

nur mehr für bestimmte Fälle brauchbar. Bei einer Concentration z. B. von 2,00 sp. Gew. nähert sich seine Wirkung der combinirten von Jod und Schwefelsäure. Es färbt nun die Baumwollfasern aufs schönste dunkelblau und veranlaßt bei vielen dasselbe Aufquellen der Verdickungsschichten, wie Schwefelsäure; die Membranen der auf die oben berührte Weise isolirten Holzzellen aber werden durch dasselbe aufgelöst, ohne zuvor mehr als eine schwach blaue, alsbald diffus werdende Färbung erfahren zu haben. Bei einer unter 1,75 gehenden Verdünnung dagegen leistet das Präparat für zarte Membranen noch vollkommen gute Dienste; stark verdickte und durch Einlagerung fremder Stoffe (Xylogen u. s. w.) veränderte aber greift es zu wenig an, und färbt sie, wie z. B. die Baumwollfaser, nur mehr röthlich.

Ob die Wirkung dieses Reagens nur auf durch dasselbe veranlaßten, mechanischen Veränderungen der Zellmembranen beruhe, oder ob seine Action eine chemische sei, und welche, diese Frage bedarf noch der weiteren Untersuchung.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Professor *Boedeker* in Göttingen.

(Fortsetzung von S. 184.)

-
2. Ueber die Zersetzung der alkalischen Silicate durch Kohlensäure, und über die Löslichkeit der Kieselsäure in reinem Wasser, so wie bei Gegenwart von Salzsäure, Kohlensäure, Ammoniak, Salmiak und Bicarbonaten;
von *C. Struckmann*.

Die erste Veranlassung zu den folgenden Versuchen war einestheils der Wunsch, eine klare Einsicht in die Zersetzung

der feldspathhaltigen Gesteine zu erlangen, um daraus wieder für die Bodenkunde einiger Stützpunkte zu gewinnen, andererseits die Frage, in welcher Form die Pflanzen, namentlich die kieselerdereichen Getreidearten und Gräser, die Kiesel-erde aus dem Boden aufnehmen.

Im Laufe der Untersuchungen stellte es sich heraus, daß dieselben mit früher gemachten Beobachtungen nicht immer übereinstimmen, und zwar gilt dieses namentlich von der Zersetzung der kieselsauren Alkalien unter Einfluß der Kohlensäure, und von der Löslichkeit der Kieselsäure in verschiedenen Flüssigkeiten; diesen Punkten wurde daher besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Ein in Wasser leicht lösliches Alkalisilicat wurde durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit kohlen-saurem Kali-Natron dargestellt; die wässerige Lösung enthielt außer dem Silicat noch einen ziemlich bedeutenden Ueberschuß von kohlen-sauren Alkalien; denn bei Zusatz von Salzsäure erfolgte längere Zeit heftiges Aufbrausen, ehe die Kieselsäure sich gallertartig auszuschcheiden begann.

In Betreff der verschiedenen Resultate, die sich bis dahin bei den Untersuchungen über das Verhalten der alkalischen Silicate gegen Wasser und Kohlensäure ergeben haben, schien es nicht unwichtig, diese Versuche zu wiederholen. Es wurde daher anhaltend während mehrerer Tage durch eine verdünnte Lösung des Kali-Natronsilicates Kohlensäure geleitet. Erst nach längerem Durchströmen der Kohlensäure stellte sich eine Trübung durch die ganze Flüssigkeit ein; dieselbe nahm alsdann rasch zu, und nach Kurzem war der ganze Cylinder von gallertartig ausgeschiedener Kieselsäure erfüllt. Als anscheinend keine weitere Ausscheidung mehr stattfand, wurde die Kieselgallerte abfiltrirt, und durch das klare Filtrat, welches alkalisch reagirte, nochmals während acht Tagen Kohlensäure geleitet; es wurden jedoch nur sehr wenige

Flocken von Kieselsäure mehr gefällt, diese wurden ebenfalls abfiltrirt; das Filtrat reagirte jetzt schwach alkalisch; Salzsäure, die zugesetzt wurde, veranlafste wohl heftiges Aufbrausen, ohne dafs in der sauren Flüssigkeit eine Trübung oder eine Ausscheidung von Kieselsäure erfolgte. Um zu erfahren, ob überhaupt noch Kieselsäure in der Flüssigkeit vorhanden sei, wurden 150 Grm. derselben mit Salzsäure eingedampft und der Rückstand erhitzt; nachdem die Chloralkalien durch Wasser ausgezogen waren, blieben schliesslich 0,0459 Grm. in Wasser und Säuren ganz unlöslicher Kiesel-erde zurück; 100 Grm. der Flüssigkeit enthielten demnach 0,0306 Grm. oder etwa $\frac{1}{32}$ pC. Kieselsäure.

