

bereits verwendet wird, um Molybdäntrioxyd auf Phosphorpentoxyd-Freiheit zu untersuchen.

Es war naheliegend, daß eine derartige Änderung der Reaktionsfähigkeit von Molybdäntrioxyd infolge der komplexen Bindung sich auch auf andere Weise werde analytisch auswerten lassen. Darauf hinzielende Versuche haben ergeben, daß die Reduktion von Molybdäntrioxyd durch das so energisch wirkende Stannochlorid durchaus verschieden verläuft, je nachdem ob freies oder komplexes Molybdäntrioxyd vorliegt. Im ersten Fall geht die Reduktion in salzsaurer Lösung bis zum „Molybdänbraun“ (Mo II), im zweiten Fall bleibt sie bei der Bildung von „Molybdänblau“ stehen.

Da letzteres sich mit Amylalkohol ausschütteln läßt, so besitzen wir auf folgende Weise eine Methode, um Spuren von Phosphorpentoxyd nachzuweisen und auch quantitativ (kolorimetrisch) zu bestimmen.

Versuch: 5 ccm der auf Phosphorsäure zu prüfenden Lösung werden mit 1,5 ccm Ammonmolybdatlösung (56 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 750 \text{ ccm H}_2\text{O}$) und hierauf mit 3 ccm Stannochlorid-Lösung (113 g $\text{SnCl}_2 + 200 \text{ ccm}$ konzentrierte Salzsäure auf 1 Liter verdünnt) versetzt, etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad auf etwa 80° erwärmt und nach dem Abkühlen mit 3 ccm Amylalkohol ausgeschüttelt. Die Blaufärbung der amyalkoholischen Lösung läßt sich nun kolorimetrisch mit der auf gleiche Weise aus einer Phosphat-Standard-Lösung erhaltenen Blaufärbung vergleichen²³⁾. Mit Hilfe dieser kolorimetrischen Methode, die es ermöglicht, Konzentrationsänderungen auch in ganz verdünnten Phosphorsäurelösungen messend zu verfolgen, ist es neuerdings V. B e r m a n n und E. K u l p²⁴⁾ gelungen, sehr interessante Einblicke in den Phosphorsäure-Stoffwechsel bei der Hefegärung zu gewinnen, auf die hier nur verwiesen sei.

Die leichte Reduzierbarkeit von Molybdäntrioxyd in komplexer Bindung zum intensiv gefärbten und ausschüttelbaren „Molybdänblau“ läßt sich auch dazu verwenden, um Sn(II) und Sb(III) Salze mit außerordentlicher Empfindlichkeit nachzuweisen²⁵⁾. Dabei ist bemerkenswert, daß Sn(II) lösliche und unlösliche komplexe Phosphormolybdate zu reduzieren vermag, Sb(III) jedoch nur lösliche (z. B. freie Phosphormolybdänsäure oder das Natriumsalz). Auf diese Weise lassen sich in Form von Tüpfelreaktionen (also in 0,05 ccm) noch 0,000 000 03 g Zinn erfassen, was einer Empfindlichkeit von 1 : 1 660 000 gleichkommt.

Ein weiteres Beispiel für die große Empfindlichkeit komplexchemischer Reaktionen bietet noch die Umsetzung von reinstem Ammonium-ferrocyanid mit Ca⁺⁺ und Mg⁺⁺, die zu $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{FeCy}_6$ oder $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{FeCy}_6$ führt. In möglichst neutraler (eventuell schwach essigsaurer oder schwach ammoniakalischer Lösung), 50 % alkoholischer Lösung lassen sich in 1 ccm noch 0,000 001 g Calcium oder Magnesium durch Trübung deutlich nachweisen, was einer Empfindlichkeit von 1 : 1 000 000 entspricht, gegenüber einer Empfindlichkeit des Calcium-Nachweises als Oxalat mit 1 : 178 000 und des Magnesiums als MgNH_4PO_4 mit 1 : 52 000! Mit Hilfe dieser Reaktion läßt sich Calcium und Magnesium nicht nur nachweisen, sondern ebenso wie die Gesamthärte in Wasser nephelometrisch mit guter Genauigkeit bestimmen²⁶⁾ (Versuch).

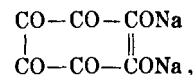
²³⁾ Nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dr. K. Rast, Leverkusen, ist hierbei auf Anwesenheit von SiO_2 Rücksicht zu nehmen, die analoge Komplexreaktionsfähigkeit zeigen dürfte.

