

Wie man sieht, eine außerordentliche Entgiftung. Aber die Wirkung bei Nagana-Trypanosomen war fast ganz verschwunden. Mit Spannung wurde daher erwartet, was Napier zu dem Präparat sagen würde:

Die Wirkung von 693 b war die gleiche wie bei 693, die Nebenerscheinungen verschwunden²⁰). Das Ziel war also erreicht. Napier hat die Möglichkeiten, welche ihm die starke Entgiftung bot, in einer außerordentlich interessanten Weise ausgenutzt. Während man bisher die Antimonpräparate in zwei bis dreitägigen Abständen injizierte, gab er die erforderlichen acht bis zehn Injektionen täglich, die Heilung schreitet nach Abschluß der Behandlung unter der Nachwirkung von selbst fort. Die Behandlung kann also nach diesem Behandlungsschema von zwei bis drei Monaten mit 30 bis 40 Injektionen beim Tartarus stibiatus auf acht bis zehn Tage mit acht bis zehn Injektionen verkürzt werden. Erwähnenswert ist noch, daß das Präparat in der hohen Konzentration von etwa 25%, die nahezu gewebsisotonisch ist, zu Injektionen verwendet werden kann, besonders wenn man intramuskulär injizieren will.

Neostibosan wird zur Bekämpfung der indischen Kala-azar-Endemie und in den anderen Kala-azar-Gebieten, wie in China und den Mittelmeeerlandern, angewendet.

Die Tatsache, daß dieses Präparat bei experimenteller Infektion mit Nagana fast unbrauchbar ist, hatte Roehl nicht rasten lassen. Es gelang Roehl, den Heilversuch am Hamster — die Infektion dieses Tieres mit Kala-azar ist von Smyly und Young und von Martin Mayer ausgearbeitet — so auszubauen, daß er die Antimonpräparate bei experimentellem Hamster-Kala-azar vergleichend auswerten konnte.

Der posthumen Publikation Roehls²¹⁾ seien folgende Zahlen entnommen:

Brechweinstein: Am Hamster nicht anwendbar, schwere Nekrosen.

Antimosan: Chemotherapeutischer Index 1:5.

Stibosan: Chemotherapeutischer Index 1:5 bis 1:7.

Neostibosan: Chemotherapeutischer Index 1:50.

Auf die weiteren bei der Auswertung und am Krankenbett gefundenen Beziehungen, besonders phar-

²⁰) Napier, Ind. Med. Gaz. 1928, Nr. 8; 1929, Nr. 6.

²¹) Ind. Med. Gaz. 1929, Nr. 10.

makologischer Art, das Verhalten der Präparate zum Serum, die diagnostische Verwertung der Antimonpräparate, wie es in der indischen Literatur zu finden ist, kann ich nur hinweisen, näher darauf einzugehen, erlaubt die zur Verfügung stehende Zeit nicht.

Zum Schluß sei noch eine Frage berührt. Warum wird bei dieser außerordentlichen Entgiftung das Neostibosan nicht auch bei der Bilharziosis angewendet?

Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß die optimale Wirkung bei der Bilharziosis den dreiwertigen Präparaten (Gruppe Tart. stib., Antimosan, Fuadin) zukommt. Andererseits ist Antimosan bei Kala-azar angewendet worden, es hat die Vorteile, die sich aus der besseren Verträglichkeit ergeben, aber es ermöglicht nicht die außerordentliche Verkürzung der Behandlungsdauer auf drei Wochen bzw. acht bis zehn Tage (Neostibosan).

Dieses für die Arzneimittelsynthese gewiß interessante Ergebnis einer ausgesprochenen Differenzierung der spezifischen therapeutischen Wirkung des gleichen Grundstoffs für verschiedene Indikationen durch chemische Variierung ist ein Ergebnis der exakten Prüfungen in den beiden Endemiebezirken.

Bei den anderen Indikationen des Antimons ist die sichere Erkenntnis über diesen Punkt noch im Werden. Soweit es sich übersehen läßt, ist beim venerischen Granulom die Frage im Sinne der fünfwertigen Antimonpräparate, bei der Tsetsekrankheit der Rinder und Pferde im Sinne des dreiwertigen Antimons zu beantworten.

Wir haben gesehen, wie die letzte Zeit mit dem Brechweinstein ein Erbe angetreten hat, das von den Iatrochemikern auf uns überkommen ist, wie in den therapeutischen Entdeckungen der letzten 20 Jahre Weiteres und Neues dazu beigetragen ist, die Heilkräfte des Antimons nutzbar zu machen, und wie die Arzneimittelsynthese ein dankbares Feld im Dienst dieser Aufgabe findet.

Daß diese letzteren langwierigen Arbeiten bis zu den geschilderten praktischen Ergebnissen durchgeführt und in den so weitverzweigten und weit entfernten Anwendungsbereichen zur Auswirkung gebracht werden konnten, ist dem Einsetzen einer großen Organisation und ihren führenden Männern zu verdanken. [A. 113.]

Über die Größe von Gasblasen und Flüssigkeitströpfchen in Flüssigkeiten.

Von Dr. SIEGFRIED HALBERSTADT und Dr.-Ing. PAUL II. PRAUSNITZ, Jena.

Vorgetragen von Dr. Prausnitz auf der 3. mittel- und ostdeutschen Chemiedozententagung in Prag am 18. Okt. 1930.

(Eingeg. 14. Juni 1930.)

Wissenschaft und Technik sind in gleicher Weise an der Frage interessiert, Gase mit Flüssigkeiten in innige Berührung zu bringen. Es dürfte sich im allgemeinen um eines der drei folgenden Probleme handeln:

1. Reaktion zwischen dem Gas und einem Bestandteil der Flüssigkeit. Als Beispiel führen wir die Frage der Belüftung bei biologischen Reaktionen an, z. B. bei Hefesuspensionen in Nährflüssigkeiten (1).

2. Absorption einzelner Bestandteile aus der gasförmigen Phase, z. B. Absorption von SO_3 -Nebeln (2), von Nicotin aus Tabakrauch (3) und Herstellung reinen Stickstoffs (4).

3. Sättigung von Gasen mit Flüssigkeitsdampf, z. B. die Konditionierung der Luft bei der Textilindustrie oder bei der Bestimmung der Wasserabsorption durch künstliche Düngemittel (5).