Nachdem alle einfachen Carbonate in Bicarbonate umgewandelt sind, wird also *das alkalische Silicat vollständig von der Kohlensäure zersetzt, und die Kieselsäure wird gallertartig ausgeschieden*. Die geringe Menge Kieselsäure, welche durch Eindampfen der die Bicarbonate enthaltenden Flüssigkeit erhalten wurde, war höchst wahrscheinlich als freie Kieselsäure in der Flüssigkeit enthalten. — Vollständig von diesen abweichende Resultate hat dagegen G. Bischof erhalten. Derselbe leitete Kohlensäure durch ein alkalisches Silicat, bemerkte aber keine wesentliche Ausscheidung von Kieselsäure, und folgerte daraus, weil die Lösung jetzt kohlensaure Alkalien enthielt, dafs allerdings eine Zersetzung des Silicats vor sich gegangen sei, aber in der Weise, dafs sich neben dem kohlensauren Alkali ein saures kieselsaures Alkali gebildet habe (Bischof, Lehrbuch der Geologie I, 2, S. 824 u. ff.). An einer anderen Stelle sagt er ausdrücklich, dafs alkalische Silicate selbst in concentrirtem Zustande und bei grossem Ueberschufs an Kohlensäure unzersetzt in wässriger Auflösung bestehen können (ebendas. S. 511). Es ist jedoch anzunehmen, dafs Bischof die Durchleitung von Kohlensäure nicht lange genug fortgesetzt hat. Benutzte er zu dem Versuche

auch eine ganz verdünnte Silicatlösung, aus der keine bedeutende Ausscheidung erfolgen konnte, so ist die Annahme der Bildung eines sauren kieselsauren Alkali's doch nicht zulässig; denn wir haben oben gesehen, daß Salzsäure, nachdem die durch Kohlensäure ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt ist, in dem Filtrat keine Ausscheidung mehr bewirkt, was doch jedenfalls hätte der Fall sein müssen, wenn ein saures kieselsaures Alkali zugegen war, welches durch Salzsäure ja würde zersetzt worden sein.

Außerdem ist bereits durch andere Chemiker darauf aufmerksam gemacht worden, daß ein kieselsaures Alkali durch Kohlensäure völlig zersetzt wird; Doveri bestätigt dieses (Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 400); Liebig sagt ganz ausdrücklich, *daß die löslichen Silicate durch Kohlensäure vollkommen zersetzt werden*, daß eine Auflösung von Wasserglas zu Gallerte erstarrt, wenn Kohlensäure durchgeleitet wird, daß diese Zersetzung auch in ganz verdünnten Auflösungen vor sich geht, und in diesem Falle wahrscheinlich die Kieselsäure in Wasser gelöst bleibt u. s. w. (Liebig, Agriculturchemie, 6. Aufl., S. 112).

Nach dem also, was vorliegt, können diese Versuche Bischof's nicht als maßgebend betrachtet werden; dadurch werden aber auch die Schlußfolgerungen unhaltbar, die derselbe aus seinen, diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen für die Geologie ableitet, wenn er sagt: „daß in Gewässern unter allen Umständen neben alkalischen Carbonaten oder Bicarbonaten alkalische Silicate vorhanden sein können, daß es mithin ganz einerlei sei, ob die Gewässer nur eine geringe Menge Kohlensäure enthalten, oder ob sie mit Kohlensäure gesättigte Sauerlinge sind.“

Aus den Resultaten vorliegender Versuche läßt sich vielmehr der Schluß ziehen, daß wenn Gewässer vollständig mit Kohlensäure gesättigt sind, eine vollkommene Zersetzung

der darin enthaltenen Kali-Natron-Silicate eintreten wird, daß daher von Feldspath abfließende kohlensäuerliche Gewässer neben Carbonaten und Bicarbonaten auch freie Kieselsäure in Lösung enthalten, während die abfließenden süßen Gewässer vorzugsweise neben den Carbonaten alkalische Silicate enthalten werden.

