ersetzen. Es würde dadurch Wasser und Schwefel gebildet, welcher letztere von Zeit zu Zeit wieder durch Schwefelkohlenstoff gelöst werden könnte. (*Bl. für Handel u. Gewerbe.* 1864.)

B.

Einfluss des Schwefelkohlenstoffs auf die Gesundheit.

Die durch das Einathmen des Schwefelkohlenstoffs auf den menschlichen Organismus entstehenden Wirkungen sind sehr bedenklich und die Lage der bei dessen Fabrikation beschäftigten Arbeiter wirklich sehr traurig. Wenige dieser Arbeiter verheirathen sich, denn man weiss, dass sie selten oder niemals Kinder erzeugen. Die Krankheits-Symptome bestehen hauptsächlich in Folgendem: Eingenommenheit des Kopfes und theilweiser Irrsinn; schwache Augen; verdorbener Geschmacksinn, indem alles, was man isst, an Schwefel erinnert; schlechtes Gehör; Erhöhung des Appetits bis zur Gefrässigkeit; fast beständige Uebelkeit; Störung der Respiration, des Blutumlaufs und der Secretions-Functionen.

Die Krankheit weicht nur dann, wenn man sich von den Fabrikräumen entfernt hält. Bis jetzt kennt man aber noch keinen Stoff, welcher den Schwefelkohlenstoff in den Künsten und Gewerben zu ersetzen im Stande wäre, um die Fabrikation desselben aufzugeben. (*Chem. News. — Wittst. Vierteljahrsschr. Bd. 13. 4.*)

B.

Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer analoger Colloide; von Th. Graham.

Unsere Kenntnisse der Löslichkeit der Körper beziehen sich hauptsächlich auf krystallinische Salze und kaum auf die sogenannten Colloide. Kieselsäurehydrat z. B., welches zu diesen gehört, ist im löslichen Zustande eigentlich ein flüssiger Körper, wie Alkohol, der sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen lässt. Von Löslichkeitsgraden kann bei der Kieselsäure nur insofern die Rede sein, als man dabei ihren gelatinösen Zustand im Auge hat, in welchem sie gewöhnlich für unlöslich gehalten wird. Die Kieselgallerte kann mehr oder weniger Wasser enthalten und im Verhältniss dieses Wassergehalts scheint sie mehr oder weniger löslich zu sein. Eine Gallerte, welche 1 Proc. Kieselsäure enthält, giebt mit kaltem Wasser eine Lösung, in der etwa 1 Th. Kieselsäure auf 5000 Th. Wasser kommt, eine 5procentige Gallerte giebt

eine Lösung von 1 Th. in 10,000 Th. Wasser. Ein schwächeres Hydrat ist noch weniger löslich, und schliesslich, wenn die Gallerte wasserfrei gemacht wird, scheint die gummiartige weisse Masse völlig unlöslich zu sein, gleich der pulverigen leichten Kieselsäure, die man bei der Analyse von Silicaten durch Eintrocknen einer mit Salzen durchdrungenen Gallerte erhält.

Die Liquidität der Kieselsäure wird nur durch eine Veränderung afficirt, welche permanent ist: die Coagulation oder Pectisation, durch welche die Säure in den gallert- oder pectinartigen Zustand versetzt wird, indem sie ihre Mischbarkeit mit Wasser verliert. Die Liquidität ist permanent im Verhältniss des Verdünnungsgrades der Kieselsäure und scheint durch niedrige Temperatur begünstigt zu werden. Concentrirung und Erhöhung der Temperatur sind ihr dagegen ungünstig. Eine flüssige Kieselsäure von 10 — 12 Proc. gelatinirt freiwillig in einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, sofort beim Erhitzen. Eine 5procentige Lösung hält sich 5 — 6 Tage, eine 2procentige 2 — 3 Monate, eine 1procentige 2 Jahre. Bei noch grösserer Verdünnung wird wahrscheinlich mit der Zeit gar keine Veränderung eintreten, und daher die Möglichkeit, dass Kieselsäure in der Natur im aufgelösten Zustande existiren kann. Uebrigens zeigt keine Lösung, wie schwach oder stark sie sein mag, irgend Neigung, Kieselsäure in krystallinischer Form abzuscheiden. Die Bildung des Quarzes bleibt demnach räthselhaft; man muss annehmen, dass sie überaus langsam in unmessbaren Zeiträumen und aus äusserst verdünnten Lösungen statt findet. Die Gelatinirung der flüssigen Kieselsäure wird durch die Gegenwart fester pulveriger Körper befördert. So gelatinirt eine 5procentige Lösung in Berührung mit Graphit in 1 — 2 Stunden, eine 2procentige in zwei Tagen. Im ersteren Falle bemerkt man eine Temperaturerhöhung von $1,1^{\circ}\text{C}$.

