

den Rändern der Glasplatte nach dem Trocknen viel kleiner als in der Mitte. Diese und ähnliche Erscheinungen beruhen darauf, daß das Salz nach den Stellen hindiffundiert, wo die verdünnteste Lösung ist. Da die Schicht am Rande der Platte zuerst eintrocknet, ist hier nach dem Trocknen der Salzgehalt am kleinsten. Läßt man einen Tropfen Silbernitratlösung in eine mit Kaliumbichromat versetzte Gelatinegallerte hineindiffundieren, so lagert sich das Silberchromat nicht zusammenhängend, sondern in schmalen konzentrischen Schichten ab. Auch diese Erscheinung ist auf den Diffusionsstrom zurückzuführen. Grube.

Zsigmondy, R., Ueber Dialyse der kolloiden Kieselsäure. (Festschrift für J. M. van Bemmelen, 1910.)

Th. Graham erhielt durch Dialyse von salzsäurehaltigem Natriumsilikat kolloide Lösungen der Kieselsäure, die sich bis zu 14 Proz.  $\text{SiO}_2$  durch Eindampfen konzentrieren ließen, während andererseits E. Jordis feststellte, daß reine Hydrosole sich nicht über 1 - 2 Proz.  $\text{SiO}_2$  konzentrieren lassen. Auch brauchte E. Jordis zur Dialyse viel längere Zeit als Th. Graham. Um diese Widersprüche aufzuklären, hat Verf. gemeinsam mit Heyer den Gegenstand neu untersucht. Zunächst wurde festgestellt, daß die Dialyse am langsamsten bei dicken Pergamentmembranen, viel schneller bei Fischblasen und Kollodiummembranen verläuft. Bei Pergamentmembranen hat man die kleinsten, bei Kollodiummembranen die größten Verluste an  $\text{SiO}_2$ . Eine Kollodiummembran, die für kolloides Silber undurchlässig war, ließ den größten Teil der Kieselsäure diffundieren. Diese Tatsache stützt die Anschauung von F. Mylius und E. Groschuff, daß die Kieselsäure oder eine ihrer Verbindungen zunächst in kristalloide Lösung vorhanden ist.

Mit Hilfe eines besonders konstruierten Dialysators gelang es, in 20 Stunden die Chlorionen der Kieselsäurelösung soweit zu entfernen, daß Silbernitrat im Dialysatorinhalt keine Trübung mehr hervorrief. Die so erhaltene Lösung ließ sich bis 12,5 Proz.  $\text{SiO}_2$  konzentrieren. Die Lösung enthielt noch geringe Verunreinigungen, hauptsächlich Natriumsulfat, kolloide Tonerde und kolloides Eisenoxyd, die sich durch Dialyse besonders schwer entfernen lassen. Zusatz von Natriumsulfatlösung erniedrigt, Zusatz von Natronlauge oder Salzsäure erhöht die Beständigkeit der kolloiden Kieselsäure. Man wird die Neutralsalze, die die Koagulation der Kieselsäure begünstigen, entfernen können, wenn man unter Zusatz von etwas Salzsäure dialysiert. Grube.

Bayliss, W. M., Der osmotische Druck elektrolytisch dissoziierter Kolloide. (Vortrag, gehalten a. d. VIII. internationalen Physiologen-Kongreß, Wien, 27. 30. September 1910.)

Gewisse Salze, die im undissoziierten Zustand kolloide Eigenschaften zeigen, verhalten sich ebenso, wenn sie elektrolytisch dissoziiert sind. Dieses beruht darauf, daß, obwohl nur das eine Ion sich im kolloiden Zustand befindet (es kann nicht durch Pergamentpapier oder Kollodium diffundieren), auch das entgegengesetzt geladene Ion infolge elektrostatischer Anziehungskräfte nicht diffundieren kann.

Es ist nun die Frage, ob der in derartigen Fällen gemessene osmotische Druck beiden Ionen zusammen zukommt, oder nur dem nicht diffundierenden Ion.

Frühere Arbeiten des Verfassers haben gezeigt, daß Kongorot, eines der elektrolytisch dissoziierten Kolloide, bei einer Verdünnung von ungefähr 50 Litern, einen osmotischen Druck hat, der nahezu dem Druck gleich ist, welcher sich unter der Voraussetzung berechnet, daß der gesamte Farbstoff in einzelnen, weder dissoziierten noch assoziierten Molekeln in der Lösung vorhanden ist. In verdünnteren Lösungen ist der Druck eher noch höher, und in konzentrierteren niedriger. Das Verhalten der verdünnten Lösungen zeigt, daß das Natriumion allerdings eine Rolle spielt, wiewohl eine kleinere als man erwarten sollte. Untersucht man das Natriumsalz des Kaseins, so erhält man etwas mehr als das Doppelte des osmotischen Druckes, welchen das nicht diffundierbare Ion allein zeigen würde.

Dampfdruckmessungen nach Barger's Methode geben osmotische Druckwerte von Kongorotlösungen, die den mit Pergamentpapier-Osmometern gemessenen Drucken entsprechen.

Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Neutralsalz stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein zwischen den Lösungen innerhalb und außerhalb der Membran. Dieser entspricht der Annahme von W. Biltz, welche besagt, daß gleich viel diffundierbare Ionen auf beiden Seiten sind. Nimmt man an, daß das Kolloid sich auf der Innenseite der Membran befindet, so ist daher die Konzentration des fremden Anions innen kleiner als außen.

Der osmotische Druck ist indessen niedriger, als die Konzentration des nicht diffundierbaren Ions es erwarten läßt. Offenbar kann sich dieser Gleichgewichtszustand nicht einstellen, wenn die Lösung des fremden Elektrolyten verdünnter ist, als die diejenige der diffundierbaren Ionen der kolloiden Lösung, und auch dann nicht, wenn die äußere Flüssigkeit reines Wasser ist. Sehr interessant ist die Wirkung des Kohlendioxydes bei derartigen Salzlösungen, da sie die Mißerfolge einiger früherer Forscher erklärt, welche konstante osmotische Drucke zu erhalten suchten bei kolloiden Salzen, deren Anion allein nicht diffundierbar und deren Kation gewöhnlich Natrium ist. Weder Kongorot noch das Natriumsalz des Kaseins sind in Lösung in irgendwie meßbarem Grade hydrolytisch gespalten. Auch kann kein Natriumhydroxyd außerhalb der Membran nachgewiesen werden läßt man jedoch Kohlendioxyd zutreten, so bildet sich Natriumbikarbonat außerhalb der Membran, und man kann es durch Eindampfen der Lösung gewinnen. Diese Tatsache findet darin ihre Erklärung, daß durch Massenwirkung ein kleiner Bruchteil der Na-Ionen des Kolloids sich mit Kohlendioxyd unter Bildung des Karbonates, des sauren Salzes oder der freien Säure verbindet. Ersteres kann diffundieren, während letzteres ausgefällt wird oder große assoziierte Komplexe bildet. Der osmotische Druck fällt ständig in dem Maße, wie das Na-Ion langsam verschwindet.

Ein Problem, welches noch weitere Untersuchung erfordert, ist die Wirkung der Assoziation auf die elektrolytische Dissoziation. Scheinbar spielen Oberflächenspannungen eine Rolle bei der hier geschilderten Erscheinung, da der osmotische Druck bei Gegenwart von salzylsaurem oder cholsaurem Natron beträchtlich höher ist, als bei Gegenwart einer gleich dissoziierten Lösung von Natriumchlorid. Grube.