

XIV. *Flüssigkeits-Diffusion, angewandt auf Analyse; von Thomas Graham.*

(*Proceed. of the R. Soc. Vol. XI, p. 243, auch Compt. rend. T. LIII, p. 275.*)

Die ungleiche Diffusibilität der verschiedenen Substanzen in Wasser scheint Trennungsmittel darzubieten, nicht unähnlich denen, die man seit lange auf die ungleiche Flüchtigkeit gegründet hat. Denn bei der Diffusion giebt es eine Klasse *flüchtiger* Substanzen und eine *feuerfester* Substanzen und diese Verschiedenheiten scheinen sich auf fundamentale Unterschiede in der Molecularconstitution der Körper zu beziehen. Es ist ein schätzbarer Charakter der Diffusion, dafs sie Mittel liefert, die unterscheidenden Eigenschaften zweier anscheinend grossen Abtheilungen chemischer Substanzen klar festzusetzen und einem numerischen Ausdruck zu unterwerfen.

Die erste Klasse, die der *diffusiven* Substanzen ist charakterisirt durch ihre Tendenz zum Krystallisiren, sey es für sich oder in Verbindung mit Wasser.

Sind die Substanzen gelöst, so werden sie mit einer gewissen Kraft vom Lösemittel zurückgehalten, und andererseits ändern sie die Flüchtigkeit des Wassers ab. Die Lösung ist im Allgemeinen nicht schleimig und hat immer Geschmack. Ihre Reactionen sind kräftig und geben schnell vor sich. Diefs ist die Klasse der *Krystalloide*.

Die andere Klasse, von schwacher Diffusibilität, kann die der *Colloide* genannt werden, da ihr Typus die thierische Gallerte zu seyn scheint. Ihre Tendenz zum Krystallisiren ist Null oder sehr schwach und ihre Structur glasartig. Die harten und brüchigen Krystallflächen sind bei den Colloiden ersetzt durch abgerundete Umriss mit mehr oder weniger weicher und zäher Textur. Das Krystallisationswasser ist vertreten durch Gelatinirungswasser. Die Colloide werden nur durch eine schwache Kraft in Lösung erhalten; sie wirken

nur wenig auf die Flüchtigkeit des Lösemittels. Sie werden aus ihren Lösungen durch Zusatz von Krystalloïden gefällt. Wenn concentrirt, haben die Lösungen der Colloïde immer einen gewissen Grad von gummiger Schleimigkeit. Sie scheinen wenig oder gar keinen Geschmack zu haben (*appear to be insipid or wholly tasteless*), sobald sie nicht im Gaumen eine Zersetzung erleiden und schmeckende Krystalloïde hervorrufen. Ihre starren Hydrate sind gallertartige Körper. Sie vereinigen sich mit Wasser mit schwacher Kraft, und das ist im Allgemeinen der Charakter der Verbindungen zwischen einem Colloïd und einem Krystalloïd, selbst wenn letzteres ein kräftiges Reagens in seiner eignen Klasse ist, z. B. eine Base. Bei chemischen Reactionen erscheint das Krystalloïd als die thätige (*energetic*), und das Colloïd als die leidende (*inerte*) Form der Materie. Das Aequivalent des Colloïds scheint immer hoch zu seyn; es hat ein schweres Molecül. Zu den Colloïden gehören die Kieselsäure und eine Anzahl löslicher Metalloxyhydrate, von denen bisher wenig bekannt ist, ferner Stärkemehl, Gummiarten, Dextrin, Caramel, Gerbstoff, Eiweiß, thierische und pflanzliche Extractivstoffe. Vermöge ihrer eigenthümlichen Structur und chemischer Indifferenz scheinen die Colloïde geeignet zu seyn für die thierische Organisation, deren plastische Elemente sie ausmachen.

Obwohl die beiden Klassen in ihren Eigenschaften von einander abweichen, so scheint doch ein vollkommener Parallelismus zwischen ihnen zu bestehen. Ihr Daseyn in der Natur scheint eine entsprechende Theilung der Chemie in eine krystalloïde und eine colloïde zu erfordern.