²⁴⁾ Wochenschrift f. Brauerei 39 und 273 [1925].

²⁵⁾ F. Feigl und F. Neuber, Z. analyt. Ch. 62, 369 [1925].

²⁶⁾ F. Feigl u. F. Pawelka, Mikrochemie II, 85 [1924].

Schließlich sei noch eine Reaktion vorgeführt, die zeigen soll, daß so geringe Eigenschaftsunterschiede, wie sie beispielsweise bei den nahe verwandten Erdalkalimetallen bestehen, durch organische Reagentien noch analytisch erfaßbar sind. Das Reagens ist Natrium-Rhodizonat²⁷⁾



das uns durch seine Zusammensetzung vielleicht einen Hinweis auf eine erdalkali-spezifische Atomgruppierung gibt.

Barium- und Strontium-Salze (nicht Calcium-Salze) geben mit obiger Verbindung braune Fällungen, dieselben sind, als Tüpfelreaktionen durchgeführt, zum Nachweis dieser Elemente geeignet. Führt man mit einem Gemenge von Barium- und Strontium-Salz die Reaktion durch, so entsteht beim Antüpfeln des Fällungsflecks mit verdünnter Salzsäure eine Rotfärbung, wenn Barium zugegen war, während der Strontium-Fleck verschwindet. Strontium läßt sich nach Fixierung des Bariums als Bariumchromat mittels der Rhodizonatreaktion eindeutig erkennen (Versuch). [A. 19.]

Über feinporige Filter und neue Ultrafilter.

Von R. ZSIGMONDY.

Institut für anorganische Chemie, Göttingen.

(Eingeg. 19. Febr. 1926.)

Von Malfitano und Duclaux wurden Kolloidumhäutchen als Filter bei der Untersuchung kolloidaler Lösungen angewandt. Die Festigkeit derartiger Filter war jedoch ziemlich gering, ebensowenig waren sie hinsichtlich ihrer Porengrößen definiert. Einen Fortschritt stellte demgegenüber ein Verfahren von Bechhold dar. Dieser imprägnierte Papierfilter mit Kolloidum, das in Eisessig gelöst war. Die so behandelten Filter können, da sie auf einer Unterlage zur Verwendung kommen, stärker beansprucht werden und sind auch durch verschiedenartige Behandlung bei der Herstellung mit verschiedener Porenweite zu erhalten.

Beide Arten von Filtern ließen jedoch bei den ursprünglich vorhandenen Einrichtungen nur geringe Filtrationsgeschwindigkeit zu. Diesem Nachteil suchte ich zunächst durch die Konstruktion eines Filtrationsapparates¹⁾ mit großer Filtrierfläche zu begegnen.

Die immer noch langsame Filtration veranlaßte mich in Gemeinschaft mit W. Bachmann²⁾, sehr schnell filtrierende Filter (die Membranfilter) herzustellen³⁾, deren Porengrößen zwischen denen der Porzellanfilter und der Kolloidumhäutchen liegen. Je nach den Bedingungen bei der Darstellung können sie mit verschiedenen weiten Poren hergestellt werden. Da es möglich ist, schnellfiltrierende Membranen sehr verschiedener Porenweiten mit glatter Oberfläche zu erhalten, sind sie auch für analytische und präparative Zwecke sehr geeignet.

Je nach der gewünschten Verwendung werden Filter mit feineren oder gröberen Poren angewandt³⁾. Die durchlässigsten Membranfilter sind imstande, frisch gefälltes Bariumsulfat zurückzuhalten; desgleichen kann man gallertige flockige Niederschläge (z. B. Hydrogele von Aluminium, Eisen, Chrom) schnell abfiltrieren und waschen und die Rückstände mühelos quantitativ entfernen. Selbst schleimige (andere Filter verstopfende Niederschläge) wie Zinksulfid können leicht abfiltriert werden^{4a)}. Dafür verwendet man zweckmäßig die etwas dichteren Membranfilter. Von diesen Möglichkeiten machen eine Reihe neuartiger analytischer Verfahren

²⁷⁾ F. Feigl, Koll. Ztschr. 35, 344 [1924].

¹⁾ s. Literaturübersicht S. 400.

