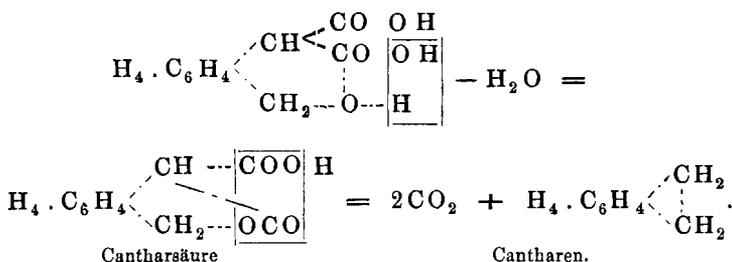
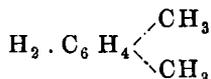


Säure sei, welche man aus Analogie Diacantharsäure nennen könnte:



Nimmt man für das Letztere die Formel



an, so wäre es als Dimethylbenzoldihydrür das Analogon der als Methylpropylbenzoldihydrür angesehenen Terpene.

Wie oben angegeben, laufen neben dieser Hauptreaction noch andere, untergeordnete nebenher. Die beobachtete Bildung von Xylylsäure erklärt sich durch eine halbe Kohlensäureabspaltung, wobei die Gruppe — (O --- CO) — vor der Gruppe COOH beseitigt würde, gerade wie beim Uebergang [der Terebinsäure in Pyroterebinsäure, hier ausserdem mit einer theilweisen Oxydation von H₂ verbunden, gerade wie beim Uebergang von Terpenten in Cymol durch freiwillige Oxydation an der Luft. Eine solche Abspaltung von H₂ würde die beobachtete Bildung von Kohlenoxyd erklären. Dass aus Xylylsäure leicht Xylol entstehen kann, ist selbstverständlich. Endlich sei noch erwähnt, dass bei weiterer Zersetzung der Pyroterebinsäure, wie hier, auch eine Buttersäure entsteht.

Basel, Universitätslaboratorium, November 1878.

560. F. Ullik: Ueber gallertartige Kieselsäure und über eine unorganische Membran.

(Eingegangen am 3. November.)

Es ist bekannt, dass, wenn man eine etwas verdünntere Wasserglaslösung in Chlorwasserstoffsäure giesst und dabei ein gewisses Verhältniss nicht überschreitet, man eine klare Lösung erhält, welche nach einiger Zeit zu einer fast ganz durchsichtigen Gallerte erstarrt. Ich weiss nicht, ob Jemand schon den Versuch gemacht hat, diese Gallerte, so wie sie ist, auszuwaschen. Ich habe sie häufig erzeugt und hielt lange Zeit ein vollständiges Auswaschen für unmöglich, fand aber das Gegentheil, als ich es endlich einmal probirte. Behandelt man die