Obwohl die Colloïde in gewöhnlichem Sinn chemisch unwirksam sind, besitzen sie doch eine ihnen eigene verhältnißmäßige Thätigkeit, welche aus ihren physikalischen Eigenschaften entspringt. Während die Rigidität der krystallinischen Structur äußere Eindrücke ausschließt, nähert sich die Weichheit der gallertartigen Colloïde der Fluidität, und ein Colloïd wird dadurch fähig ein Medium für flüssige Diffusion zu werden, wie Wasser selbst. In denjenigen

Colloïden, welche bei hoher Temperatur bestehen können, scheint diese Durchdringlichkeit die Form einer Cementirbarkeit anzunehmen. Dadurch entspringt bei den Colloïden eine weite Empfindlichkeit für äußere Agentien. Eine andere ungemein charakteristische Eigenschaft der Colloïde ist ihre Veränderlichkeit (*mutability*). Ihr Daseyn ist eine beständige Metastase. In dieser Hinsicht läßt sich ein Colloïd vergleichen mit Wasser im Zustand der Flüssigkeit unterhalb seines gewöhnlichen Gefrierpunkts oder mit einer übersättigten Salzlösung. Eine Lösung von Kieselsäurehydrat läßt sich leicht im Zustande der Reinheit erhalten, kann aber nicht aufbewahrt werden. In einer zugeschmolzenen Röhre kann sie tage- oder wochenlang flüssig bleiben, aber sicher galatinirt sie zuletzt. Die Veränderung derselben bleibt nicht einmal hiebei stehen. Denn die aus Wasser abgelagerten mineralischen Formen der Kieselsäure, wie Feuerstein, scheinen während der geologischen Perioden ihres Daseyns aus dem glasigen oder colloïdalen Zustand in den krystallinischen übergegangen zu seyn (H. Rose). Der colloïdale Zustand der Materie ist in der That ein dynamischer, der krystalloïdische dagegen ein statischer. Das Colloïd besitzt *Energie*. Es läßt sich betrachten als die wahrscheinliche primitive Quelle der Kraft, die in den Lebens-Erscheinungen auftritt, als lebende Materie ohne Form. Auf die Allmählichkeit der colloïdalen Veränderungen (denn sie erfordern immer Zeit als Element ')) kann die chronische Natur und Periodität der Lebens-Erscheinungen schließ- lich bezogen werden.

Zur gegenseitigen Trennung ungleich diffusiver Krystalloïde benutzte man die Flaschen-Diffusion (*Jar-Diffusion*). Die gemischte Lösung wurde mittelst einer Pipette auf den Boden einer Wassersäule gebracht, die in einer cylindrischen Glasflasche enthalten war. Es tritt eine Art von Cohobation ein, indem eine Portion der diffusivsten Substanz aufsteigt und sich von den weniger diffusiven trennt, um so vollständiger, als sie sich erhebt.

1) Eine Veränderung ohne Zeit ist ja auch überhaupt undenkbar. (P)

Die Trennung eines Krystalloïds von einem Colloid wird am besten bewirkt, wenn man die Diffusion verbindet mit der Wirkung einer Scheidewand (*septum*), die aus einer unlöslichen colloïdalen Substanz besteht. Zu letzterem Zwecke ist dienlich thierische Membran, oder ein Häutchen gelatinöser Stärke, Gallerthydrat selbst, Eiweiß oder thierischer Schleim. Allein die wirksamste Scheidewand, die gebraucht wurde, war das durch Schwefelsäure metamorphosirte Papier (*Gainé*). Es wird jetzt von den HH. De la Rue verfertigt und ist unter dem Namen *vegetabilisches Pergament* oder *Pergamentpapier* bekannt. Es wurde aus Guttapercha ein flacher Reif von 8 bis 10 Zoll Durchmesser und 3 Zoll Höhe gebildet, und derselbe an einer Seite mit Pergamentpapier überzogen, sonach also ein siebartiges Gefäß gebildet. Auf diese Scheidewand goss man eine gemischte Lösung, z. B. von Gummi und Zucker, bis zur Höhe eines halben Zolls, und liefs dann das Instrument auf einer beträchtlichen Menge Wassers schwimmen, die in einem Becken enthalten war. Innerhalb 24 Stunden diffundirten drei Viertel des Zuckers, und so frei von Gummi, dafs er von Bleiessig kaum getrübt ward und bei Verdunstung des äufseren Wassers auf einem Sandbade krystallisirte.