In allen diesen Fällen hatte sich die Frage nach der wirklichen Größe der Gasblasen immer mehr in den Vordergrund geschoben (6); denn die Absorption wird

durch eine feinere Verteilung des Gases, durch die Vergrößerung der Oberfläche unterstützt.

Eine große Literatur zu diesem Problem hat sich im Laufe der Zeit angesammelt. Grundlegend ist eine Arbeit von Bechhold aus dem Jahre 1908 (7), in der eine Formel zur Berechnung der Porengröße von Filtern gegeben ist. (Im Jahre 1923 haben A. Einstein und H. Mühsam (8) die gleiche Formel veröffentlicht.) Der Durchmesser einer Pore ist nämlich $D = \frac{4\alpha}{p}$, wobei α die Capillaritätskonstante der Flüssigkeit bedeutet; p ist der Druck, der notwendig ist, um die Pore zum Gasen zu bringen. Diese Arbeit ist von Bechholds Schule neuerdings ergänzt worden (9).

Coehn und Neumann (10), Kohlschütter (11) und Schnurmann (12) haben sich in jüngerer Zeit mit der Größe von Gasblasen in Flüssigkeiten befaßt. Die an erster Stelle genannten Autoren untersuchten elektrolytisch entwickelte Gasblasen. Schnurmann befaßte

sich ausschließlich mit Blasen, die beim Durchpressen von Luft durch Diaphragmen oder infolge Mitreißens durch einen Flüssigkeitsstrahl erzeugt werden. Es kommt zu dem Ergebnis, daß die Blasengröße von der Viscosität der Flüssigkeit abhängig ist, in Elektrolyten außerdem von der elektrostatischen Wechselwirkung der geladenen Blasen mit der Flüssigkeit. Schnurmann konnte jedoch bei seinen Versuchen die Größe der Gasblasen nur nach den Kategorien „groß, mittel, klein“ abschätzen. Um eine wirkliche Messung herbeizuführen, haben wir einen Apparat ausgearbeitet, der die unmittelbare Beobachtung und Messung der Blasengröße erlaubt. Hiermit sind wir zum erstenmal aus dem Gebiet der Schätzungen herausgekommen und haben genaue Unterlagen gewonnen zur Beurteilung der Faktoren, die die Blasengröße beeinflussen.

Die Beobachtung des Gasaustritts aus einzelnen Capillaren ist ohne weiteres in einer gewöhnlichen schmalen Küvette möglich. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die schönen Untersuchungen E. Hatscheks (13) über Gasblasen in isotropen und deformierten Gelatinegelen. Sobald es sich aber darum handelt, technisch brauchbare Diaphragmen zu untersuchen, hat man die Schwierigkeit, solche Diaphragmen in einen ganz schmalen Küvettenraum einzupassen, wie er nötig ist, um eine einzelne Schicht aufsteigender Blasen für die Messung herauszuschneiden. Wir haben nun in einen großen Becher aus Duranglas zwei Rohre eingeschmolzen, die einander genau gegenüberliegen. Das eine Rohr ist nach Art der Colorimeterrohre auf dem inneren Ende mit einer glatt aufgeschmolzenen, planparallelen Glasplatte versehen. In das andere offene Rohr ist ein ebensolches Colorimeterrohr nach Art der medizinischen Glasspritzen mittels Zylinderschliffs dicht eingeschliffen. Auf diese Art hat man eine „Innenküvette“ mit einem Abstand der planen Glasplatten, der je nach der Größe der zu beobachtenden Blasen verschoben werden kann. Man kann nun jedes beliebige Diaphragma in Gestalt eines Löffels bequem in den Becher einführen und aus dem aufsteigenden Blasenstrom die nötige dünne Schicht isolieren.

Als Gas wurde Stickstoff verwendet, der einer Bombe entnommen wurde. Der Druck, der nötig war, um das Gas durch die poröse Platte zu drücken, wurde an einem parallel geschalteten offenen Manometer abgelesen (Abb. 1). Von den

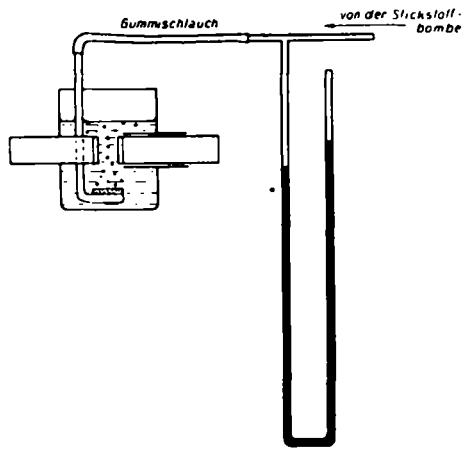


Abb. 1.

einzelnen Flüssigkeiten, die zur Untersuchung kamen, wurde jeweils das spezifische Gewicht, die Viscosität und die Oberflächenspannung bestimmt.

Als Filtermaterial kamen Glasfilter der Firma Jenaer Glaswerk Schott & Gen. in Verwendung; sie waren in Glasklöpfel eingeschmolzen, wie sie z. B. bei den Jenaer

Gaswaschflaschen angebracht sind. Einzelversuche an Glasscapillaren und gelochten Platinblechen wurden zur Ergänzung herangezogen.

Der Versuch, die Größe der Gasblasen mit bloßem Auge durch Vergleich mit einer eingetragten Skala auf der einen Glasplatte festzulegen, gelang nicht. Die Messungen wurden deshalb auf photographischem Wege vorgenommen.

Zu diesem Zwecke wurde die Anordnung nach Abb. 2 getroffen: Eine Bogenlampe (1) war so aufgestellt, daß sich der Krater im Brennpunkt einer Sammellinse (3) von $f = 20$ cm befand. Ein Schirm (2) blendete störendes Licht ab. Die parallel gerichteten Strahlen traten durch das verschiebbare Rohr in die Küvette, die sich innerhalb des oben beschriebenen Bechers (4) befand. Durch diese (telezentrische) Art der Abbildung war erreicht, daß geringe Änderungen des Abstandes der Blasen von den Wänden der „Innenküvette“ keinen Einfluß auf die Schärfe und die Vergrößerung des Bildes hatten. Die Aufnahmen erfolgten mit einer Amateurkamera (5) (Format $6,5 \times 9$ cm, Tesser 1 : 4,5, $f = 12$ cm), die auf doppelte Brennweite ausgezogen war. Es bestand außerdem die Möglichkeit, mit Hilfe eines Mäanderverschlusses einen Kamerabalg an den Apparat anzusetzen und dadurch die Vergrößerung noch zu erhöhen. Hieron wurde aber nur in einem Falle (Versuch 29) Gebrauch gemacht. Mit dieser einen Ausnahme sind die photographischen Aufnahmen in 0,785 natürlicher Größe erfolgt. Die Wiedergabe in den Bildbeilagen ist in derselben Größe wie bei den Originalphotographien.