Um die Löslichkeit der Kieselsäure in verschiedenen Lösungsmitteln zu bestimmen, wurde die Kieselsäure aus dem Kali-Natronsilicat durch Kohlensäure gallertartig gefällt, zuerst mit Wasser ausgewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure längere Zeit in der Kälte behandelt und wiederum mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keine Trübung mehr zeigte. Sodann wurde die reine Kieselsäure mit den betreffenden Flüssigkeiten in der Kälte längere Zeit unter häufigerem Umschütteln in Berührung gelassen, darauf die ungelöst gebliebene Kieselsäure abfiltrirt und vom Filtrat ein bestimmtes Gewicht verdampft; der aus feinen weißen Blättchen bestehende Rückstand war jedes Mal reine Kieselsäure.

Es ergeben sich aus diesen Versuchen folgende Resultate :

1) 100 Theile reines Wasser, mit Kieselsäurehydrat kalt digerirt, lösen = 0,021 Theile oder etwa $\frac{1}{48}$ pC. SiO_2 .

2) Von reinem Wasser, durch welches in Unterbrechungen während 6 Tagen $13\frac{1}{2}$ Stunden lang Kohlensäure geleitet wurde, während es in einem Glaszylinder mit Kieselsäurehydrat in Berührung war, lösen 100 Theile = 0,0136 Theile Kieselsäure oder etwa $\frac{1}{74}$ pC. Daraus ergiebt sich das Verhältniß der Löslichkeit der Kieselsäure in reinem Wasser zur Löslichkeit in kohlensäuerlichem Wasser wie 3 : 2.

3) 100 Theile verdünnte Salzsäure von 1,088 spec. Gewicht, 11 Tage in der Kälte mit Kieselsäurehydrat digerirt lösen = 0,0172 Theile oder etwa $\frac{1}{58}$ pC. Kieselsäure. — Als die salzsaure Lösung langsam verdunstet wurde, setzten sich

an die Wände der Porcellanschale eben solche büschelförmige Krystallnadeln von Kieselsäurehydrat an, wie sie bereits Doveri beobachtete (Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 400).

Das Verhältniß der Löslichkeit der Kieselsäure in reinem Wasser zur Löslichkeit in verdünnter Salzsäure ist wie 5 : 4.

4) 100 Theile einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welche 5 Theile trockenes anderthalb-kohlensaures Ammoniak und 95 Theile Wasser enthält, lösen = 0,02 Theile oder $\frac{1}{50}$ pC. Kieselsäure.

5) 100 Theile einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, welche nur 0,1 pC. trockenes anderthalb-kohlensaures Ammoniak enthält, lösen = 0,062 Theile oder etwa $\frac{1}{16}$ pC. Kieselsäure.

Zwischen der Löslichkeit der Kieselsäure in der mehr concentrirten und der Löslichkeit in der sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak ist also ein sehr bedeutender Unterschied. In dem einen Falle scheint das kohlen-saure Ammoniak durchaus gar keinen Einfluß auf die Löslichkeit der Kieselsäure ausgeübt zu haben; denn reines Wasser löst ungefähr dieselbe Menge. Dagegen hat das kohlen-saure Ammoniak in dem sehr verdünnten Zustande die Löslichkeit entschieden vermehrt; es ist zu vermuthen und wird durch die nachfolgenden Versuche noch wahrscheinlicher gemacht, daß sich ein Theil der Kieselsäure mit einem Theil des kohlen-sauren Ammoniaks zu kieselsaurem Ammoniak verband, daß aber beim Eindampfen der Lösung das Salz zersetzt wurde und reine Kieselsäure zurückblieb.

Als ein Theil dieser letzten Kieselsäurelösung in einem nicht dicht verschlossenen Gefäße an der Luft stehen blieb, wurde bald eine Trübung der Flüssigkeit bemerkbar, kleine Flocken von Kieselsäurehydrat schieden sich aus; wahrscheinlich wurde durch die Bildung von doppelt-kohlen-saurem

Ammoniak kieselbares Ammoniak wieder zersetzt. Die Flocken wurden abfiltrirt und beim Eindampfen einer gewissen Menge des Filtrats fand es sich, daß 100 Theile desselben noch 0,0288 Theile oder etwa $\frac{1}{34}$ pC. Kieselsäure gelöst gehalten hatten; wir haben oben gefunden, daß eine fast gleiche Menge Kieselsäure (in 100 = 0,0306) von der doppelt-kohlensauren Natron und doppelt-kohlensauren Kali enthaltenden Flüssigkeit in Lösung gehalten wurde, jedenfalls eine interessante Uebereinstimmung.

6) 100 Theile einer Ammoniakflüssigkeit, welche 19,2 pC. wasserfreies NH^3 enthält, in einem dicht verschlossenen Gefäße mit Kieselsäurehydrat digerirt, lösen = 0,071 Theile oder circa $\frac{1}{14}$ pC. Kieselsäure.