Gebrauch, die besonders von G. Jander^{4c-g}) und seinen Schülern^{4o-q}) ausgearbeitet wurden. Diese führten vielfach zu sehr einfachen, schnell auszuführenden Bestimmungsmethoden bei Körpern, bei deren Analyse vorher erst langwierige Verfahren nötig waren.

Eine neue Anwendung bei der Eisenanalyse haben die Filter auf Grund einer Arbeit von Scherer und Oberhoffer gefunden^{4r}).

Membranfilter sind auch bakteriendicht herzustellen, was besonders für biologische, klinische und toxikologische Zwecke vorteilhaft ist. Zu derartigen Untersuchungen wurden Membranfilter in der Tat vielfach mit Erfolg angewandt^{5a-i}). Referate siehe^{4b}) und^{4h-m}), ferner^{12b-c}).

Später gelang es mir, Ultrafilter mit sehr feinen Poren für besondere Zwecke herzustellen. Derartige Filter werden als Ultrafeinfilter bezeichnet und sind vielfach im Institut für anorganische Chemie verwendet worden. Die Herstellung erfolgt im wesentlichen nach dem Verfahren von Zsigmondy und Bachmann, allerdings von anderen Rohmaterialien ausgehend. Variationen des Darstellungsvorganges bedingen auch hier die Gewinnung von Filtern verschiedener Eigenschaften und Porenweiten. Wie bei allen Filtern, sind auch bei den Ultrafeinfiltern nicht alle Poren gleich weit, sondern liegen teilweise oberhalb und unterhalb eines gewissen Mittelwertes; die mittleren Porenweiten derartiger Filter hängen wie gesagt von Variationen des Herstellungsverfahrens ab, die im allgemeinen nach Wunsch reguliert werden können.

Zur Prüfung der Porenweiten stehen uns, ebenso wie bei den Membranfiltern, verschiedene Mittel zur Verfügung⁷). Die Durchlässigkeiten der Ultrafeinfilter sind am besten charakterisiert durch ihr Verhalten gegen Farbstoffe. Die Ultrafeinfilter mit den relativ größten Poren lassen aus wässrigen Lösungen von Benzopurpurin 4B den Farbstoff hindurchtreten und färben sich dabei an. Dichtere Ultrafeinfilter halten aus diesen Lösungen den Farbstoff vollkommen zurück, wobei sie sich entweder überhaupt nicht oder nur stellenweise anfärben. Die feinstporigen Ultrafeinfilter halten nicht nur Benzopurpurin 4B vollkommen zurück, sondern sind sogar imstande, im Wasser gelöstes Kongorot derart abzufiltrieren, daß der Farbstoff auf dem Filter als Paste zurückbleibt. Das Filtrat und das Filter bleiben dabei farblos⁶⁻⁷).

Weniger feine Filter derselben Art färben sich aber mit den Farbstoffen an, und werden intensiv gefärbt. Welche Schlüsse man daraus für die Theorie der Semi-permeabilität und der Färberei ziehen kann, ist in der V. Auflage meines Lehrbuches der Kolloidchemie (1925) Kap. 25 gezeigt.

Die Dichtigkeit derartiger Filter macht sie auch geeignet zu Membranen für Osmometer, wenn sehr feinteilige kolloide Lösungen zu untersuchen sind, z. B. wurden Ultrafeinfilter in Verbindung mit dem von Donnan und Harris angegebenen Osmometer mehrfach mit Vorteil benutzt^{6a}).

Es sei hier besonders hervorgehoben, daß sogar der die elektrische Leitfähigkeit bedingende Farbstoff so weit zurückgehalten wird, daß das Filtrat nicht viel besser leitet als das zur Lösung benutzte Wasser selbst, vorausgesetzt, daß der Farbstoff nicht Verunreinigungen enthält. Solche gefärbten Ionen, die das Filter nicht durchdringen, sind in der Regel Mizellionen, also nicht einfache Elektrolytionen gewöhnlicher Art, sondern häufig aus einer Anzahl von Molekülresten zusammengesetzt und mehrwertig. Die Anwendbarkeit der Filter zur Untersuchung des Lösungszustandes der Farbstoffe in wässe-

rigen Lösungen, ist in einer besonderen Abhandlung besprochen⁶).

