

EIN VERSUCH ZUR DEMONSTRATION DER OSMOSE.

Von A. Thiel.



ur Demonstration osmotischer Erscheinungen eignet sich die Versuchsanordnung von Tammann¹⁾ sehr gut, auch ohne Anwendung des Schlierenapparates, wenn man recht grosse Konzentrationsunterschiede der Membrano gene wählt; es sind insbesondere, wenn man aus einer zur Spitze ausgezogenen Röhre einen Tropfen gesättigter Kaliumferrocyanid-Lösung in verdünnte Kupfersulfat-Lösung austreten lässt, die Verdünnungsschlieren in der Ferrocyanid-Lösung sehr gut zu sehen, da sie wolkenartig in der hellen Flüssigkeit aufsteigen, während die Konzentrationsschlieren in der Kupfersulfat-Lösung als bewegungslose Streifen oder Bänder erscheinen.

Auch für die Projektion des Phänomens für ein grösseres Auditorium dürften die aufsteigenden Schlieren das auffallendere Objekt darstellen.

Sehr deutlich kann man nun das Fortschreiten der Osmose durch die Kupferferrocyanid-Membran durch folgenden Versuch veranschaulichen, den der Verfasser noch nirgends beschrieben, bzw. zur Demonstration der Osmose verwertet gefunden hat.

Lässt man aus einem Tropfglase (einem zur Spitze ausgezogenen, dünnen Glasrohr, dessen weites Ende durch eine Gummikappe verschlossen ist) einen Tropfen kalt gesättigter Ferrocyanid-Lösung in eine verdünnte Kupfersulfat-Lösung austreten und schleudert ihn dann durch eine gelinde Erschütterung ab, so sinkt er zunächst zu Boden. Dort beginnt nun ein rasches Wachstum, dessen möglichst gleichmässigen Verlauf man am besten durch gelegentliches, vorsichtiges Umrühren der Kupfersulfat-Lösung unterstützt; man verhindert auf diese Weise, dass die Membran an dem Boden des Gefässes festhaftet, wodurch ein zu einseitiges Wachstum nach oben und sogar ein vollständiges Durchwachsen der Zelle durch die ganze Lösung hindurch bis an die Oberfläche veranlasst werden kann. Dehnt sich also nun die Zelle in möglichst gleichförmigem Wachstum immer stärker aus, so wird der anfangs sehr grosse Unterschied im Volumgewicht des Zellinhaltes und der äusseren Lösung immer kleiner, und schliesslich wird der Zellinhalt sogar spezifisch leichter als die Kupfersulfat-Lösung. Nach bekannten Prinzipien muss sich die Zelle immer mehr aufrichten, be-

rührt dann den Boden nur eben noch und steigt schliesslich, anfangs langsam, dann immer rascher, auf, wenn das Gewicht der Membran, der „Ballonhülle“, durch den Auftrieb überkompensiert wird. Die Zelle bleibt dann an der Oberfläche der Lösung hängen, bis die zunehmende Verdickung der Membran ein erneutes, endgültiges Untersinken verursacht.

Die Konzentrationsgrenzen der Membrano gene, innerhalb deren dieses „Ballonphänomen“ möglich ist, lassen sich leicht aus den Volumgewichten der fraglichen Lösungen und den Isotonieverhältnissen ermitteln.

Wenn man die von Tammann (l. c.) gegebenen Tabellen isotonischer Lösungen zu Grunde legt, so findet man, dass mit einer 0,842 *m-n*-Kupfersulfat-Lösung eine 0,313 *m-n*-Kaliumferrocyanid-Lösung isosmotisch ist. Wenn man gesättigte Ferrocyanid-Lösung anwendet, ergibt sich die obere Grenze für die Kupfersulfat-Lösung zu etwa 0,98 *m-n*. Das Volumgewicht dieser Lösung ist das der gesättigten Kaliumferrocyanid-Lösung, nämlich 1,145. Ein Tropfen gesättigter Ferrocyanid-Lösung sinkt also in allen verdünnteren Kupfersulfat-Lösungen unter. Da nun, wie man durch eine mässige Extrapolation aus den Werten der Tabelle von Tammann berechnen kann, die mit einer 0,98 *m-n*-Kupfersulfatlösung isotonische Ferrocyanid-Lösung nur etwa 0,38 *m-n* ist, so muss ein Tropfen gesättigter Ferrocyanid-Lösung, die 0,61 *m-n* ist, auch in den konzentriertesten Kupfersulfat-Lösungen, in denen er noch untersinkt, wegen der sehr grossen Ueberlegenheit seines osmotischen Druckes schwellen und mit hin schliesslich aufsteigen.

Diese günstigen Volumgewichtsverhältnisse bleiben auch in viel verdünnteren Lösungen erhalten. So haben z. B. eine zweiprozentige Kupfersulfat-Lösung und eine 2,15 prozentige Ferrocyanid-Lösung das gemeinsame Volumgewicht 1,0126. Die erstere ist 0,081, die letztere 0,051 *m-n*. Isotonisch ist mit der Kupfersulfat-Lösung aber eine nur etwa 0,031 *m-n*-Ferrocyanid-Lösung. Auch hier ist also die Isotonie noch längst nicht erreicht, wenn die Zelle zu steigen beginnt.

Mit fortschreitender Verdünnung verschiebt sich allerdings das Verhältnis des Auftriebes zum Membrangewicht immer mehr zu ungunsten des ersteren, zumal, da in den nunmehr immer längeren Zeiten, die zur Ausgleichung des Volumgewichtes notwendig sind, die Membran

¹⁾ Wied. Ann. **34**, 299 (1888).

sich merklich verstärkt. Hierdurch wird der Konzentration der Kupfersulfat-Lösung auch nach unten zu eine Grenze gesetzt.