Die Auswertung der Bilder geschah durch Messen der Blasendurchmesser mit einem Meßmikroskop bzw. mit einer Meßlupe von Zeiss. Die Maßstabänderung gegenüber der wirklichen Blasengröße wurde durch photographische Aufnahme einer auf Glas geritzten Millimeterteilung gefunden, die an die Stelle der Küvette gebracht wurde.

Im allgemeinen hatten die Blasen einen elliptischen Querschnitt. Die längere Achse war in der Horizontalen. Wo es die Messung gestattete, wurde der Mittelwert aus beiden Achsen genommen. Wenn in einem Bilde eine Anzahl Blasen verschiedener Größe vorkamen, wurden alle Größen gemessen und aus sämtlichen Messungen das arithmetische Mittel genommen. In den Tabellen sind nur die auf diese Weise gefundenen Mittelwerte aufgeführt, und zwar umgerechnet auf die wirkliche Größe in μ . In den meisten Fällen wichen in einem und demselben Versuch die Einzelwerte bis zu 50% vom Mittelwert ab. Kontrollversuche haben aber ergeben, daß unter gleichen Bedingungen des Drucks die Versuche befriedigend reproduzierbar waren. Die Abweichungen betragen etwa 10% vom Mittelwert.

Bei den mikroskopischen Messungen wurde eine Genauigkeit von 5% für ausreichend gehalten. Zur Anwendung kamen, je nach der Größe der Bilder, eine Meßlupe (1 Teilstrich des Okularmikrometers = 523μ) oder ein Mikroskop (1 Teilstrich des Okularmikrometers = 131μ). Für die kleinsten Gasblasen wurde dasselbe Mikroskop mit einem Okularschraubenmikrometer verwendet (1 Teilstrich der Skala, in 100 Teile unterteilbar, zeigte 80μ an).

Versuche an Capillaren und gelochten Platinblechen.

Bei Einzelcapillaren erscheint es selbstverständlich, daß die Capillare bei zunehmender Gasgeschwindigkeit und wachsender Länge einen zunehmenden Reibungswiderstand veranlaßt, was sich in einer Erhöhung des Manometerstandes ausdrücken muß. Bei einer Capillare von 90μ tritt dies deutlich hervor; die Blasengröße wird dabei nur unerheblich beeinflußt. Bei einer weiten Capillare von 630μ sind die entsprechenden Werte viel weniger klar erfassbar. Um von der Länge der Capillare möglichst unabhängig zu sein, haben wir außerdem zwei ganz dünne Platinbleche von 20μ Stärke bei der Firma Carl Zeiss in Jena mittels Präzisionsbohrern mit möglichst genau runden Löchern versehen lassen. Diese Bleche wurden dann in ein Rohr aus Jenaer Normalglas eingeschmolzen. Die Öffnungen haben einen Durchmesser

von $243\text{ }\mu$ und $61\text{ }\mu$ und lassen sich daher der Größenordnung nach mit denjenigen feiner Glascapillaren gut vergleichen. Bei diesen Platinblechen ist die Blasengröße praktisch unabhängig vom Druck. Bei den Glascapillaren fällt in drei Fällen die Blasengröße bei steigendem Druck, warum sie in dem vierten Fall (Versuch 5 und 6) ansteigt, waren wir nicht in der Lage festzustellen (Tab. 1).

Tabelle 1.

Gasblasen, die aus Glascapillaren und gelochten Platinblechen austreten. Flüssigkeit: Wasser.

Art der Öffnung	Länge mm	Durchm. μ	Die erste Pore gast (Schwellenwert)		Die ganze Platte gast (Mittelwert)	
			Ver. Nr.	Druck Blasen mm Hg	Ver. Nr.	Druck Blasen mm Hg
Glascapillare	44	90	1*	180	1470	2 280 1400
Glascapillare	3	90	3	35	2020	4 220 1340
Glascapillare	43	630	5*	8	4330	6 14 5040
Glascapillare	4	630	7	8	5000	8 14 4760
gelochtes Platinblech	0,02	61	9	62	1440	10 132 1390
gelochtes Platinblech	0,02	243	11*	16	3050	12 35 3100

Die mit * bezeichneten Versuche siehe Abbildungstafel

Versuche an Diaphragmen (Glasfilterplatten).

Wenn man nun diese Untersuchungen mit solchen an Glasfilterplatten vergleichen will, so treten doch gegenüber den einfachen Verhältnissen an gelochten Blechen oder an Glascapillaren gewisse grundsätzliche Unterschiede auf. Zunächst müßte erwartet werden, daß bei Diaphragmen eine deutliche Abhängigkeit des Druckes von der Plattendicke auftrate. Dies ist nicht ohne weiteres der Fall. Der eine von uns hat im September 1924 Messungen nach der Methodik von Bechhold-Einstein mit Glasfilterscheiben der Bezeichnung G 5-7 (etwa entsprechend der jetzigen Bezeichnung G 3) ausgeführt. Nach der oben gegebenen Formel sollte die Porenweite unabhängig sein von der Dicke der untersuchten Platte. Außerdem müßte es gleichgültig sein, welche Seite der Filterplatte in der Flüssigkeit nach oben schaut. An einer Anzahl von Platten wurde nun der Druck bestimmt, bei dem eine Pore, bzw. viele Poren des Filters in das darüber geschichtete Wasser Gasblasen durchtraten ließen. Die Filterplatte wurde hierbei abwechselnd mit der einen oder anderen Seite nach oben zwischen Gummiringdichtungen in einen scherenförmigen Metallverschluß eingeklemmt, auf den nach oben ein Glaszylinder aufgekittet war. Die Wasserhöhe über der Platte betrug stets 18 mm. Nachdem die Platte in ihrer ganzen Stärke dem Versuch unterworfen worden war, wurde nur die untere Seite abgeschliffen, so daß die Platte nachher halb so stark war wie vorher. Die „obere“ Seite blieb also unverändert. Es ergibt sich folgende Übersicht:

Tabelle 2.