Gallerte, ohne im geringsten ihren Zusammenhang zu stören, wiederholt mit Wasser und zwar so lange, bis eine Probe des letzten Waschwassers nach längerer Berührung kein Opalisiren mit Silberlösung mehr zeigt, so gelingt es, alles Chlornatrium und die Chlorwasserstoffsäure vollständig zu entfernen, und man erhält reine Kieselsäure in Gestalt einer durchscheinenden, gelatinösen Masse von ganz unveränderter Form. Diese trocknet an der Luft zu einer durchsichtigen, in grössere oder kleinere Stücke zerspringenden, ganz dem Hyalith ähnlichen Substanz ein, welche ziemlich hart ist; dabei zeigt sich ein bedeutendes Schwinden, ungefähr auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens. 0.4 g im trockenen Zustande, von einem Stücke herührend, das nur so weit ausgewaschen war, dass das letzte Waschwasser mit Silberlösung noch ein Opalisiren zeigte, gaben beim Auflösen in Flusssäure und Abdampfen im Platinschälchen einen Rückstand von nur 0.0016 g. Dieser Kieselsäure entspricht annähernd die Zusammensetzung SiO_3H_2 ; doch lassen sich keine constanten Zahlenwerthe für den Wasserstoff erhalten. Rasch zum Glühen erhitzt, zerspringen die Stücke zu einem glänzenden Sande; erhitzt man jedoch sehr behutsam bei ganz allmählig gesteigerter Temperatur, so kann man zuletzt heftig glühen und erhält so grössere, unversehrte Stücke, welche glasartig, ganz rein und durchsichtig sind. Das specifische Gewicht der ungeglühten fand ich schwankend zu 1.907 und 1.84, also ganz analog dem Opal, mit dem verschiedenen Wassergehalt jedenfalls im Zusammenhang stehend. Das durch Glühen erhaltene Anhydrid zeigte ebenfalls keine genau übereinstimmenden Resultate bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes. Ich überzeugte mich, dass es noch einen gewissen Grad von Hygroskopicität besitzt, indem ich in einem nach dem Glühen einige Zeit an der Luft gelegenen Stücke 2.6 pCt. Wasser fand. Erst als ich unmittelbar nach dem Glühen, also wasserfrei gewogene Mengen in das Piknometer brachte, erhielt ich übereinstimmende Resultate, nämlich bei zwei Bestimmungen 2.322 und 2.324. Es besitzt also das specifische Gewicht des Tridymits.

Das Gelingen des Auswaschens der Gallerte in ganzen, grossen, unverletzten Stücken musste mich auf den Gedanken führen, dass dies nur möglich sein kann, wenn Diffusion stattfindet, und daher weiter zu dem Schlusse, dass diese gelatinöse Kieselsäure die Eigenschaften einer Membran haben müsse. Nach einigen missglückten Versuchen gelang es mir, dies mit voller Sicherheit nachzuweisen. Die Schwierigkeit liegt darin, dass die Gallerte gegen Erschütterungen äusserst empfindlich ist, indem sich dadurch feine Risse bilden, durch welche dann Flüssigkeiten durchsickern. Bei geschicktem Vorgehen und subtiler Behandlung lässt sich aber diese Schwierigkeit überwinden. Die Membran aus dieser Kieselsäure stellte ich auf zweierlei Art her.

1) Einem Präparatenglas mit weitem Halse wurde der Boden abgesprengt; in ein sehr weites, niedriges, cylindrisches Glasgefäss mit ebenem Boden wurde auf letzteren eine Kautschukplatte gelegt, darauf ein Stück schwedisches Fliesspapier, auf dieses jenes Glas mit dem Halse nach abwärts fest angedrückt. Das Papier wurde dann ringum etwas eingefettet. In das Innere des Glases wurde nun die entsprechende Mischung von Salzsäure und Wasserglaslösung eingegossen. Gleich nach dem Erstarren wurde das Gefäss mit Wasser gefüllt, das Präparatenglas umgelegt, so dass es ganz unter Wasser war, und vorsichtig das Papier abgelöst. Durch Abziehen des Wassers und wiederholtes Erneuern desselben, ohne das Glas viel zu bewegen, wurde die Membran vollkommen ausgewaschen. So erhielt ich einen Dialysator mit einer die Mündung vollkommen dicht verschliessenden Kieselsäuremembran von etwa 3mm Dicke, welcher bei vorsichtiger Hantirung zu mehreren Versuchen diente, ohne dass die Membran verletzt ward.

2) Um eine dünne Membran herzustellen, wurde um die Rundung eines Becherglases, dessen Boden abgesprengt war, gerade so wie dies mit Pergamentpapier geschieht, schwedisches Filtrirpapier festgebunden. Dann wurde die Mischung von Salzsäure und Wasserglaslösung eingegossen; das Papier auch aussen damit begossen, so dass es ganz imprägnirt war. Aus dem Innern wurde die Flüssigkeit fast ganz wieder ausgegossen. Nach der Gallertbildung wurde in ganz derselben Weise gewaschen wie in 1). Dadurch wurde auf der Papierunterlage eine dünne Membran erhalten von etwa 0.5 mm Dicke.

