

Isomerisation stattfindet und daß diese eine Änderung der Assoziationsfähigkeit zur Folge hat.

Wir wollen noch bemerken, daß wir den Mol-Bestimmungen der unverseiften Depolymerisate nicht die hohe Beweiskraft zusprechen, wie den verseiften Präparaten, trotzdem auch diese Werte nicht unbefriedigend sind (Spalte 12), da immerhin geringe Anteile von Schwefelsäure (von der Acetolyse herrührend) gelegentlich Veranlassung zu größeren Differenzen geben können, zumal bei höherer Temperatur in Naphthalin (Spalte 13).

Wir untersuchen zurzeit die methylierten und äthylierten Bioseanhydride, die wir inzwischen durch Alkylierung des unlängst von uns aufgefundenen Doppelanhydrids aus Cellulose mit Acetylchlorid (Abhandlung V) erhalten haben.

Wir behalten uns vor, auf Schlußfolgerungen, die sich aus dieser und der vorhergehenden Abhandlung für den Aufbau der Cellulose ergeben, erst später zurückzukommen.

### 370. Erich Schmidt und Franz Duysen: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten. (Mitteilung II.)

(Eingegangen am 2. November 1921.)

Um aus Pflanzenteilen Inkrusten zu entfernen, kann man sich an Stelle der abwechselnden Behandlung mit Chlordioxyd und Natriumsulfit<sup>1)</sup> vorteilhaft einer Lösung von Chlordioxyd in Essigsäure<sup>2)</sup> bedienen. Diese Methode ist der zuvor erwähnten insofern überlegen, als die von Chlordioxyd angegriffenen Inkrusten sich gleichzeitig in der Essigsäure lösen.

Demnach läßt sich nach der Einwirkung von Chlordioxyd-Essigsäure auf Pflanzenteile leicht entscheiden, ob Skelettsubstanzen durch Chlorzink-Jod-Lösung blaufärbbare Polysaccharide enthalten oder nicht, denn eine eindeutige Reaktion mit Chlorzink-Jod-Lösung tritt erst nach dem Entfernen der Inkrusten ein.

Vornehmlich für mikrochemische Untersuchungen wird Chlordioxyd-Essigsäure infolge seiner einfachen Handhabung und Lagerbeständigkeit von Bedeutung sein.

Bemerkt sei noch, daß die Zellwände durch die Einwirkung von Chlordioxyd-Essigsäure etwas quellen. Da die Quellung jedoch vollkommen gleichmäßig stattfindet und der Zellverband nicht gelöst

<sup>1)</sup> E. Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1860 [1921].

<sup>2)</sup> Nach gemeinschaftlichen Versuchen mit Hrn. Eberhard Geisler.

wird, gleicht das anatomische Bild der mit Chlordioxyd-Essigsäure behandelten Pflanzenteile in allen Einzelheiten dem des ursprünglichen Materials.

### Versuche.

Herstellung von Chlordioxyd-Essigsäure<sup>1)</sup>. Chlordioxyd, in der beschriebenen Weise<sup>2)</sup> aus 40 g Kaliumchlorat entwickelt, wird in etwa 750 ccm 50-proz. Essigsäure aufgelöst. Als Vorlage dient eine mit Eis-Kochsalz gekühlte braune Flasche. Eine so bereitete, gesättigte Chlordioxyd-Lösung ist annähernd 1.3-n., enthält im l etwa 17.5 g Chlordioxyd und zeigt nach Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat eine ganz schwache Opaleszenz durch Chlorsilber.

Zur Titration einer so konzentrierten Chlordioxyd-Lösung verfährt man folgendermaßen: 10 ccm Chlordioxyd-Essigsäure werden aus der Bürette<sup>3)</sup> in der beschriebenen Weise<sup>3)</sup> in einen mit etwa 60 ccm Wasser beschickten Meßkolben von 100 ccm Inhalt eingelassen. Hierauf wird der Meßkolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, der Kolbeninhalt durchgeschüttelt und 10 ccm dieser verdünnten Chlordioxyd-Lösung, wie angegeben<sup>3)</sup>, mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat-Lösung titriert.

Da Chlordioxyd sich mit Essigsäure erst allmählich umsetzt, so ist Chlordioxyd-Essigsäure, in diffusem Tageslicht aufbewahrt, als lagerbeständig zu bezeichnen.

2 ccm Eisessig; 24 Stdn.			
Angew. ccm $\frac{n}{30}$ -ClO <sub>2</sub>	. . . . .	8.55) 8.57)	8.56
Gef. » » »	. . . . .	8.58) 8.50)	
Differenz in ‰	. . . . .		-0.23.

Um inkrustenfreie pflanzliche Skelettsubstanzen im Verhalten gegenüber Chlorzink-Jod-Lösung zu prüfen, übergießt man in einer Flasche mit Glasstopfen Pflanzenteile, z. B. Schnitte, die zur mikroskopischen Untersuchung dienen können, mit Chlordioxyd-Essigsäure. Nach 24 Stdn. werden die Präparate aus dem Reaktionsgemisch entfernt, gewässert und mit Chlorzink-Jod-Lösung behandelt.