Versuche an verschiedenen dicken Filterplatten.

Nr. der Platte	Dicke mm	Druck mm Hg			
		„Oberseite“ oben		„Unterseite“ oben	
		die erste Pore gast (Schwellenwert)	die ganze Platte gast (Mittelwert)	die erste Pore gast (Schwellenwert)	die ganze Platte gast (Mittelwert)
2	8,8	38	54	46	60
	4,0	38	74	32	60
3	8,0	36	62	42	76
	4,0	22	62	50	72
4	8,0	30	72	44	67
	4,0	40	61	32	64
5	8,3	44	66	48	62
	4,0	44	74	46	70
6	7,8	43	72	50	67
	4,0	40	57	52	68

1) In allen Fällen sind diejenigen Versuchszahlen mit * bezeichnet, von denen die Photographie auf der besonderen Bildtafel wiedergegeben worden ist. Der niedrigere Druck in den jeweils zusammengehörigen Versuchspaaren entspricht in allen Tabellen dem Schwellenwert.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß es nicht gleichgültig für das Erscheinen der ersten Blase ist (und nur diese kann man streng genommen vergleichen), welche Seite der Platte „oben“ ist. Man sieht jedoch, daß es ganz vom Zufall abhängt, ob bei der Verminderung der Dicke der Platte ein Druckunterschied auftritt oder nicht. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei einer einzelnen gerade Capillare ist bei einem Diaphragma das Ergebnis der Druckmessung des jeweiligen Schwellenwertes von der weitesten Stelle der ganzen Platte abhängig, und diese muß man definieren als den Durchmesser der engsten Stelle des weitesten Capillarenanganges.

Wird diese Stelle durch Schleifen entfernt, so fällt der Druck; wird zufällig der Gang verengt, etwa durch Einlagerung von Schleifstaub, so muß der Druck ansteigen. Jedenfalls sind keine erheblichen Druckunterschiede beim Abschleifen der Filterplatten in Erscheinung getreten, so daß man bei einigermaßen gleichen Dickenverhältnissen die Bechhold-Einstein'sche Formel als einen Näherungswert für Vergleichszwecke gebrauchen kann. Bechhold selbst hat davor gewarnt, Messungen von einer Filterart auf eine gänzlich andere ohne weiteres zu übertragen, es sei denn, man will einen ganz rohen Näherungswert gewinnen.

Von einer mikroskopischen Messung der Porenöffnungen auf den Oberflächen der Filterplatten wurde Abstand genommen, weil es praktisch nicht möglich ist, diejenigen Stellen genau festzulegen, aus denen die Gasblasen austreten. Einen Aufschluß über die Struktur der Oberflächen haben wir aus den Mikrophotogrammen gewonnen, die der eine von uns kürzlich veröffentlicht hat (14).

Versuche mit Filtern verschiedener Körnung.

Bei unseren neuen Messungen haben wir zunächst in einer einzigen Flüssigkeit Filterplatten verschiedener Körnung untersucht und den Druck bestimmt, bei dem

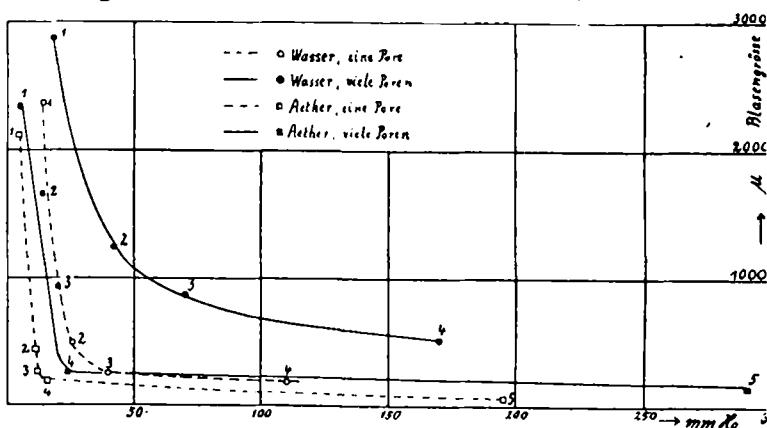


Abb. 3.

Abhängigkeit der Blasengröße von der Körnung der Filterplatten.

Tabelle 3. (Wasser).

Filter	Die erste Pore gast (Schwellenwert)				Die ganze Platte gast (Mittelwert)			
	Versuch Nr.	Druck mm Hg	Blasen μ	Porenweite, ber. nach Bechhold-Einstein ($\alpha = 72,4 \text{ dyn cm}^{-1}$)	Versuch Nr.	Druck mm Hg	Blasen μ	Porenweite, ber. nach Bechhold-Einstein ($\alpha = 72,4 \text{ dyn cm}^{-1}$)
G 1	13	14	2360	169	14*	18	2870	132
G 2	15	26	490	91	16*	42	1240	56
G 3	17*	40	250	59	18*	70	870	34
G 4	19*	110	90	22	20*	170	520	14

Die mit * bezeichneten Versuche siehe Abbildungstafel.

als Schwellenwert die erste Pore allein Gas durchließ, und dann wiederum den Druck, bei dem die ganze

Platte gleichmäßig gäste; mit dem oben beschriebenen Verfahren wurde die Blasengröße gemessen. Zwei Kurven in Abb. 3 und die Tabelle 3 geben diese Messung für Wasser wieder²⁾.

In der Diskussion der Arbeiten über Bestimmung der Porenweite von Filtern war uns bereits der Umstand entgegengetreten, daß die Formel für die Berechnung des Porendurchmessers poröser Diaphragmen eine Abhängigkeit dieser Größe vom Manometerstand und der Capillaritätskonstante der benutzten Flüssigkeit aufzeigt. Um

Versuche mit verschiedenen Flüssigkeiten.

Weiterhin haben wir untersucht, wie sich die Blasengröße bei einer und derselben Filterplatte in verschiedenen Flüssigkeiten ändert. Wir haben durchgängig die Filterplatte G 2 benutzt und in allen Fällen das Becherglas gleich hoch gefüllt (bis gerade über den oberen Rand der Rohre).

