

1863. Lewkowitsch, J., Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires. Ins Französische übersetzt von E. Bontoux. Tome II. Paris 1909.
442. Tschelinzeff, W. Individuelle magnesiumorganische Verbindungen und ihre Umwandlungen in Oxonium- und Ammoniumkomplexe. (In russ. Sprache). Moskau 1908.
443. Bender, O. Laboratoriumstechnik. Hannover 1909.

Der Vorsitzende:

O. N. Witt.

Der Schriftführer:

C. Schotten.

Mitteilungen.

81. G. Bruni: Über das Ausfrieren von Gallerten.

(Eingegangen am 25. Januar 1909.)

Über das Ausfrieren von Hydrosolen sind in den letzten Heften dieser Berichte drei Abhandlungen erschienen: die erste von O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer¹⁾), die zweite von A. Lottermoser²⁾), die letzte von A. Gutbier und F. Flury³⁾). Am meisten waren für mich die Mitteilungen von Lottermoser über das Verhalten einiger gallertartiger Gele beim Ausfrieren von Interesse; denn diese stimmen mit den Resultaten einer Untersuchung überein, welche ich schon vor 4 Jahren, als ich noch in Bologna war, mit Hrn. B. Savaré unternommen hatte.

Diese Resultate haben wir s. Z. in einer kurzen vorläufigen Mitteilung zusammengefaßt, welche der »Societa Chimica di Roma« am 8. Januar 1905 vorgelegt wurde⁴⁾), die jedoch allen den genannten Autoren entgangen ist. Damit will ich den Herren Kollegen keinen Vorwurf machen, denn die »Rendiconti« der Societa sind sehr wenig verbreitet und die darin enthaltenen Arbeiten werden z. B. im Chem. Zentralblatt nicht referiert⁵⁾). Ein ziemlich ausführliches Referat findet sich jedoch in der Chemiker-Zeitung⁶⁾.

¹⁾ Diese Berichte 41, 3675 [1908]. ²⁾ Diese Berichte 41, 3976 [1908].

³⁾ Diese Berichte 41, 4259 [1908].

⁴⁾ Rendiconti d. Societa chimica di Roma 3, 1 [1905].

⁵⁾ Vergl. hierzu Protokoll der Vorstandssitzung vom 1. Dez. 1908, Nr. 88; diese Berichte 41, 4348 [1908]. ⁶⁾ D. Red.

⁶⁾ Chemiker-Ztg. 29, 246 [1905].

Das Übergehen des Hrn. Dr. Savaré in die Technik, sowie meine Ernennung in Mailand, dann in Parma und Padua, haben es uns unmöglich gemacht, die Untersuchungen, wie es geplant worden war, fortzusetzen und die Ergebnisse ausführlicher zu veröffentlichen. Erst in diesem Studienjahr habe ich die Arbeit wieder aufnehmen lassen.

Die oben erwähnten Publikationen veranlassen mich nun, die schon damals erhaltenen Resultate, welche bisher weiteren Kreisen unbekannt geblieben sind, hier in Kürze zu erörtern.

Wir gingen damals von dem Gedanken aus, daß ein weiterer charakteristischer Unterschied zwischen umkehrbaren und nicht umkehrbaren Kolloiden wahrscheinlich in ihrem Verhalten gegenüber tiefgehender, andauernder Abkühlung ihrer Gele zu finden sei. Die Erfahrung bestätigte unsere Erwartung. Als Typus der umkehrbaren Kolloide wurde Fischleim, als Vertreter der nicht umkehrbaren Kieselsäure gewählt.

Beide Kolloide wurden sehr weitgehend gereinigt und dialysiert. Die erhaltenen Gallerte wurden in geschlossenen, zylindrischen Blechgefäßen zumeist mit Eis-Kochsalz-Mischung (-20°) mehrere Stunden lang abgekühlt; in einigen Versuchen wurde auch ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Aceton (-80°) angewandt.

Beobachtet man die ausgefrorene Masse, so sieht man zunächst keinen deutlichen Unterschied zwischen den Präparaten aus Fischleim und denen aus Kieselsäure. In beiden Fällen kann man die Eiskristalle und die Kolloidteilchen nebeneinander beobachten und erkennen. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigen aber die beiden Präparate, wenn man sie sich allmählich wieder erwärmen läßt.