Die Skelettsubstanzen nachstehend aufgeführter Pflanzenteile, die ursprünglich durch Chlorzink-Jod-Lösung nicht gefärbt werden, zeigen, mit Chlordioxyd-Essigsäure behandelt, auf Zusatz von Chlorzink-Jod-Lösung nachstehende Reaktionen:

<sup>1)</sup> Nach gemeinschaftlichen Versuchen mit Hrn. Paul Arndt.

<sup>2)</sup> B. 54, 1861 [1921].    <sup>3)</sup> B. 54, 1862 ff. [1921].

Blau- oder Violett-Färbung wird durch +, Nicht- bzw. durch Jod-Speicherung bedingte Gelb- oder Braun-Färbung durch — wiedergegeben. Bemerkt sei noch, daß die durch Phloroglucin-Salzsäure bewirkte Rotfärbung, die ursprüngliche Pflanzenteile zeigen können, nach Entfernung der Inkrusten durch Chlordioxyd-Essigsäure unterbleibt.

1. *Cladophora fracta*: Skelettsbst. —; Zellinhalt +. Durch Jod-Jodkalium-Lösung wird der Zellinhalt gleichfalls blau gefärbt.
2. *Chara crinata*: Skelettsbst. —; Zellinhalt +. Durch Jod-Jodkalium wird der Zellinhalt gleichfalls blau gefärbt.
3. *Fucus vesiculosus*: Skelettsbst. —.
4. *Batrachospermum moniliforme*: Skelettsbst. —.
5. *Phragmidium Rubi*, Teleutosporen: Skelettsbst. —
6. *Merulius lacrimans*, Mycel: Skelettsbst. —.
7. *Fomes fomentarius*, Fruchtkörper: Skelettsbst. —.
8. *Claviceps purpurea*, Sklerotium: Skelettsbst. —.
9. *Cladonia pyxidata*: Skelettsbst. —.
10. *Cladonia rangiferina*: Skelettsbst. —.
11. *Sphagnum cuspidatum*: Skelettsbst. +. Jüngere Pflanzenteile erscheinen erst nach längerer Zeit durch Chlorzink-Jod-Lösung schwach violett gefärbt.
12. *Polytrichum pilosum*, junge Pflanzenteile: Skelettsbst. —; Zellinhalt +. Durch Jod-Jodkalium-Lösung wird der Zellinhalt nicht blau gefärbt.
13. *Strutiopteris germanica*: Skelettsbst. +.
14. *Equisetum hiemale*: Skelettsbst. +.
15. *Equisetum limosum*, ältere Pflanzenteile: Skelettsbst. +.
16. *Pinus silvestris*, Holz: Skelettsbst. +.
17. *Taxodium distichum*, Baumstumpf aus der Braunkohle von Groß-Räschen (Nieder-Lausitz): Skelettsbst. +.
18. *Juncus effusus*, Gefäßbündel: Skelettsbst. +.
- »    »    , Sternparenchym: Skelettsbst. —
19. *Fagus sylvatica*, Holz, Skelettsbst. +.
20. *Nuphar luteum*, innere Haare in Stengel und Blatt: Skelettsbst. —
- »    , Rinde des Rhizoms, } äußere Begrenzungsschicht: Ske-
- } lettsbst.: —; darunter liegende
- } Schichten: Skelettsbst. +
- »    »    , Blattspurstränge: Skelettsbst. —.
21. *Nymphaea alba*. Das zur Untersuchung dienende Rhizom, durch Humifizierung vollkommen geschwärzt und brüchig, wird durch Einwirkung von Chlordioxyd-Essigsäure gebleicht und weich. Äußere Begrenzungsschicht der Rinde: Skelettsbst. —. Schwammgewebe: Skelettsbst. +.
22. *Cydonia vulgaris*, Steinzellen in der Frucht: Skelettsbst. —.
23. *Ceiba pentandra*, Haare der Frucht: Skelettsbst. +, bis auf eine zarte, äußere Grenzschicht.
24. *Diospyros Ehenum*, Kernholz: Skelettsbst. +.
25. *Asclepias spec.*, Samenhaare: Skelettsbst. +, bis auf eine zarte, äußere Grenzschicht.
26. *Vincetoxicum officinale*, Samenhaare: Skelettsbst. +, bis auf eine zarte, äußere Grenzschicht.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß die in der Fruchtschale vieler Kompositen-Früchte vorkommenden dunkel gefärbten Substanzen, die sogenannten Phytomelane<sup>1)</sup>, durch Chlordioxyd-Essigsäure gelöst werden. Diese Tatsache ist an dem Perikarp von *Xanthium spinosum*, *Helianthus annuus* und *Bideus pilosus* festgestellt werden.

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Chlordioxyd auf tierische Gewebe geben sowohl in anatomischer, als auch in physiologisch-chemischer Hinsicht interessante Aufschlüsse, über die demnächst berichtet werden soll.

Berlin, Chem. Univ.-Labor. und Landw. Hochschule.

---

<sup>1)</sup> Vgl. H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, S. 319 ff. [1913].