Ultrafeinfilter, die sich Lösungen von Kongorot gegenüber als dicht erweisen, sind in der Regel auch dicht gegen Eiweiß. Z. B. kann mit derartigen Filtern das Eiweiß aus dem Blutserum derart weitgehend abfiltriert werden, daß sehr empfindliche Eiweißproben negativ ausfallen. Da die Eiweißzerteilungen dabei keinerlei chemischen Eingriffen ausgesetzt sind, stellt diese Möglichkeit einen einfachen Weg dar, unter weitgehender Schonung des Untersuchungsmaterials Körperflüssigkeiten das Eiweiß zu entziehen⁵ⁱ) u.¹⁰).

Aus Lösungen höher molekularer Stoffe (z. B. Na-Heptylat und Na-Nonylat), die zur Kolloidbildung neigen, läßt sich mit Hilfe der Ultrafeinfilter der kolloid gelöste Anteil von dem kristalloid gelösten teilweise trennen. Eine derartige Anwendung fanden die Filter unter anderem bei einer Untersuchung von Leeten^{8c}), der zeigte, daß bei der Ultrafiltration einer wässrigen Lösung von ölsäurem Natrium der größte Teil des Salzes auf dem Filter blieb, also kolloid gelöst war. Die Natriumsalze der mittleren Fettsäuren lassen sich durch Filtration konzentrieren^{8a}) und^{8b}). Weitere Anwendungen siehe^{8d}).

Mit Hilfe derartiger Filter gelang Wintgen und Löwenthal⁹) bei der Untersuchung sehr feinteiliger Hydrosole von Chromoxyd die für die Aufklärung der Mizellladung sehr wichtige Trennung der Mizelle von der intermizellaren Flüssigkeit. Kolloidumhüllchen erwiesen sich in diesem Falle als unzureichend.

Kristalloid gelöste Körper (z. B. Kochsalz, Harnstoff, Zucker) durchdringen selbst die dichtesten Ultrafeinfilter. Jedoch gelang es Bruckner, in Lösungen von Rohrzucker mit Hilfe eines besonders dichten Ultrafeinfilters, durch Filtration die Konzentration der auf dem Filter verbleibenden Lösung etwas zu erhöhen, d. h. den Rohrzucker durch Filtration in einer Lösung anzureichern¹¹).

Die relativ geringe Filtrationsgeschwindigkeit der feinstporigen Filter selbst bei Anwendung eines Vakuums, machte es wünschenswert, die Filtrationsdauer abzukürzen. Dieses führte zunächst zur Konstruktion von Filtrationsapparaten für hohe Drucke bis über 100 Atmosphären. Weiterhin wurde durch Anwendung elektromagnetischer Rührvorrichtungen die Filtration wesentlich beschleunigt. Die Anwendung und Konstruktion derartiger Einrichtungen geht zurück auf Arbeiten meiner Schüler B. Bruckner und W. Overbeck¹²).

Die sehr wechselnde Filtrationsgeschwindigkeit der Filter gegenüber Wasser sagt über die Brauchbarkeit derselben wenig aus. Manchmal halten Filter, die Wasser schneller durchtreten lassen als andere, Kongorot besser zurück als diese (langsameren). Öfter geht aber die Dichtigkeit gegen Wasser der gegen Ultramikronen parallel.

Sind die Filter noch gallertig, stark porös, so genügt oft schon Filtration von Wasser unter Druck, um sie etwas zu dichten und langsamer filtrierend zu machen¹⁰). Sehr dichte Filter ändern nur wenig ihre Filtrationsgeschwindigkeit gegen Wasser durch erhöhten Druck.

Weit wichtiger ist die Verlangsamung durch Bildung zäher Massen auf dem Filter, die die lyophilen Kolloide häufig bei der Filtration hinterlassen. Serum kann z. B. durch Druckfiltration zu einer mehrere Millimeter dicken zähen, elastischen Platte eingedickt werden (Versuche des Verfassers). Ähnliches fanden Bruckner und Uhlenbrück¹⁰), die den Filtrerrückstand ohne Verlust von dem Filter abziehen konnten. Hier wirkt die Druckfiltration unter Anwendung von Rührvorrichtungen sehr beschleunigend¹⁰).