Dem schliesslichen Gelatiniren geht eine allmälige Verdickung der Flüssigkeit voran. Kurz vor derselben fliesst die Kieselsäure wie Oel.

Eine vorherrschende Eigenthümlichkeit der Colloide ist die Neigung ihrer Partikel, zu adhären, sich zu häufen und zusammenzuziehen. Diese Idio-Attraction offenbart sich in der allmäligen Verdickung der Flüssigkeit und führt endlich zum Gelatiniren. In der Gallerte selbst schreitet diese Synairesis noch vor, bewirkt Absonderung von Wasser und Ausscheidung eines Gerinnsels, sie endigt

mit der Bildung einer harten glasartigen Masse, welche wasserfrei ist, wenn das Wasser verdunsten kann. Die starke Synairesis der Hausenblase, welche im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden, bewirkt, dass beim Abziehen der Decke vom Glase etwas des letzteren mit abgerissen wird. Glas selber gehört zu den Colloiden und die Adhäsion der Colloide unter einander scheint grösser zu sein, als die zwischen Colloiden und Krystalloiden. Hausenblasengallerte in gleicher Weise auf Kalkspath oder Glimmer eingetrocknet, adhärirt nicht an der Oberfläche und löst sich leicht davon ab. Polirte Glasplatten darf man nicht mit einander in Berührung lassen, da sie fest an einander adhäriren. So ist auch die Adhäsion der Fragmente von glasartiger Phosphorsäure ein bekanntes Beispiel der Colloid-Synairesis.

Erwägt man, dass die Colloid-Phase der Materie das Resultat einer eigenthümlichen Attraction der Molecüle ist, einer Eigenschaft, die der Materie niemals ganz fehlt, aber bei der einen Substanz sich stärker entwickelt zeigt als bei der andern, so ist nicht zu verwundern, dass sich colloidische Charaktere nach beiden Seiten hin in den flüssigen, wie in den festen Zustand hin verbreiten. Sie zeigen sich in der Klebrigkeit der Flüssigkeiten einerseits, in der Weichheit und Tendenz zur Adhäsion bei festen Körpern andererseits. Metaphosphorsaures Natron in der Hitze geschmolzen, ist ein wahres Glas oder Colloid, wenn aber dieses Glas einige Minuten unter dem Schmelzpunkte erhalten wird, so nimmt es eine krystallinische Structur an, ohne die Durchsichtigkeit zu verlieren. Wasser als Eis stellt eine ähnliche intermediäre Form zwischen Colloid und Krystalloid dar, als ersteres zeigt es sich adhäsiv und geneigt zum Anfrieren.

Es ist unnöthig, hier auf die Thatsache zurückzukommen, dass flüssige Kieselsäure durch alkalische Salze, auch solche von geringer Löslichkeit, wie kohlenaurer Kalk, so leicht gerinnt; nur das sei erwähnt, dass die Gegenwart von letzterem Salze sich so lange nicht mit dem gleichzeitigen Vorhandensein gelöster Kieselsäure verträgt, bis das Verhältniss der letztern zum Wasser sich auf $\frac{1}{10000}$ reducirt.

Gewisse flüssige Substanzen unterscheiden sich darin von den Salzen, dass sie auf das Gelatiniren der Kieselsäure geringen oder gar keinen Einfluss haben. Andererseits sind dieselben Flüssigkeiten aber auch keine Präservative der Fluidität der Colloide, wenigstens nicht mehr

als hinzugefügtes Wasser. Zu diesen inactiven Verdünnungsmitteln der Kieselsäure gehören Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Weinsäure, Zuckersyrup, Glycerin und Alkohol. Diese alle aber und manche andere zeigen ein wichtiges Verhalten zur Kieselsäure, welches von dem gelatinirenden Einfluss der Salze sehr verschieden ist. Sie sind nämlich im Stande, das Wasser des Kieselsäurehydrats, sei dasselbe im flüssigen oder gelatinösen Zustande, zu ersetzen und neue Substitutionsproducte zu bilden.