Das Phänomen ist mit Sicherheit in einigen Minuten zu beobachten, wenn man kalt gesättigte Kaliumferrocyanid-Lösung und 0,5 *m-n*-Kupfersulfat-Lösung anwendet. Gelegentliches Misslingen des Versuches infolge Festhaltens

der Zelle am Boden wird reichlich aufgewogen durch die dann besonders überraschende, formenreiche Entwicklung der Zelle durch Sprossungen, Ausstülpungen und Verästelungen, die an organisierte Materie erinnert.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, den 26. Februar 1906.

(Eingegangen: 27. Februar.)

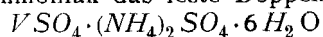
EINIGE BEMERKUNGEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG UND ÜBER DIE EIGENSCHAFTEN DER VANADO- UND VANADISALZE.

Von T. F. Rutter.



Die Notizen von Stähler und Wirthwein¹⁾ über die Darstellung einiger Verbindungen des dreiwertigen Vanadins und die Arbeit von Chilesotti²⁾ veranlassen mich, einige vorläufige Ergebnisse einer Arbeit jetzt mitzuteilen. Gelegentlich einer auf Veranlassung von Prof. Dr. Luther unternommenen Untersuchung über die Oxydation der zwei-, bzw. dreiwertigen Stufe des Vanadins, insbesondere durch Sauerstoff, nahm ich dazu Anlass, die Darstellungsweise der beiden Stufen zu prüfen. Die elektrolytische Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadosulfat nach Piccini und Marino³⁾ gelingt leicht, nicht gelungen ist mir bisher die Herstellung des festen Salzes. Da, wie bekannt, eine saure Vanadosalzlösung freiwillig Wasserstoff entwickelt und da diese Wasserstoffentwicklung nach meiner Erfahrung durch Platin bedeutend begünstigt wird, so ist die Verwendung einer Platinelektrode, wie leicht ersichtlich, nicht sehr zweckmässig.

In der Tat gelingt die Reduktion mittels einer Quecksilberelektrode wegen der grossen „Ueberspannung“ weit leichter. Insbesondere gelingt es leicht, bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak das feste Doppelsalz



in beliebigen Mengen in kurzer Zeit herzustellen. Die von Piccini und Marino mitgeteilten stark reduzierenden Eigenschaften dieser Salze konnte ich bestätigen⁴⁾; ich füge noch folgende Beobachtungen hinzu: Die saure Vanadosalzlösung hat die Eigenschaft, Bromsilber glatt zu reduzieren; es ist beabsichtigt, auf das Studium dieses Vorganges in seinen Verwendungen in der Photographie einzugehen. Zur Nachweisung

des Vanadosalzes kann man sich nach Piccini und Marino des schwefelsauren Kupfers bedienen, das augenblicklich einen roten Niederschlag von metallischem Kupfer hervorruft. Noch besser zeigte sich schwefelsaures Silber, das auch in sehr verdünnten Lösungen einen Niederschlag erzeugte, nachdem Kupfersulfat versagt hatte. Die Empfindlichkeit dieses Vorganges wird durch Kupfersalzzusatz beträchtlich vergrössert; auch Spuren des Vanadosalzes lassen sich dadurch nachweisen, dass man der mit schwefelsaurem Silber versetzten Lösung einen Tropfen Kupfersulfat zusetzt.

Bemerkenswert ist, dass die Empfindlichkeit der Reaktion von der Reihenfolge des Vermischens abhängt.

Aus dem Vorhergehenden geht schon hervor, dass die Herstellung der Vanadosalzlösung durch die Anwendung einer Quecksilber- wie auch einer Bleielektrode wegen der „Ueberspannung“ begünstigt, durch die Anwendung einer Platinelektrode beeinträchtigt wird. Will man also nur das dreiwertige Vanadinsalz elektrolytisch herstellen und die Entstehung des zweiwertigen Vanadosalzes vermeiden, so ist klar, dass die Anwendung einer Elektrode von grosser „Ueberspannung“, z. B. einer Quecksilber-, bzw. Bleiquecksilberelektrode zu verwerfen ist. Man ist dann gezwungen, um die Bildung beträchtlicher Mengen Vanadosalz zu vermeiden, den Fortschritt der Reduktion durch Titrieren mit übermangansaurem Kalium zu verfolgen, wie es Stähler und Wirthwein tun. Um selbsttätig die Reduktion zu der zweiwertigen Stufe auszuschliessen, ist es, wie ich gefunden habe, weit zweckmässiger, in diesem Falle eine platinisierte Platinelektrode zu verwenden. Es tritt keine nachweisbare Menge Vanadosalz auf, und die Kontrolle der Reduktion durch Titrieren ist überflüssig. Dass platinisiertes Platin die Bildung von Vanadosalz zu verhindern vermag, geht aus folgender Erscheinung hervor: taucht man eine solche Elektrode in eine Vanadosalzlösung ein, so findet ein heftiges Aufbrausen des plötzlich entwickelten Wasserstoffes statt, und die

1) Berl. Ber. **38**, 3978.

2) Z. f. Elektroch. **12**, 146.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 55.

4) Vanadosalze sind übrigens keineswegs die einzigen, die im stande sind, in saurer Lösung Kupfersulfat zu metallischem Kupfer zu reduzieren. Nach Versuchen von Herrn Mickie im hiesigen Laboratorium haben auch Uranosalzlösungen die gleiche Eigenschaft, ferner auch Chromosalzlösungen.