7) 100 Theile einer verdünnten Ammoniakflüssigkeit, welche 1,6 pC. wasserfreies NH^3 enthält, lösen unter gleichen Umständen = 0,0986 Theile oder fast $\frac{1}{10}$ pC. Kieselsäure.

Ammoniakflüssigkeit, namentlich aber verdünnte, befördert also die Löslichkeit der Kieselsäure sehr bedeutend, und es ist kaum zu bezweifeln, daß dieses durch Bildung von kieselbarem Ammoniak bewirkt wird. Später komme ich auf diesen Punkt nochmals zurück.

Mit den Beobachtungen von J. Fuchs stimmen die Resultate vorliegender Versuche theilweise nicht überein, indem derselbe angiebt, daß 100 Theile kaltes Wasser nur 0,013 Kiesel-erde, und verdünnte Salzsäure von 1,115 spec. Gewicht nur 0,009 pC. Kiesel-erde lösen (diese Annalen LXXXII, 119; im Auszuge: Pharm. Centr. 1852, 502; Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1852, 369).

Diese Differenz erklärt sich vielleicht daraus, daß Fuchs zu seinen Versuchen Kieselsäure benutzte, welche durch Einleiten von Fluorsiliciumgas in Wasser dargestellt war, und daß diese Kieselsäure vielleicht einen geringeren Grad von Löslichkeit besitzt, als diejenige, welche durch Einleiten von

Kohlensäure in ein alkalisches Silicat dargestellt wird. Das relative Verhältniß der Löslichkeit der Kieselsäure in reinem Wasser zur Löslichkeit in verdünnter Salzsäure ist nach Fuchs' und meinen Untersuchungen ungefähr dasselbe (nach Fuchs wie 3 : 2, nach meinen Untersuchungen wie 6 : 5); genauer würde es vielleicht übereinstimmen, wenn die zu den Versuchen benutzte Salzsäure dasselbe spec. Gewicht gehabt hatte.

Die Resultate dieser Versuche über die Löslichkeit der Kieselsäure berechtigen zu folgenden Schlusfolgerungen :

- 1) Alle Gewässer können freie Kieselsäure gelöst halten.
- 2) Die süßen Gewässer werden je nach den Gebirgsarten, durch welche sie fließen, entweder die Kieselsäure in Form von Silicaten, oder in Form von freier Kieselsäure enthalten, gröfstentheils freilich wohl in ersterer Form.
- 3) In Kohlensäuerlingen kann ebenfalls freie Kieselsäure gelöst vorkommen.
- 4) Bei der langsamen Zersetzung der alkalischen Silicate im Boden, an der die Kohlensäure jedenfalls einen bedeutenden Antheil nimmt, wird die Kieselsäure, wenn ein hinreichender Ueberschuß an freier Kohlensäure vorhanden ist, stets als freie Kieselsäure ausgeschieden, welche aber, da ihre Menge zur Zeit niemals sehr bedeutend sein kann, gröfstentheils vom Wasser wird gelöst werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Pflanzen in den meisten Fällen die Kieselsäure, die sie zu ihrer Nahrung bedürfen, als gelöste freie Kieselsäure in sich aufnehmen werden. Es findet diese Ansicht ausserdem eine Unterstützung in dem bedeutenden Gehalte an Kieselsäure, neben den verhältnißmäfsig geringen Mengen von Alkalien in den Aschen der Getreidearten und Gräser, wie namentlich Haidlen's Analyse der Asche eines guten Wiesenheus zu zeigen vermag. Derselbe fand in 100 Theilen Asche (Liebig's Agriculturchemie, 6. Aufl., S. 203) :

Kieselerde	60,1
Phosphorsauren Kalk . . .	16,1
Phosphorsaures Eisenoxyd . . .	5,0
Kalk	2,7
Magnesia	8,6
Gyps	1,2
Schwefelsaures Kali . . .	2,2
Chlorkalium	1,3
Kohlensaures Natron . . .	2,0
Verlust	0,8.

An Alkalien konnte dieser bedeutende Ueberschufs an Kieselerde nicht gebunden sein; es muß daher angenommen werden, daß ein bedeutender Antheil als gelöste freie Kieselsäure in die Pflanze gelangt sei.

5) Der Umstand, daß kohlenensaures Ammoniak und Aetzammoniak die Löslichkeit der Kieselsäure in Wasser zu fördern vermögen, macht es wahrscheinlich, daß Kieselsäure sich in ammoniakhaltigem Wasser als *kieselsaures Ammoniak* aufzulösen vermag.