Auf sorgfältigste Reinigung von Becher und Glasfilter wurde besonders Wert gelegt. Nach der Untersuchung von

Tabelle 4 (Äther).

Filter	Die erste Pore gast (Schwellenwert)					Die ganze Platte gast (Mittelwert)				
	Ver- such Nr.	Druck mmHg	Blasen μ	Porenweite, ber. nach Bechhold-Einstein ($\alpha = 21,5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Verh.derausden Werten f. Wasser u. Äther ber. Porenweiten	Ver- such Nr.	Druck mmHg	Blasen μ	Porenweite, ber. nach Bechhold-Einstein ($\alpha = 21,5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Verh.derausden Werten f. Wasser u. Äther ber. Porenweiten
G 1	21*	4	2110	137	1,23	22	5	2340	109	1,21
G 2	23	11	440	50	1,82	24*	14	1660	39	1,44
G 3	25*	12	270	45	1,31	26*	20	930	27	1,26
G 4	27	16	90	34	0,65	28*	34	250	16	0,88
G 5	29	190	60	2,9	—	30*	290	150	1,9	—

Die mit * bezeichneten Versuche siehe Abbildungstafel.

dies zu prüfen und um gleichzeitig die Blasengröße festzustellen, haben wir dieselbe Serie von Glasfiltern in Äther untersucht. Die beiden anderen Kurven in Abb. 3 und die Tabelle 4 geben einen Überblick über die hierbei ermittelten Werte.

Im Gegensatz zu H. Bechhold und R. Schnurmann (9) finden wir also eine einigermaßen gute Übereinstimmung der Größenordnung nach zwischen den errechneten Porenweiten, wenn man das eine Mal die Druckbestimmung von Gas gegen Wasser, das andere Mal gegen Äther vornimmt. Die Kurvenzüge (Abb. 3) weisen weitgehende

oberflächenaktiven Stoffen wurde das Filter bei der Kühltemperatur des Geräteglases ausgebrannt, was keine Veränderung der Porenweite (Kontrolle durch Druckmessung) verursachte, da die Brenntemperatur der Filter wesentlich höher liegt.

Die Viscosität der Flüssigkeiten wurde in einem Viscosimeter nach Appleby (15) bestimmt. Um nach Möglichkeit konstante Druckverhältnisse aufrechtzuerhalten, wurde das Viscosimeter mit einer Druckflasche verbunden und die ganzen Messungen unter einem konstanten Überdruck von 200 mm Quecksilbersäule durchgeführt. Berücksichtigt man, daß es sich bei uns nur um technisch reine Flüssigkeiten handelte, so ist

Größe der Blasen in verschiedenen Flüssigkeiten bei Verwendung derselben Diaphragmas G 2.

Tabelle 5.

Flüssigkeit	Viscosität η (beob.)	Oberflächen- spannung α (beob.)	Dielektrizi- tätskonstante ϵ	die erste Pore gast (Schwellenwert)			Die ganze Platte gast (Mittelwert)		
				Vers. Nr.	Druck mm Hg	Blasen μ	Vers. Nr.	Druck mm Hg	Blasen μ
Wasser	0,010	72,4	81	15	26	490	16*	42	1240
Wasser + 2% T. R. Öl . . .	0,0102	40,8	?	31*	20	350	32*	30	500
Äther	0,0045	21,5	4,3	23	11	270	24*	14	1650
Essigester	0,0060	24,2	6,1	33	14	480	34*	16	740
Alkohol 93,6 %	0,0132	22,8	26	35*	14	450	36	22	1660
Alkohol 38,6 %	0,0223	29,8	26	37*	14	540	38	22	820
Toluol	0,0068	28,8	2,4	39	14	410	40*	18	890
Tetrachlorkohlenstoff	0,0104	26,0	2,2	41	16	450	42	20	800
Glyzerin 88,2 %	1,42	61,0	56	43*	26	2330	44	38	2890
Glyzerin 50,7 %	0,0449	54,9	?	45*	30	1770	46	40	1900
Schwefelsäure, konz.	0,1813	52,7	>84	47*	28	1060	48*	38	1330
Schwefelsäure, 3n	0,0118	73,0	?	49	30	980	50	52	2370
Natronlauge, 2n	0,0141	74,7	?	51*	30	1030	52	46	1270

Die mit * bezeichneten Versuche siehe Abbildungstafel.

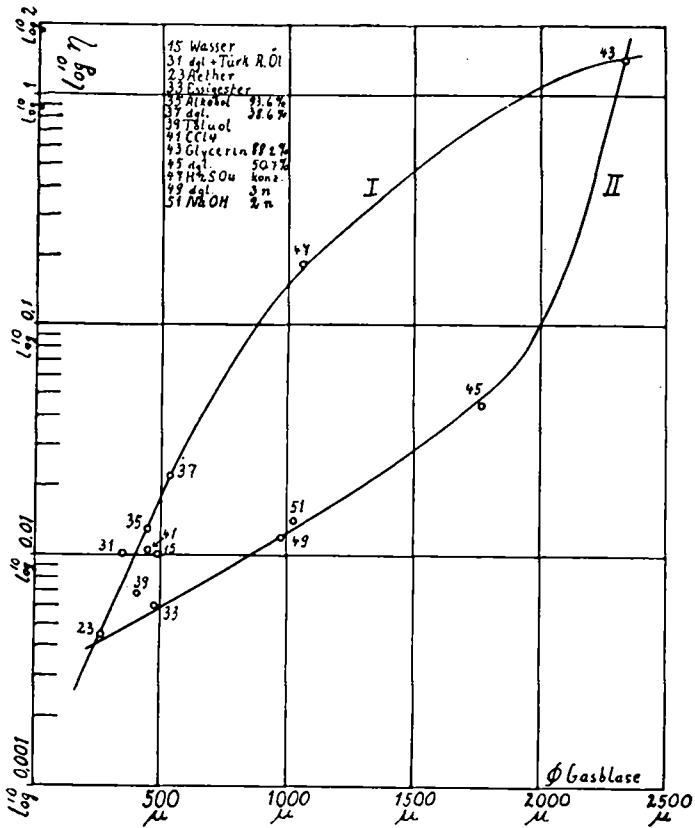
Ähnlichkeit auf und nähern sich der hyperbolischen Form; es besteht demnach einige Ähnlichkeit zwischen der Abhängigkeit der von uns gemessenen Blasengröße von Druck mit der von der Bechhold'schen Formel geforderten Beziehung der Porenweite zum Druck. Eine Herabsetzung der Porenweite unter ein gewisses Maß erscheint demnach für die Erzeugung feiner Blasen im allgemeinen zwecklos. Die Porenweite muß jedoch immer feiner gewählt werden, je höher die Oberflächenspannung der benutzten Flüssigkeit ist. Worauf die Streuung der Verhältniszahlen zwischen den Werten der Porenweiten für dieselbe Platte beruhen, konnten wir nicht ermitteln.