Während sich wässrige Lösungen (falls sie nicht stark

sauer oder alkalisch sind) durch Membran- und Ultrafeinfilter einwandfrei filtrieren lassen, vertragen diese häufig nicht die Benutzung von organischen Lösungsmitteln. Es gelang indes dem Verfasser zusammen mit Dr. E. Kratz Filter herzustellen, durch die man Lösungen in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Alkohol, Äther, Aceton und Essigsäure filtrieren kann, ohne daß die Membranen Schaden leiden. Diese sogenannten Zellafilter sind auch gegen Alkalien und starke Säuren erheblich widerstandsfähiger als die Membran- und Ultrafeinfilter. Da auch die Zellafilter in verschiedenen Porenweiten hergestellt werden können, sind sie sehr geeignet zur Untersuchung kolloider Lösungen in organischen Lösungsmitteln. So hielt z. B. ein sehr dichtes Filter dieser Art aus einer Lösung von Nitrocellulose in Aceton den gelösten Anteil weitgehend zurück, so daß das Filtrat nahezu frei davon war. Es ist dies ein Beweis für die kolloide Natur derartiger Systeme.

Auch für Osmometer lassen sich Membranen und Säckchen herstellen, die durch organische Lösungsmittel nicht angegriffen werden. Damit ist die Dialyse und Bestimmung des osmotischen Drucks kolloider Lösungen in organischen Solventien bequem zugänglich gemacht worden, was besonders für die Untersuchung von Kautschuklösungen von Bedeutung sein dürfte¹⁴⁾. Früher schon haben Duclaux und Wollmann den osmotischen Druck von Nitrocelluloselösungen bestimmt¹⁵⁾.

Literatur-Übersicht.