Um über diesen letzten Punkt jedoch bestimmtere Resultate zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt:

I. Die wässerige Lösung eines Kali-Natronsilicates wurde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, die ausgeschiedene Kieselsäure so lange auf dem Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Quecksilberchlorid durchaus keine Trübung mehr zeigte; es wurde also kein überschüssiges kohlenensaures Ammoniak von der Kieselsäure mehr umschlossen; es kann nur noch chemisch Ammoniak mit der Kieselsäure verbunden sein. Nachdem dieselbe auf dem Filter etwas abgetrocknet war, ihre gelatinöse Beschaffenheit jedoch noch nicht verloren hatte, wurde eine Probe derselben in einem ganz reinen Porcellanschälchen mit reiner Natronlauge übergossen und ein Stäbchen mit Salzsäure

darüber gehalten : *alsbald stiegen deutliche Nebel von Salmiak auf*; es war also Ammoniak mit der Kieselsäure verbunden gewesen.

Als 9 Tage später, nachdem die Kieselsäure lufttrocken geworden war und eine erdige Beschaffenheit angenommen hatte, eine andere Probe nach derselben Methode auf Ammoniak geprüft wurde, wurde wiederum die Entwicklung von Salmiaknebeln, wenn auch in geringerer Menge, beobachtet; das kieselsaure Ammoniak war also noch nicht vollständig wieder zersetzt worden. Eine nähere Bestätigung fand diese Annahme, als eine quantitative Bestimmung des Gehalts an Ammoniak in einer Probe der lufttrockenen Kieselsäure vorgenommen wurde, indem eine gewogene Menge mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, mit dieser eingedampft und mäßig erhitzt wurde; der gebildete Salmiak wurde durch Wasser von der unlöslichen Kieselsäure getrennt, die wässrige Lösung des Salmiaks mit Platinchlorid eingedampft, aus der Menge des Ammoniumplatinchlorids wurde berechnet, dass mit 230,7 Mgrm. der betreffenden Kieselsäure 2,6 Mgrm. Ammoniumoxyd verbunden waren, und nehmen wir für das kieselsaure Ammoniak die Formel NH_4O , SiO_3 an, so entsprechen 2,6 Ammoniumoxyd 7,1 neutralem kieselsaurem Ammoniak. In 100 Theilen der untersuchten Kieselsäure sind also 3,1 Theile kieselsaures Ammoniak enthalten, allerdings eine sehr geringe Menge; aber es wird dadurch bewiesen, dass selbst im lufttrockenen Zustande noch ein Theil des kieselsauren Ammoniaks bestehen kann.

II. Eine andere Probe der wässrigen Kali-Natron-Silicatlösung wurde mit Chlorammonium versetzt und die ausgeschiedene gallertförmige Kieselsäure so lange auf dem Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Quecksilberoxydul durchaus keine Trübung mehr zeigte. Nachdem die Kieselsäure etwas abge-

trocknet war, wurde wie oben auf Ammoniak geprüft und eine reichliche Nebelbildung wahrgenommen; also auch in diesem Falle ist kieselbares Ammoniak gebildet worden; 9 Tage später konnte nur eine geringe Nebelbildung an einer anderen Probe mehr bemerkt werden. Wiederum 4 Wochen später wurde wie bei dem vorigen Versuche der Gehalt an Ammoniak in einer gewogenen Menge dieser Kieselsäure bestimmt; es fanden sich in 100 Theilen derselben jedoch nur 1,46 pC. kieselbares Ammoniak (NH_4O , SiO_2), halb so viel, wie in der oben untersuchten Kieselsäure.

Die Resultate dieser Untersuchungen erlauben also in Bezug auf die Bildung von kieselbarem Ammoniak folgende Schlüsse zu ziehen :

1) Es muß angenommen werden, daß die Kieselsäure im gelatinösen Zustande das Ammoniak chemisch zu binden vermag.

2) Verliert die Kieselsäure ihren gelatinösen Zustand durch Austrocknen an der Luft, so verliert sie auch allmählig das Vermögen, das Ammoniak chemisch gebunden zu halten; die Zersetzung geht langsam vor sich; denn auch Kieselsäure, die bereits mehrere Wochen der Luft ausgesetzt war, enthielt noch einen geringen Antheil an kieselbarem Ammoniak.

Schließlich bemerke ich, daß sämtliche Versuche im chemischen Laboratorium des physiologischen Instituts zu Göttingen unter Leitung des Hrn. Prof. Boedeker von mir ausgeführt wurden.