Die ungleiche Wirkung der Scheidewand, welche die eben beschriebene Trennung hervorbrachte, scheint auf Folgendem zu beruhen. Der krystalloïdische Zucker ist fähig, aus der wasserhaltigen colloïdalen Scheidewand Wasser aufzunehmen und somit ein Diffusions Medium zu bilden; das colloïdale Gummi dagegen hat wenig oder keine Macht das Wasser derselben Scheidewand abzuscheiden, und öffnet daher nicht die Thür zu seiner Entweichung durch Diffusion, wie es der Zucker thut. Diese trennende Wirkung der colloïdalen Scheidewand kann *Dialyse* genannt werden.

Die Dialyse wurde zur Darstellung verschiedener Colloïde angewandt. Man brachte eine gemischte Lösung, erhalten durch Eingiefsen von kiesel-saurem Nātron in mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertes Wasser, auf einen Dia-

lyser von Pergamentpapier und liefs sie in Wasser diffundiren, welches ab und zu erneut ward. Nach Verlauf von fünf Tagen fanden sich sieben Achtel der ursprünglichen Kieselsäure im flüssigen Zustand auf der Scheidewand und so frei von Chlorwasserstoffsäure und Chlornatrium, dafs sie keinen Niederschlag mit saurem salpetersaurem Silber gaben. Wahres Thonerdehydrat und Hrn. Crum's Metathonerde wurden durch dialysirende Lösungen dieser Oxyde in dem Chlorid und dem Acetat desselben Metalles löslich erhalten. Ebenso das Eisenoxydhydrat in Zusatz zu dem Metacisenoxydhydrat des Hrn. Péan de St. Gilles, und das lösliche Chromoxydhydrat. Die Varietäten des Berlinerblaus wurden durch Dialysirung ihrer Lösung in klee-saurem Ammoniak löslich erhalten, wobei das letztere Salz fortdiffundirte. Zinn- und Titansäure erschienen als unlösliche gelatinöse Hydrate.

Eine Lösung von arabischem Gummi (Gummat von Kalk), nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure dialysirt, gab sogleich reine Frémy'sche Gummisäure. Eiweifs erhielt man löslich im Zustande der Reinheit, indem man es mit einem Zusatz von Essigsäure diffundirte.

Caramel von Zucker, durch wiederholte Fällung mit Alkohol und nachherige Dialyse gereinigt, enthält mehr Kohlenstoff als irgend einer der caramelartigen Körper des Hrn. Gélis; es bildet im concentrirten Zustande eine zitternde Gallerte und erscheint entschieden colloidal. Der Caramel hat, wie alle Colloïde, eine lösliche und eine unlösliche Modification. Die letztere wird wieder löslich durch successive Wirkung von Alkali und von Essigsäure, und nachherige Dialyse.

Die Dialyse erweist sich höchst nützlich zur Abscheidung der arsenigen Säure und anderer Metallgifte von organischen Flüssigkeiten. Entfasertes Blut, Milch und andere organische Flüssigkeiten, mit einigen wenigen Grammen arseniger Säure versetzt und auf den Dialyser gebracht, theilten den gröfseren Theil der arsenigen Säure im Laufe von 24 Stunden dem äufseren Wasser mit. Das

Diffusat war so frei von organischer Substanz, dafs das Metall sich leicht durch Schwefelwasserstoff fällen und quantitativ bestimmen liefs.

Eis, bei oder nahe bei seinem Schmelzpunkt, scheint eine colloïdale Substanz zu seyn und zeigt einige Aehnlichkeit mit fester Gallerte hinsichtlich der Elasticität und der Tendenz zu spalten und beim Contact sich wieder zu vereinigen.

Die Betrachtung der Eigenschaften gelatinöser Colloïde scheint zu zeigen, dafs die Osmose ein Effect der Dehydration des gelatinösen Septums unter Einflüssen von katalytischem Charakter ist und dafs das Phänomen nicht auf Diffusion beruht. Das colloïdale Septum ist fähig, sich beim Contact mit reinem Wasser stärker zu hydratiren als beim Contact mit alkalischer Lösung. Colloïdale Septa, die in Folge des Contacts mit verdünnter Säure oder verdünntem Alkali angeschwollen sind, scheinen durch ihren ungewöhnlich hohen Grad von Hydratirung, eine gröfsere Empfindlichkeit für die Osmose zu erlangen.