- 1) R. Zsigmondy: Z. ang. Ch. **26**, 447 [1913].
- 2) R. Zsigmondy und W. Bachmann: Über neue Filter. Z. anorg. Ch. **105**, 119—128 [1918]. C. [1918], Bd. II, 430.
- 3) Die Herstellung (D. R. P. Nr. 329 117) geschah ursprünglich durch die Firma E. de Haën, Seelze. Alle Filter werden jetzt von Dr. E. Kratz, Göttingen, Hospitalstr. 12, hergestellt, der auch Auskunft über Filter und Apparate gibt.
- 4a) R. Zsigmondy und G. Jander: Die chemische Analyse mit Membranfiltern. Z. analyt. Ch. **58**, 241—280 [1919] C. [1919], Bd. IV, 889.
- 4b) W. Bachmann: Über Membranfilter, ihre Wirkung und Anwendung in Wissenschaft und Technik. Vortrag auf d. Tagung d. Ver. d. Chemiker zu Würzburg [1919]. Ch.-Ztg., Jahrg. **110**, 595 [1919]; Z. ang. Ch. **32**, II, 616 [1919].
- 4c) G. Jander und H. C. Stuhlmann: Die chem. Analyse mit Membranfiltern. Über maßanalytische Bestimmungen d. Zinks unter Verwendung von Membranfiltern. Z. analyt. Ch. **60**, 289—321 [1921]. C. [1921], IV, 1255—1256. — Diss. von H. C. Stuhlmann, Göttingen 1921.
- 4d) G. Jander: Über die Behandlung von Membranfiltern. 1. Ein Verfahren f. d. nachträgliche Glätten der Oberfläche. Z. ang. Ch. **35**, 269 [1922]. C. [1922], IV, 297.
- 4e) G. Jander: Über die Verwendung der Membranfilter in der Titrieranalyse. Habilitationsschrift, Göttingen 1921. Z. analyt. Ch. **61** [1922], 145—171. C. [1922], IV, 1.
- 4f) G. Jander: Über die beim Arbeiten mit Membranfiltern verwendete Filtrierapparatur. Z. ang. Ch. **35**, 721 [1922].
- 4g) H. C. Stuhlmann: Über die Anwendung von Membranfiltern zur maßanalytischen Bestimmung des Zinks. Jahrb. d. philosophischen Fakultät in Göttingen; 70—72 [1921].
- 4h) W. Bachmann: Kolloidchem. Untersuchungsmethoden. Kapitel in Lunge-Berls „Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden“ III 1292. (Berlin, bei Springer [1923]), vgl. auch Bd. I, S. 38 [1921].
- 4i) Houben-Weyl: „Die Methoden der organ. Chemie“. I, 451—455 [1921].
- 4k) K. Schorlemmer: Über neue Filter. Kollegium Nr. 586, 1, II, 19, S. 46—51. C. [1919], IV, 1. Mitt. aus d. Lab. der Firma Jucker & Co., Chem. Fabrik, Hattingen i. Bad.
- 4l) E. Jänecké: Filtern und Pressen. 2. Auflage, Sammlung Ferd. Fischer. Chem. Technologie (Spamer).
- 4m) Dr. Harry Schmidt, Altona (Elbe): Ultrafilter und Membranfilter. Techn. Rundschau (Berliner Tagebl.) **26**, 101—102 [Nr. 15 vom 7. Juli 1920].
- 4o) G. Jander: Die chem. Analyse unter Verwendung von Membranfiltern. Handb. d. Arbeitsmethoden in d. anorganischen Chemie von Stähler. II, 2. Hälfte, S. 928 [1925].
- 4p) G. Jander und W. Jander: Die chem. Analyse mit Membranfiltern. IV. Mitt. Z. analyt. Ch. **63**, 273—288 [1923].
- 4q) H. Maas: Beiträge zur Kenntnis der Membranfilter und ihrer Verwendbarkeit i. d. analyt. Chemie. Inaug.-Diss. Göttingen [1922].
- 4r) R. Scherer u. P. Oberhoffer: Bestimmung des Sauerstoffs auf rückstandsanalyt. Wege. Stahl u. Eisen. Z. f. d. Deutsche Eisenhüttenwesen Nr. **35**, 1555 [1925].
- 5a) M. Ficker: Über ein Toxin des aus Gasbrandfällen isolierten *Bacillus oedematis maligni*. Mediz. Kl. [1917], Nr. 45, S. 5.
- 5b) H. Citron: Über den Nachweis von Tuberkelbazillen im Urin. D. med. Wochenschr. [1919], 322—323 (Nr. 12). C. [1918], II, 654.
- 5c) E. Eichhoff: Bakteriologische und serologische Untersuchungen mit Membranfiltern. Centralbl. f. Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankh., I. Abt., Bd. **86**, Heft 7/8, S. 599—606. C. [1921], IV, 850.
- 5d) P. H. Prausnitz (Jena): Einige Elektroosmotische Vers. mit de Haënschen Membranfiltern. Kolloid-Ztschr. **29**, 293—309 [1921]. C. [1922], I, 843. Aus dem Labor. der Elektroosmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Ges.), Berlin SW 68.
- 5e) H. Meyeringh (Göttingen): Über Bakterienfiltration mit Zsigmondy-Bachmann-Filtern (Membranfiltern). Z. f. Hygiene und Infektionskrankh. **97**, 116—136 [1922]. Ref. Kl. Wochenschr.
- 5f) E. Mellin: Ultramikroskopische Mikroben im Waldboden. Ber. d. d. Botan. Ges. **40**, 21 [1922].
- 5g) G. Wiegner: Kolloidchem. Probleme in d. analyt. Chem. Mitt. f. Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene **12**, 263—288 [1921]. Ein kurzes Ref. über d. Artikel befindet sich im C. [1922], II, 297.
- 5h) E. W. Schmidt: Über die Anwendung von Membranfiltern in der Mikrobiologie. Centr. f. Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten, II. Abt. **58**, 464 [1923].
- 5i) Handovsky und Uhlenbruck: Beiträge zum Mechanismus der Coffeinwirkung. Kl. Wochenschr., 4. Jahrg., Nr. 29.
- 5j) R. Zsigmondy (mit Daten von Fr. Beger u. Dr. Joël): Über den Zerteilungszustand hochmolekularer Farbstoffe in wässriger Lösung. Z. phys. Ch. **111**, Heft 3/4, S. 222. 1924.
- 5k) E. Beger: Inaug.-Diss. Göttingen 1923.
- 7) R. Zsigmondy: Kolloidchemie, 5. Aufl., 1925, Kap. 11, 24, 25.
- 8a) Müller von Blumencron: Inaug.-Diss. Göttingen 1921. Z. d. D. Öl- und Fettindustrie 1922, Nr. 10, S. 171.
- 8b) W. Prosch: Inaug.-Diss. Göttingen 1922. Z. d. D. Öl- und Fettindustrie, 1922, Nr. 29, S. 450.
- 8c) W. Leeten: Inaug.-Diss. Göttingen 1922. Z. d. D. Öl- und Fettindustrie, 1923, Nr. 4, S. 82.
- 8d) E. Kratz: Inaug.-Diss. Göttingen 1923. Z. d. D. Öl- und Fettindustrie, 1924, Nr. 5, S. 50.
- 9) Wintgen und Löwenthal: Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen. III. Mitt. Kolloides Chromoxyd. Z. phys. Ch. **109**, 380 [1924].
- 10) B. Brukner und P. Uhlenbruck: Über die Ultrafiltration des Blutserums. Z. f. Biologie, Bd. **83**, 586—592 [1925].
- 11) Brukner: Inaug.-Diss. Göttingen 1925, noch ungedruckt.
- 12) Brukner und Overbeck: Zsigmondy-Festschrift, Ergänzungsband d. Koll.-Ztschr. **36**, 192 [1925].
- 12b) Thiessen: Apparat zur Mikro-Ultrafiltration. Biochem. Ztschr. **140**, Heft 4/6, 457 [1923].
- 12c) Overbeck: Die moderne Membranfiltration. Chemische Apparatur 1926. Alle Apparate sind bei der V. G. W. (Vereinigte Göttinger Werke) Göttingen vorrätig.
- 13) J. Duclaux u. E. Wollmann: C. r. de l'Acad. des sciences **152**, 1580—1583 [1911].