Eine flüssige Verbindung von Alkohol und Kieselsäure wird erhalten, indem man Alkohol zu wässriger Kieselsäure fügt und der Mischung unter der Luftpumpe durch Aetzkalk oder trocknes kohlensaures Kali das Wasser entzieht. Oder man hängt einen zur Dialyse geeigneten Beutel von Pergamentpapier, welcher das Gemisch enthält, in einen mit Alkohol gefüllten Becher, das Wasser diffundirt und im Beutel bleibt die flüssige Verbindung von Alkohol und Kieselsäure. Hierbei ist zu beachten, dass die Kieselsäure in der alkoholischen Lösung nicht mehr als ein Procent betragen darf, da diese sonst bei dem Experiment leicht gerinnt. Nennt man das flüssige Hydrat der Kieselsäure Hydrosol, das gelatinirte Hydrogel, so heissen die entsprechenden Verbindungen mit Alkohol Alkosol und Alkogel.

Erstere Verbindung, 1 Proc. Kieselsäure enthaltend, ist eine farblose Flüssigkeit, in der weder durch Wasser noch Salz, noch durch Berührung mit unlöslichem Pulver Niederschläge entstehen. Sie kann ohne Veränderung zum Kochen erhitzt werden, gelatinirt aber durch Concentration. Die Kieselsäure ist darin weniger fest gebunden, als im Hydrosol, aber gleichfalls mit variirender Kraft, indem eine kleine Parthie des Alkohols so fest zurückgehalten wird, dass er verkohlt, wenn man die resultirende Gallerte bei hoher Temperatur einer raschen Destillation unterwirft. Nicht eine Spur von Kieselsäureäther findet sich in dieser Art Verbindungen. Die Gallerte brennt mit Leichtigkeit an der Luft und hinterlässt alle Kieselsäure als weisse Asche.

Alkogel, die feste Verbindung, entsteht, indem man gelatinöse Kieselsäure von 8 — 10 Proc. Gehalt in absoluten Alkohol legt und letzteren bis zur völligen Entfernung des Wassers mehrmals erneuert. Sie ist gewöhnlich etwas opalisirend und im Ansehen dem Hydrogel ähnlich. In Wasser gelegt, diffundirt allmählig der Alkohol und Hydrogel bildet sich wieder.

Aus dem Alkogel lassen sich durch Substitution mit anderen Flüssigkeiten eine Menge ähnlicher gallertartiger Körper darstellen. Dabei ist eine Bedingung, dass Alkohol und die zu substituierende Flüssigkeit mischbar sind. So werden Verbindungen mit Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff gebildet. Wiederum entspringen aus dem Aetherogel verschiedene Verbindungen, welche in Aether lösliche Flüssigkeiten, z. B. fette Öele, enthalten. Die Bildung der Glycerinverbindung wird durch die geringe Flüssigkeit des Glycerins erleichtert. Taucht man Kieselsäurehydrat in Glycerin und erhitzt damit zum Kochen, so destillirt Wasser ohne anderweitige Veränderung der Gallerte, als dass die opalisirende Gallerte vollkommen farblos und durchsichtig wird, so dass sie unter dem Glycerin nicht zu sehen ist. Aber eine Portion Kieselsäure löst sich und zugleich mit der Glyceringallerte entsteht ein Glycerosol.

Das Glycerogel ist etwas weniger voluminös, als das Hydrogel. Beim Erhitzen schmilzt es nicht, das Glycerin geht fast ganz über, nur gegen das Ende findet eine geringe Zersetzung statt.

Die Schwefelsäureverbindung, das Sulfogel, ist mit Leichtigkeit aus dem Hydrogel dargestellt. Ein Klumpen hydratischer Kieselsäure bleibt äusserlich unversehrt, indem man ihn in Schwefelsäure taucht, die mit 2 — 3 Vol. Wasser verdünnt ist, und dann allmähig bis zum Vitriolöl fortschreitet. Das Sulfogel sinkt in der Säure nieder und kann mit einem Ueberschuss derselben destillirt werden, ohne seine Durchsichtigkeit und gallertartige Beschaffenheit zu verlieren. Es hat einen geringern Umfang als das ursprüngliche Hydrogel, ist durchsichtig und farblos. Beim Destilliren werden die letzten Portionen Schwefelsäure stärker zurückgehalten, der Siedepunct der Schwefelsäure wird dabei überschritten und schliesslich bleibt die Kieselsäure als weisse poröse bimsteinartige Masse zurück. Unter Wasser bildet sich daraus wieder Hydrogel, mit Alkohol entsteht zuletzt Alkogel. Aehnliche Gallerten lassen sich leicht darstellen mit Salpetersäure, Essigsäure, Ameisensäure. Sie sind alle völlig durchsichtig.