²⁾ Die Bezeichnungen der Glasfilter entsprechen der Drucksache des Jenaer Glaswerkes Schott & Gen. Nr. 4211 g.

die Übereinstimmung der sich ergebenden Werte für η mit den Angaben der Landolt-Börnstein-Tabellen befriedigend.

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung benutzten wir ein Stalagmometer nach I. Traube (von C. Gerhardt in Bonn) und zwar in allen Fällen dasselbe Instrument. Auch hier wurde die Reinigung sehr sorgfältig vorgenommen, teils durch Chromschwefelsäure, teils durch Ausbrennen. Aus der Tropfenzahl und dem spezifischen Gewicht wurde das Tropfengewicht in mg berechnet, das der Oberflächenspannung direkt proportional ist. Das spezifische Gewicht wurde bei konstanter Temperatur in einem und demselben Pyknometer durch Auswägen bestimmt. Die hier ermittelten Werte ergeben (soweit überprüfbar) eine gute Übereinstimmung mit denjenigen der Landolt-Börnstein-Tabellen.

Bei der Auswahl der Flüssigkeiten haben wir auf der einen Seite solche von hoher Viscosität benutzt, auf der anderen Seite haben wir als Beispiel eines capillaraktiven Stoffes Türkischrotöl (Monopol-Brillantöl von der Firma Stockhausen & Co. in Krefeld) in Wasser angewandt. Tabelle 5 auf der vorstehenden Seite gibt die gefundenen Werte an.



Bei Filterplatten könnte man demnach annehmen, daß eine relativ gleichmäßige Pore die weiteste Pore ist und trotzdem eine relativ kleine Gasblase entwickelt. Bei Druckerhöhung könnten feinere Poren zum Gasen gebracht werden, deren Austrittsöffnungen aber erheblich größer sind als diejenigen der weitesten Poren. Aus der großen Öffnung würden große Blasen sich entwickeln.

2. Es könnte sein, daß bei Druckerhöhung mehrere nahe beieinanderliegende Bläschen an der Plattenoberfläche zu großen Blasen zusammenentreten. Für diese Erklärung spricht, daß man stets größere Blasen beobachtet, wenn man ein Filter mit der Oberfläche nach unten in die Flüssigkeit bringt, so daß die Blasen Gelegenheit haben, sich zu vereinigen, ehe sie am Rande des Gasverteilungsrohres hochsteigen. Da es uns aber technisch nicht möglich erschien ist, die Verhältnisse mit Sicherheit zu klären, haben wir Messungen mit nach unten gerichteten Filterplatten unterlassen.

Eine dritte Erklärung, daß nämlich an einer und derselben Pore lediglich durch Druckerhöhung eine Vergrößerung der Gasblasen auftritt, erscheint uns sehr unwahrscheinlich auf Grund der erwähnten Messungen an klar definierten Einzelöffnungen.

In allen bisher betrachteten Fällen hat die Flüssigkeitssäule mit dem oberen Ende der Colorimeterrohre abgeschnitten, so daß die Blasen unter annähernd gleichen Druckverhältnissen photographiert worden sind. Wir haben einige orientierende Versuche bei erhöhtem und vermindertem Druck (über der Flüssigkeitssäule) folgen lassen

Die Druckerhöhung wurde so vorgenommen, daß ein Glaszylinder von dem Durchmesser des Bechers mittels Gummischlauchdichtung und Drahtligatur senkrecht aufgesetzt wurde. In dem so verlängerten Becher betrug die Höhe der Wassersäule 1550 mm. Der diesem Wasserdruk entsprechende Wert ist bei der Beurteilung des Manometerstandes zu berücksichtigen. (Tabelle 6.)

Zur Erzeugung von Unterdruck wurde der Becher mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Rohr zur Pumpe und eines zum Diaphragma führte. Es mußte ein stationärer Zustand durch ständige Zufuhr einer geringen Luftmenge aufrechterhalten werden. Dieses wurde erreicht durch einen Schraubenquetschhahn an der Luftzuleitung; in diesem Falle wurde ein zweites Manometer zwischen Becherglas und Pumpe eingeschaltet. (Tabelle 7.)

Aus den Versuchen geht deutlich hervor, daß die Größe der Blasen allein von dem Druckgefälle an der Filterplatte abhängt.

Tabelle 6.
Blasengröße bei Überdruck über der Küvette.