¹⁴⁾ Unveröffentlichte Untersuchungen meiner Schüler Dr. Kratz, Dr. Carius, Kuhmichel und H. Behre (v. d. Hann.-Gummiwerken „Excoelsior“. Vorläufige unveröffentlichte Mitteilung. [A. 39.]

Zur ehemaligen Gewinnung des Salpeters.

Von Prof. Dr. EDMUND O. VON LIPPMANN.

(Eingeg. 10. Febr. 1926.)

Zu dem Aufsatz: „Salpeter-Gewinnung in Deutschland vor 200 Jahren“ von Dr.-Ing. Fritz Hildebrandt*), gestatte ich mir zu bemerken, daß das fragliche Edikt von 1729 schon in dem ausgezeichneten Werke O. Thieles „Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik“ (Tübingen 1905) auf Seite 175 ff. eingehend, wenn auch nicht wörtlich wiedergegeben, und nach seiner Stellung in der geschichtlichen Entwicklung der Salpeter-Gesetzgebung entsprechend gewürdigt wurde.

Das Thielesche Buch erwähnte ich in meinem Aufsatz „Zur Geschichte des Schießpulvers und der älteren Feuerwaffen“¹⁾, woselbst ich Seite 179 auch der Beschaffung des sogenannten Mauersalpeters und unter anderem eines (nach Beckmann) 1419 vom Erzbischof Günther von Magdeburg erteilten Privilegiums gedachte²⁾.

Ausführlicher behandelt diesen Gegenstand ein kürzlich in der „Zeitschrift für Naturwissenschaften“³⁾ erschienener Aufsatz von Generalleutnant a. D. Dr. h. c. Bernhard Rathgen. Er ist ein Auszug aus dem erschöpfenden Werke dieses hervorragendsten Erforschers der Geschichte des Pulvers und der Feuerwaffen, das leider infolge der Ungunst der Zeiten bisher nicht gedruckt werden konnte; es erscheint dies um so beklagenswerter, als es die maßgebende Rolle des deutschen Vaterlandes auf diesem Gebiete in das richtige Licht setzt, und zwar an Hand der vom Autor jahrzehntelang durchforschten Rechnungen und Berichte der städtischen Archive seit der Frühzeit des 14. Jahrhunderts, sowie unzähliger anderer, ebenso wichtiger als schwer zugänglicher Quellen. [A. 32.]

Über Kochsalzlösung als gasanalytische Sperrflüssigkeit.

Bemerkung zu der Arbeit von Dr.-Ing. Fritz G. Hoffmann¹⁾.

Von Dr.-Ing. HANS TROPSCH.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.
(Eingeg. 12. Jan. 1926.)

F. G. Hoffmann empfiehlt auf Grund von systematischen Untersuchungen, das oft geübte Ansäuern der in der Gasanalyse als Sperrflüssigkeit benützten Kochsalzlösung zu unterlassen. Er geht dabei von der Annahme aus, daß man durch das Ansäuern die Löslichkeit der Kohlensäure in der Sperrflüssigkeit noch weiter heruntersetzen will. Meines Erachtens soll das Ansäuern lediglich verhindern, daß die Sperrflüssigkeit durch ein oft unvermeidliches Eindringen von alkalischen Absorptionsflüssigkeiten alkalisch wird, da in diesem Falle sicherlich durch chemische Bindung der Kohlensäure Fehler entstehen würden. Es genügt daher, geringe Mengen Schwefelsäure zu der konzentrierten Kochsalzlösung zu geben. Dadurch wird, wie die Untersuchungen von Hoffmann

*) Vgl. Z. ang. Ch. 39, 90 [1926].