Die Darstellung der oben beschriebenen Kieselsäureverbindungen deutet einen viel weitern Umfang der Affinität bei einem Colloide an, als man voraussetzen konnte. Die organischen Colloide sind ohne Zweifel mit einer gleich ausgedehnten Verwandtschaftskraft begabt, welche für den Physiologen wichtig werden kann. Daraus, dass

sich eine Masse gelatinöser Kieselsäure, statt des Wassers mit Alkohol oder selbst Olein verbinden kann, ohne Veränderung der Form, lässt sich vielleicht die Durchdringung der eiweissartigen Substanz der Membran durch fette und andere unlösliche Körper erklären, welche bei der Verdauung statt zu finden scheint. Noch merkwürdiger sind die flüssigen Verbindungen der Kieselsäure. Die flüssige Alkoholverbindung weist darauf hin, dass eine Verbindung des Colloids Eiweiss mit Olein bestehen könne, welche gleichfalls löslich wäre und mit dem Blute circuliren würde.

Der schwache Zusammenhang zwischen den in verschiedene physikalische Classen gehörenden Colloiden und Krystalloiden verdient Beachtung. Wenn eine solche Verbindung in eine Flüssigkeit gebracht wird, so kann die höhere Diffusionskraft des Krystalloids dessen Trennung von dem Colloide bewirken. So scheidet sich aus dem Kieselsäurehydrat das Wasser, ein Krystalloid, von der Säure, einem Colloide, um in Alkohol zu diffundiren, und wenn der Alkohol wiederholt erneuert wird, so wird alles Wasser entfernt, indem der Alkohol, ein anderes Krystalloid, statt des Wassers sich mit der Säure verbindet. Das im Uebermaass vorhandene Liquidum (hier der Alkohol) bemächtigt sich vollständig der Kieselsäure. Umgekehrt verläuft der Process, wenn Alkogel in eine beträchtliche Menge Wasser gebracht wird, alsdann tritt der Alkohol ausser Verbindung wegen der leichten Diffusion in Wasser und das jetzt im Ueberschuss vorhandene Wasser bemächtigt sich wieder der Kieselsäure. Solche Vorgänge stellen den überwältigenden Einfluss der Masse ins Licht.

Selbst die Verbindungen der Kieselsäure mit Alkalien widerstehen nicht der zersetzenden Kraft der Diffusion. Eine 1 — 2procentige Lösung von kieselsaurem Natron erleidet bei der Dialyse mit Wasser im Vacuum (um Kohlensäure abzuhalten) eine allmälige Zersetzung, indem Aetznatron in das Wasser übergeht. Das Gelatiniren flüssiger Kieselsäure und vieler anderer Colloide in Berührung mit kleinen Mengen von Salzen geschieht auf eine noch nicht zu erklärende Weise. Andererseits kann die gelatinöse Kieselsäure durch sehr wenig Alkali wieder flüssig gemacht werden. Diese Veränderung geht nach und nach vor sich, indem 1 Th. Aetznatron in 10000 Th. Wasser gelöst 200 Th. Kieselsäure (trocken berechnet) bei 100° C. in 60 Minuten flüssig macht.

Gelatinöse Zinnsäure wird ebenfalls leicht durch eine kleine Quantität Alkali selbst bei gewöhnlicher Temperatur flüssig gemacht. Nachdem das Alkali diese Wirkung ausgeübt, kann es wieder von dem Colloide durch Diffusion in Wasser auf einem zur Dialyse geeigneten Apparate getrennt werden. Die Auflösung dieser Colloide unter solchen Umständen lässt sich als analog ansehen mit der Auflösung unlöslicher organischer Colloide, welche bei der thierischen Verdauung wahrgenommen wird, mit dem Unterschiede, dass das Solvens hier nicht sauer, sondern alkalisch ist. Flüssige Kieselsäure stellt sich dar als das Pepton gallertartiger Kieselsäure, und dies Flüssigwerden der letzteren durch eine Spur Alkali kann man als die Verdauung oder Peptisation dieser Gallerte betrachten. Die reinen Gallerten der Thonerde, des Eisenoxyds und der Titansäure, durch Dialyse bereitet, nähern sich mehr dem Eiweiss, da sie durch geringe Mengen von Salzsäure verdaut, peptisirt werden.