Es wurde nun in bekannter Weise eine Dialysirvorrichtung hergestellt. Der Dialysator mit der freien, dicken Membran wurde auf Schnüren frei aufgehängt, der mit der Papiermembran vorsichtig auf drei im Dreieck gestellte, auf dem Boden des weiten Gefässes mit Siegellack befestigte Korke gesetzt.

Zunächst musste nun die eine charakteristische Eigenschaft einer Membran constatirt werden, nämlich, dass sie nicht filtrationsfähig ist. Zu diesem Behufe wurde in das äussere Gefäss der Dialysirvorrichtung Wasser gebracht, bis die Membran untergetaucht war, dann in das Innere des Dialysators, so dass das Wasser im letzteren etwa 12mm höher stand als im äusseren Gefäss; der Stand der Flüssigkeit in beiden wurde genau markirt. Das Ganze wurde, mit einer Glasglocke bedeckt, in einem ungeheizten Zimmer, dessen Temperatur 10° C. betrug, stehen gelassen. Nach 8 Tagen noch war der Stand der Flüssigkeit völlig unverändert, daher die betreffende Eigenschaft erwiesen.

Auf die Weise, wie man eine organische Membran gewöhnlich auf ihre Unversehrtheit probirt, geht es hier nicht, da, wenn die Membran auf einer Seite der Luft ausgesetzt ist, an dieser Oberfläche ein Abtrocknen, in Folge dessen eine Verziehung und ein Rissigwerden

stattfindet, so dass alsbald das Wasser durchsickert. Ist aber die Kieselsäuremembran auf beiden Seiten von Wasser umgeben, so hält sie einen ziemlichen Druck aus, ohne Verletzung zu erhalten. Sodann wurden Dialysen vorgenommen und zwar

A. Dicke, freie Membran.

1) In dem Dialysator kamen 50 ccm einer 20procentigen Rohrzuckerlösung; das äussere Wasser wurde mit der Lösung in gleiches Niveau gebracht, das Ganze, mit einer Glocke bedeckt, stehen gelassen. Nach drei mal 24 Stunden war die Flüssigkeit im Dialysator 12 mm höher als aussen. Der in das äussere Wasser übergegangene Zucker wurde bestimmt. Er betrug 14 pCt. von der in den Dialysator gebrachten Zuckermenge.

2) In den Dialysator wurden 50 ccm einer 20procentigen Chlornatriumlösung, und das Wasser in gleiches Niveau gebracht. Nach 78 Stunden 15 mm Niveaudifferenz. Durchgegangenen 51 pCt. des angewandten Chlornatriums.

3) 20ccm einer 4 procentigen Chlornatriumlösung im Dialysator — gleiches Niveau. — Nach 3 mal 24 Stunden Niveaudifferenz 6mm; durchgegangenes Chlornatrium 33.75 pCt.

4) 20 ccm einer 10 procentigen Dextrinlösung im Dialysator — gleiches Niveau. — Nach 3 mal 24 Stunden Niveaudifferenz nur 3mm; durchgegangenes Dextrin 4 pCt. des angewandten.

B. Dünne Membran mit Papierunterlage.

1) 50 ccm 20 procentiger Zuckerlösung im Dialysator — gleiches Niveau. — Nach 3 mal 24 Stunden 20 mm Niveaudifferenz; durchgegangener Zucker 49.5 pCt.

2) 50 ccm 20 procentiger Chlornatriumlösung im Dialysator — gleiches Niveau. — Nach 36 Stunden 8mm Niveaudifferenz; durchgegangenes Chlornatrium 64.2 pCt.

