membranen der Pflanze ich daher annehmen möchte. Einmal gelöst gewesene Cellulose würde davon circa  $\frac{1}{10}$  pCt. enthalten:

Fließpapier	}	0.11 — 0.16 pCt. (Ladenburg l. c.)
		0.11 . . . . . (Erdmann) <sup>1)</sup>
		0.12 . . . . . (Lange)
Equisetum		0.81 . . . . . -

Schliesslich habe ich noch Diffusionsversuche, angestellt mit dem gereinigten Equisetensaft, zu erwähnen, deren Resultate von denen Graham's insofern abweichen, als ein viel bedeutenderes Diffusionsvermögen der Kieselsäure in diesem Specialfalle sich herausstellte. Die Frage, ob dieses Vermögen in solcher Weise beeinflusst werden könne vielleicht durch andere mit der Kieselsäure in saurer Lösung sich befindende Verbindungen — ein Umstand, welcher für die Physiologie der Pflanzen von Interesse sein müsste — oder ihren Grund habe in der oben erwähnten Lösung von Silicaten in Säuren ohne Zersetzung, hoffe ich in einer späteren Mittheilung beantworten zu können.

Hrn. Professor Ladenburg sage ich für seine freundliche Unterstützung bei der Arbeit meinen aufrichtigen Dank.

## 206. E. Wundt: Derivate der Phenylendiamine.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Ladenburg.)

Vor einiger Zeit <sup>2)</sup> veröffentlichte Professor Ladenburg die schöne Methode, durch Erhitzen der Orthodiamine mit Eisessig und Ameisensäure Aethenyl- und Methenylverbindungen darzustellen. Professor Ladenburg veranlasste mich, ähnliche Verbindungen herzustellen und für den schon in seinen Abhandlungen erwähnten und am Metamesitylen nachgewiesenen Unterschied zwischen Orthodiaminen einerseits, Meta- und Paradiaminen andererseits, neue Belege zu liefern.

Orthophenylendiamin <sup>3)</sup> vom Schmelzpunkt 100<sup>0</sup> erhitzte ich

<sup>1)</sup> Journal für practische Chemie Bd. 76, S. 385.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 677 und X, 1123.

<sup>3)</sup> Nach Walker und Zincke (d. Ber. V, 116) dargestellt.