Flüssige Zinn- und Metazinnsäure. Die erstere wird durch Dialyse des Zinnchlorids mit einem Zusatz von Alkali oder des zinnsauren Natrons mit Salzsäure bereitet. In beiden Fällen bildet sich erst eine Gallerte im Apparat, aber in dem Maasse als die Salze diffundiren, wird die Gallerte durch das wenige zurückbleibende freie Alkali wieder aufgelöst. Das Kali kann durch fortgesetzte Diffusion entfernt werden, wozu einige Tropfen Jodtinctur behülflich sind. Die flüssige Zinnsäure wird durch Erhitzen in flüssige Metazinnsäure verwandelt. Beide werden auffallend leicht durch kleine Mengen von Salzsäure oder Salzen gallertförmig.

Flüssige Titansäure erhält man durch kaltes Auflösen von gallertartiger Titansäure in ein wenig Salzsäure und nachherige Dialyse. Die Flüssigkeit darf nicht mehr als 1 Proc. Titansäure enthalten, sonst gelatinirt sie von selbst; im verdünnten Zustande ist sie beständig. Sowohl Titansäure, wie die beiden Zinnsäuren geben dieselben Verbindungen mit Alkohol etc., wie die Kieselsäure.

Flüssige Wolframsäure. Das Dunkel, welches so lange über der Wolframsäure geschwebt, ist durch die dialytische Untersuchung aufgehellt. Sie ist in der That ein merkwürdiges Colloid, von dem bisher nur die Gallertform bekannt war. Flüssige Wolframsäure erhält man durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer fünfprocentigen Lösung von wolframsaurem Natron in unzurei-

chender Menge, um das Alkali zu neutralisiren, und darauf folgende Dialyse: In etwa drei Tagen findet sich die Säure rein mit ungefähr 20 Proc. Verlust, indem die Salze gänzlich diffundirt sind. Merkwürdiger Weise wird die reine Säure weder durch Säuren noch Salze selbst bei Siedhitze coagulirt. Zur Trockne verdampft, bildet sie glasige Schuppen wie Gummi oder Gelatine, die zuweilen so stark an der Oberfläche der Abdampfschale adhären, dass sie Stücke davon losreißen. Sie kann bis 200° C. erhitzt werden, ohne Verlust ihrer Löslichkeit oder Uebergang in den Gallertzustand, aber nahe der Rothglühhitze erleidet sie eine Molecularveränderung und verliert zugleich 2,42 Proc. Wasser. Wenn Wasser zu unveränderter Wolframsäure hinzugefügt wird, so wird sie teigig und klebrig wie Gummi, sie bildet mit etwa ein Viertel Wasser eine Flüssigkeit von solcher Dichte, dass Glas darauf schwimmt. Die Lösung braust mit kohlensaurem Natron. Der Geschmack der in Wasser gelösten Wolframsäure ist nicht metallisch oder sauer, sondern bitter und zusammenziehend. Auflösungen derselben von 5,20, 50, 66,5 und 79,8 Proc. zeigen bei 19° C. ein spec. Gewicht von 1,0475, 1,2168, 1,8001, 2,396 und 3,243. Im Vacuum abgedampft, ist die Wolframsäure farblos, an der Luft wird sie durch desoxydirende Wirkung organischer Stoffe grün. Flüssige Kieselsäure wird durch Beimischung von Wolframsäure vor dem Gelatiniren bewahrt, ein Umstand, der wahrscheinlich mit der Bildung der kürzlich von Marignac beschriebenen Doppelverbindung zusammenhängt.

Molybdänsäure ist wie die Wolframsäure bisher nur in unlöslicher Form bekannt gewesen. Krystallisirtes molybdänsaures Natron in Wasser gelöst, wird durch überschüssige Salzsäure ohne sofortige Präcipitation zersetzt. Man dialysirt die Flüssigkeit unter jeweiliger Nachfühlung von Salzsäure. Nach drei Tagen bleiben ungefähr 60 Proc. Molybdänsäure im reinen Zustande zurück. Die Lösung derselben ist gelb, schmeckt adstringirend, reagirt sauer auf Lackmus, braust mit kohlensauren Salzen und besitzt grosse Stabilität. Lösliche Molybdänsäure hat im trocknen Zustande dasselbe gummiartige Ansehen wie Wolframsäure, und absorbirt Wasser aus feuchter Luft. Beide Säuren verlieren ihren colloidischen Charakter durch Verbindung mit Natron und geben verschiedene krystallisirbare Salze. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 2. Aug. 1864. p. 63 ff.*) Wp.