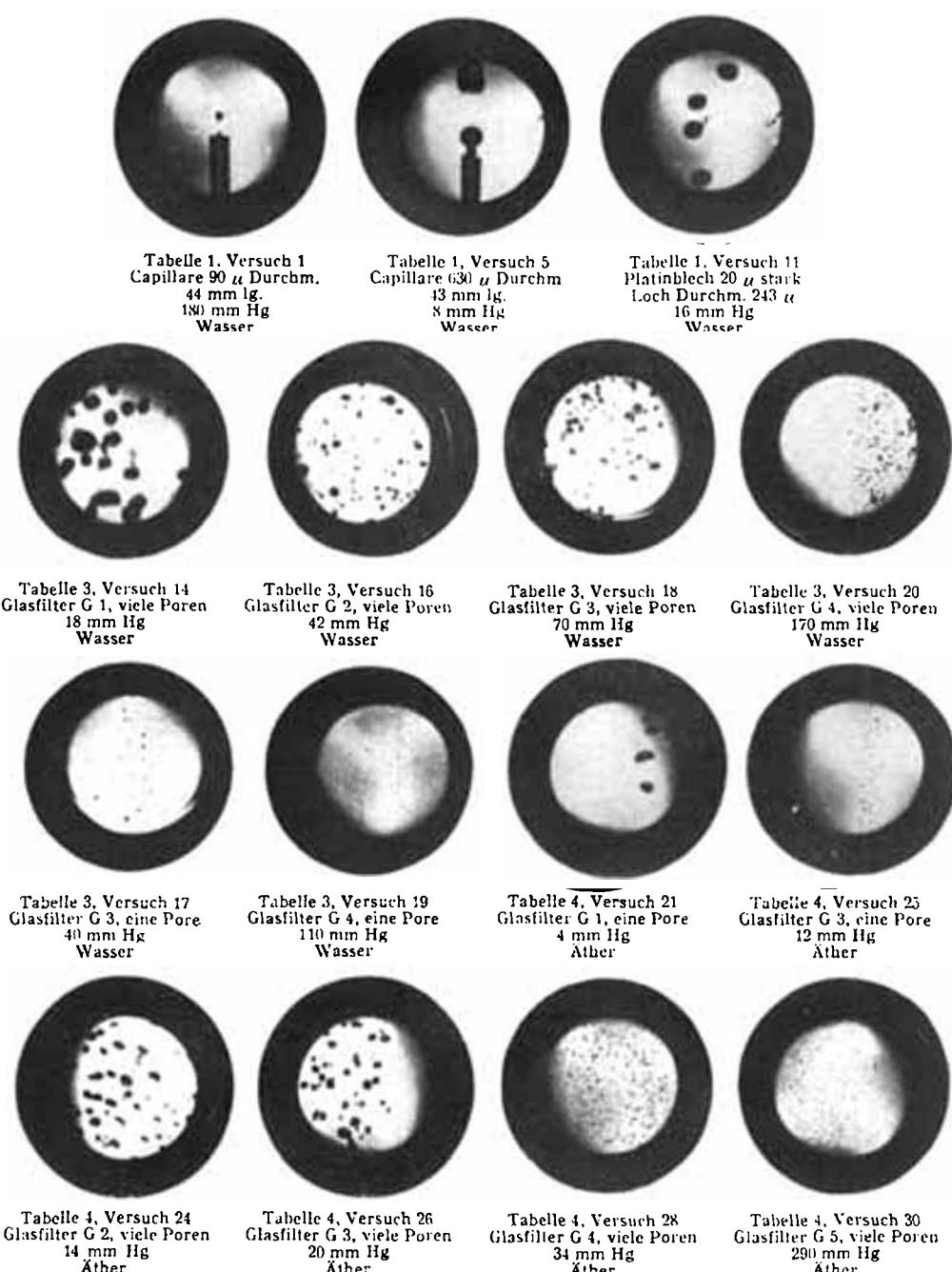
Filter	Flüssigkeit	Vers.	Die erste Pore gast (Schwellenwert)			Die ganze Platte gast (Mittelwert)			
			Vers. Nr.	Druck mm Hg ab- gel.	Nach Korr. für Wasser- säule	Blasen μ	Vers. Nr.	Druck mm Hg ab- gel.	Nach Korr. für Wasser- säule
G 2	Wasser	53*	143	24	780	54*	146	27	440
									Vergleichsversuch mit niedriger Flüssigkeitssäule:
G 2	Wasser	16*	42	—	—	1240			

Die mit * bezeichneten Versuche siehe Abbildungstafel.

Tabelle 7.
Blasengröße bei Unterdruck in der Küvette.

Filter	Flüssigkeit	Vers.	Die ganze Platte gast (Mittelwert)			Vergleichs- vers. b. Atmosphärendruck		
			Druck mm Hg Manom. 1	Manom. 2	Diff.	Blasen μ	mm Hg	
G 2	Wasser	55	271	320	49	1510	42	1240

Die mit * bezeichneten Versuche siehe Abbildungstafel.



Perforationen.

Abgesehen von der Verwendung von Diaphragmen, insbesondere von Glasfilterplatten, für die Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten, ist neuerdings verschiedentlich auf die Möglichkeit hingewiesen worden, die Extraktion von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten (Perforation) auf demselben Weg grundsätzlich zu verbessern (16).

Es wurde von dem einen von uns nachgewiesen, daß z. B. die Extraktion einer wässrigen Lösung von Eisen-(3)-rhodanid mit Äther durch Verwendung eines groben Glasfilters, welches den ganzen Querschnitt des zylindrischen Extraktionsrohres ausfüllte, achtmal schneller vor sich geht als bei Verwendung eines einzigen Glasrohres von etwa 5 mm Weite. Dies liegt nun einmal an dem günstigen Diffusionsquerschnitt, das andere Mal an der kleinen Oberfläche der hochsteigenden Äthertröpfchen.

Unter diesen Umständen benutzten wir unsere Apparatur auch noch, um einige orientierende Versuche zur Perforation vorzunehmen. Das Einfüllen der Extraktionsflüssigkeit geschah so, daß ein Trichter auf das die Filterplatte tragende Rohr oben aufgesetzt wurde. In diesen Trichter floß aus einer tubulierten Flasche mit Glashahn die betreffende Flüssigkeit zu. Infolge des Widerstandes, den das Diaphragma bot, war

eine konstante Druckhöhe im Zulaufrohr leicht einzuhalten. Diese Druckhöhe wurde notiert. (Tabelle 8.)

Da gelegentliche Versuche gezeigt hatten, daß Äther in Wasser bei Benutzung einer und derselben Filterplatte viel kleinere Tropfen ergibt als Essigester oder Benzol, so haben wir nach dieser Richtung Wasser sowohl gegen Äther als auch gegen Essigester untersucht. Wir haben Filterplatten verschiedener Porenweiten eingesetzt. Dabei ergibt sich das Bild, daß bei einer feineren Platte eine Verkleinerung der Blasen in demselben Maßstab bei beiden Flüssigkeiten erfolgt. Aus den Zahlen für die Viscositäten und die Oberflächenspannungen gegen Luft wäre zu erwarten, daß gerade bei Essigester und Äther die Tropfen etwa gleich groß sein müßten. Tatsächlich sind aber sehr erhebliche Unterschiede zu verzeichnen, die vielleicht auf der Grenzflächenspannung, vielleicht auch auf gegenseitiger Löslichkeit der Flüssigkeiten ineinander beruhen. Jedenfalls ist die Tropfengröße bei Essigester viel größer als bei Äther; die Wasserlöslichkeit des Essigesters ist größer, die Grenzflächenspannung gegen Wasser kleiner als bei Äther.