Beim Fischleim wandelt sich die ausgefrorene Masse allmählich direkt in die Gallerte um, ohne vorheriges, sichtbares Schmelzen. Schneidet man nach einiger Zeit die zylinderförmige Masse durch, so beobachtet man die innere, noch ausgefrorene, heterogene, spröde Zone, umgeben von einem Ring von weicher Gallerte mit dem früheren Aussehen.

Ganz anders verhält sich das Kieselsäure-Präparat. Nach dem Wiedererwärmen verwandelt es sich in reines Wasser (in welchem höchstens Spuren gelöster Stoffe nachgewiesen werden können) und einen Bodensatz. Dieser besteht aus kleinen, schimmernden, harten Blättchen, genau wie sie von Lottermoser beschrieben werden, die ein fast krystallinisches Aussehen haben, unter dem Mikroskop sich aber sofort als amorph erweisen. Wir sind hier weiter als Lottermoser gegangen, insofern wir mehrere (etwa 20) Bestimmungen des Wassergehaltes der Gallerte, sowie des erhaltenen Bodenkörpers ausgeführt haben.

Der Bodenkörper wurde rasch filtriert und wiederholt zwischen Filterpapier sehr stark abgepreßt; dann wurde vergleichsweise sein Wassergehalt und derjenige einer Portion der Gallerte, aus welcher er entstanden war, durch Glühen bestimmt. Es zeigte sich dabei, daß der Bodenkörper eine wasserhaltige Kieselsäure darstellt; sein Wassergehalt entspricht jedoch keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnisse.

Aus mehreren Gallerten mit 2.9—17.72 % Kieselsäure erhielten wir Bodenkörper, deren Zusammensetzung zwischen $\text{SiO}_2 + 0.788 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2 + 3.67 \text{ H}_2\text{O}$ schwankte. Interessant ist, daß man Stoffe erhält, die weniger Wasser als der Formel H_2SiO_3 entspricht, enthalten.

Ein konstantes Verhältnis zwischen dem Wassergehalt des Hydrogels und dem der erhaltenen Kieselsäure war nicht zu erkennen. Ein Einfluß auf dieses Verhältnis scheint das Alter der Gallerte auszuüben; doch waren die Versuche darüber nicht zahlreich genug, um diesen wichtigen Punkt klarzulegen.

Vergleicht man unsere Resultate mit denjenigen der klassischen Untersuchungen von van Bemmelen, so sieht man, daß die Wassermenge, welche von der ausgeschiedenen Kieselsäure festgehalten wird, genau von derselben Größenordnung ist, wie diejenige, welche die Kieselsäuregele nach der Entwässerung wieder aufnehmen. Van Bemmelen fand nämlich dabei $\text{SiO}_2 + 1.4 \text{ H}_2\text{O}$ bis $\text{SiO}_2 + 3.6 \text{ H}_2\text{O}$.

Das Ausfrieren eines Kieselsäure-Hydrosols gibt einen Bodenkörper von ziemlich der gleichen Zusammensetzung wie ein gleich zusammengesetztes Hydrogel.

Mit der theoretischen Bedeutung dieser Resultate gedenke ich mich später ausführlich zu beschäftigen, d. h. nach Abschluß der im Gang befindlichen Versuche.

Padua, Januar 1909.

82. Hans Stobbe: Lichtreaktionen des weißen und des gelben Diphenyl-octatetrens.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 6. Februar 1909.)

Das weiße Diphenyloctatetren (Schmp. 124°) entsteht nach Fichter und Hirsch¹⁾ bei der Kondensation des Zintaldehydes mit Bernsteinsäureester und Natriumäthylat neben der Cinnamencylitaconsäure. Das andere goldgelbe Diphenyloctatetren (Schmp. 225°) wurde von Fittig und Batt²⁾ auf ähnliche Weise, ebenfalls neben

¹⁾ Diese Berichte **34**, 2189 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. **331**, 165 [1904].