Schliesslich wurde noch folgender, dem bekannten, einfachen, physikalischen Vorlesungsexperiment nachgeahmter Versuch angestellt. Bei einem gewöhnlichen Trichterrohr wurde auf ähnliche Weise, wie bei dem Präparatengläse, oben 1), die Trichtermündung durch eine Kieselsäuremembran von 3 mm Dicke geschlossen, und letztere vollkommen ausgewaschen. Dann wurde auf bekannte Weise die Dialysirvorrichtung zusammengestellt, in das äussere Gefäss Wasser, in das Innere des Trichterrohres eine concentrirte Kupfersulfatlösung gebracht bis zu dem Punkte, wo der Trichter in das Rohr übergeht, die Flüssigkeiten in gleiches Niveau gestellt und das Ganze stehen gelassen. Nach 24 Stunden war in der Röhre die Flüssigkeit 13 cm hoch gestiegen, und das äussere Wasser deutlich blau gefärbt.

Durch diese Versuche ist wohl der Beweis geliefert, dass die gelatinöse Kieselsäure vollständig den Charakter einer Membran besitzt. Da man es hier mit einer chemisch genau bekannten Substanz zu thun hat, eine beliebige Dicke der Membran herstellen kann (was alles bei einer organischen Membran nicht der Fall), so dürfte diese unorganische Membran vielleicht sehr geeignet sein zum Studium der dialytischen Erscheinungen und der Gesetze, die dabei walten. Auch könnte sie möglicher Weise zu physiologischen Zwecken sich verwenden lassen.

561. H. Schröder: Beiträge zum Volumengesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Carlsruhe.]

(Eingegangen am 25. November.)

E. Die Barium- und Strontiumstere.

43) Die Barium- und Strontiumstere ist in der Regel $= \overline{5.85}$; im Sulfat ist sie auf $\overline{5.80}$ erniedrigt. Sie erleidet wohl auch noch in einigen anderen Verbindungen kleine Modificationen und ist vielleicht im Nitrat sehr unbedeutend erhöht. Die Beobachtungen sind jedoch zur Zeit noch nicht übereinstimmend genug, um dies festzustellen.

Ich habe eine grössere Reihe eigener, hierher gehöriger Beobachtungen vorzulegen. Sind sie in meinen Dichtigkeitsmessungen oder in Poggendorffs Annalen schon publicirt, so bezeichne ich dies durch den Zusatz (D. M.) oder (P. A.). Von fremden Beobachtungen führe ich wieder nur die aus denselben sich ergebenden Volume an. Ich setze das in Barium- oder Strontiumstere berechnete Volum hinzu; es liegt dem beobachteten äusserst nahe, und stimmt bei scharfen Beobachtungen mit diesem genau überein.

α. Carbonate, Sulfate, Selenate, Chromate.

1. Bariumcarbonat $= \text{BaCO}_3$; $m = 197$. Ber. $v = 8 \times \overline{5.85} = \underline{46.80}$. Beob. gefälltes: $s = 4.216$ bis 4.235 Schröder; $v = 46.7$ bis 46.5 (P. A.) Witherit: $v = 45.8$ Mohs; 45.8 Karsten.

2. Strontiumcarbonat $= \text{SrCO}_3$; $m = 147.6$. Ber. $v = 7 \times \overline{5.85} = \underline{40.95}$. Beob. gefälltes: $s = 3.620$ Schröder; $v = 40.8$ (P. A.) Strontianit: $v = 40.9$ Mohs; 40.7 Karsten.

3. Bariumsulfat $= \text{BaSO}_4$; $m = 233$. Ber. $v = 9 \times \overline{5.80} = \underline{52.2}$. Beob. gefälltes: $s = 4.512$ Schröder; $v = 51.6$ (P. A.); $v = 51.5$ G. Rose. Schwerspath: i. M. $v = 52.1$ G. Rose; 52.1 Kopp; 52.4 Mohs.

4. Strontiumsulfat $= \text{SrSO}_4$; $m = 183.6$. Ber. $v = 8 \times \overline{5.8} = \underline{46.4}$. Beob. gefälltes: $s = 3.707$ Schröder; $v = 49.5$