¹⁾ „Abhandlungen u. Vorträge“, Leipzig 1906; Bd. I, S. 125.

²⁾ Vgl. Thiele, a. a. O., S. 194; das Werk hat leider keine Register!

³⁾ Halle 1926, S. 64.

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 23 [1926].

mann zeigen, die Absorptionsfähigkeit der Sperrflüssigkeit für Kohlensäure nicht erhöht. Außerdem hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die schwach angesäuerte konzentrierte Kochsalzlösung mit Kohlensäure zu sättigen und sie dann an der Luft stehen zu lassen. Eine so zubereitete Sperrflüssigkeit nimmt auch aus Gasen, die viel Kohlensäure enthalten, wie sie bei der Verbrennung von höheren Kohlenwasserstoffen über Kupferoxyd erhalten werden, kaum Kohlensäure auf. Um ein etwaiges Alkalischwerden der Lösung auf jeden Fall sofort zu bemerken, empfiehlt sich ein Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung. [A. 6.]

Über Absorption chemischer Nebel.

Zugleich Vorschlag einer Methode zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd in feuchten Röstgasen.

Von Dr. H. GILLE, Naumburg a. Saale.

(Eingeg. 17. Febr. 1926.)

Die Veröffentlichung der Versuche von Remy¹⁾ veranlaßt mich zur Mitteilung einiger Beobachtungen aus der Praxis, die in diesem Zusammenhang vielleicht von Interesse sind. Sie decken sich, wie ich vorausschicken will, vollkommen mit denen von Remy.

Bei der Herstellung der Sulfitlauge, des Aufschlußmittels in der Sulfitzellstofffabrikation, wird das nötige Schwefeldioxyd wie bei der Schwefelsäurefabrikation durch Abrösten von Pyrit erzeugt. Da Schwefeldioxyd hier als solches zur Verwendung kommt, ist es wesentlich, die Weiteroxydation zu Schwefeltrioxyd nach Möglichkeit zu vermeiden und den Gang der Anlage, insbesondere der Röstöfen, in diesem Sinne zu regeln. Für die Betriebskontrolle ist daher die Möglichkeit einer raschen und genauen Bestimmung des in den Röstgasen enthaltenen Schwefeltrioxydes von Wichtigkeit. Sie wird meist so ausgeführt, daß einerseits Schwefeldioxyd durch Absorption in Jodlösung, andererseits Schwefeldioxyd plus Schwefeltrioxyd durch Absorption in Kalilauge bestimmt und Schwefeltrioxyd aus der Differenz berechnet wird. Dies Verfahren läßt sich mit dem aus dem Ofen kommenden trocknen Gas ohne große Schwierigkeit durchführen; es ist jedoch ein kleines Kunststück und erfordert große Aufmerksamkeit, in den feuchten Gasen, die den Wäscher passiert haben und den Rest des Schwefeltrioxydes in Form dichter wasserpesättigter Nebel enthalten, diese in einer oder mehreren Waschflaschen restlos zur Absorption zu bringen.

Ich glaubte, mit einem Adsorptionsmittel besser zum Ziele zu kommen, füllte ein Glasrohr von etwa 15 mm Weite mit einer losen Watteschicht von 10 cm Länge und saugte das zu untersuchende Gas in mäßig raschem Ströme (etwa 2 l in 5 Min.) hindurch. Es zeigte sich, daß die Nebel leicht und vollständig zurückgehalten wurden: das Gas nach dem Absorptionsrohr war frei von jeder Trübung und in einem zweiten nachgeschalteten Watterohr sowie einer Waschflasche mit Kalilauge war kein Schwefeltrioxyd mehr nachzuweisen. Zur Bestimmung des zurückgehaltenen Schwefeltrioxydes wurde dann das Absorptionsrohr auf eine Saugflasche gesetzt, mehrmals destilliertes Wasser hindurchgesaugt und in der erhaltenen Lösung Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd durch Titration mit Jod und NaOH bestimmt.

Ein Versuch, mit dem trocknen Gas dicht vor dem Wäscher in gleicher Weise zu verfahren, verlief negativ: als Schwefeltrioxyd-Gehalt ergab sich ein Bruchteil des Gehaltes im gewaschenen Gas, was natürlich sinnlos ist. Durch die Versuche von Remy erklärt sich dieses Resultat.

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 147 [1926].