Tabelle 5, Versuch 31
Glasfilter G 2, eine Pore
20 mm Hg
Wasser + Türkischrot-Öl



Tabelle 5, Versuch 35
Glasfilter G 2, eine Pore
14 mm Hg
93,6% Alkohol

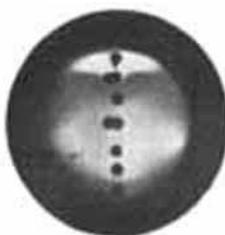


Tabelle 5, Versuch 43
Glasfilter G 2, eine Pore
26 mm Hg
88,2% Glycerin

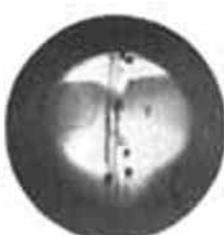


Tabelle 5, Versuch 45
Glasfilter G 2, eine Pore
30 mm Hg
50,7% Glycerin



Tabelle 5, Versuch 47
Glasfilter G 2, eine Pore
28 mm Hg
Konz. Schwefelsäure



Tabelle 5, Versuch 51
Glasfilter G 2, eine Pore
30 mm Hg
2 n Natronlauge

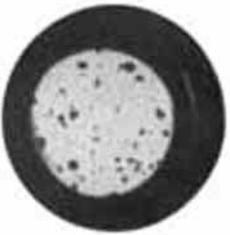


Tabelle 5, Versuch 16
Glasfilter G 2, viele Poren
42 mm Hg
Wasser



Tabelle 5, Versuch 32
Glasfilter G 2, viele Poren
30 mm Hg
Wasser + Türkischrot-Öl

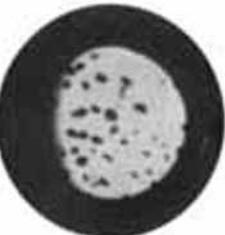


Tabelle 5, Versuch 24
Äther
Glasfilter G 2, viele Poren
14 mm Hg

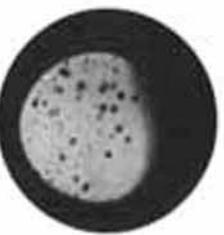


Tabelle 5, Versuch 34
Glasfilter G 2, viele Poren
16 mm Hg
Essigester



Tabelle 5, Versuch 48
Glasfilter G 2, viele Poren
38 mm Hg
Konz. Schwefelsäure



Tabelle 5, Versuch 40
Glasfilter G 2, viele Poren
18 mm Hg
Toluol

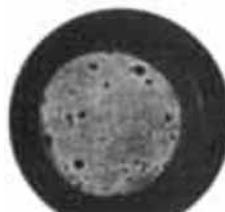


Tabelle 6, Versuch 15
Glasfilter G 2, viele Poren
40 mm Hg
Wasser
(niedrige Wassersäule)

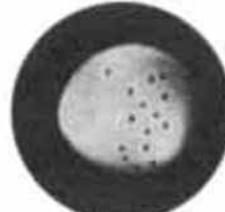


Tabelle 6, Versuch 53
Glasfilter G 2, eine Pore
143 mm Hg
Wasser
(hohe Wassersäule)



Tabelle 6, Versuch 54
Glasfilter G 2, viele Poren
146 mm Hg
Wasser
(hohe Wassersäule)



Tabelle 8, Versuch 56
Glasfilter G 1
Überdruck der leichten
Flüssigkeit: 95 mm
Äther/Wasser

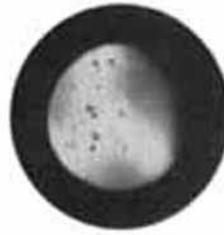


Tabelle 8, Versuch 57
Glasfilter G 3
Überdruck der leichten
Flüssigkeit: 215 mm
Äther/Wasser



Tabelle 8, Versuch 59
Glasfilter G 1
Überdruck der leichten
Flüssigkeit: nur 25 mm
Essigester/Wasser



Tabelle 8, Versuch 58
Glasfilter G 1
Überdruck der leichten
Flüssigkeit: 80 mm
Essigester/Wasser



Tabelle 8, Versuch 60
Glasfilter G 3
Überdruck der leichten
Flüssigkeit: 220 mm
Essigester/Wasser

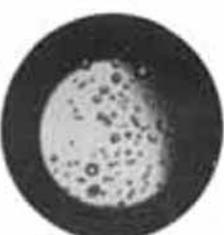


Tabelle 8, Versuch 61
Glasfilter G 1
Überdruck der leichten
Flüssigkeit: nur 20 mm
Essigester
(Wasser + Türkischrot-Öl)

Da bei der Untersuchung der Diaphragmen mit Luft der Einfluß des capillaraktiven Türkischrotöls so ausgeprägt war, haben wir auch einen Versuch unternommen, bei dem Essigester gegen Wasser + 2% Türkischrotöl perforiert wurde. Die Druckdifferenz war nur wenig verschieden vom Vergleichsversuch mit Wasser; dagegen war die Größe des Essigestertröpfchens stark herabgesetzt.

Wir finden also einen ähnlichen Einfluß des oberflächenaktiven, in Wasser gelösten Stoffes gegenüber Gasen wie gegenüber einer nicht mischbaren Flüssigkeit. Für die Werte verweisen wir auf Tabelle 8.

Tabelle 8.
Perforationen.

Vers. Nr.	Flüssigkeitspaar	Diaphragma	Stand der Flüssigkeit im Ansatzrohr über der Oberfläche im Becher mm	Tropfen \varnothing μ	Grenzflächenspannung (17) $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$
56*	Aether-Wasser . .	G 1	95	1330	10,6
57*	Aether-Wasser . .	G 3	215	700	10,6
58*	Essigester-Wasser	G 1	80	5240	6,65
59*	Essigester-Wasser	G 1	25	4500	6,65
60*	Essigester-Wasser	G 3	220	2270	6,65
61*	Essigester-(Wasser + 2% Türkischrotöl)	G 1	20	540	3,48

Die mit * bezeichneten Versuche siehe Abbildungstafel.

Es lag nahe, dieselbe Apparatur mit Wasser und einem spezifisch schwereren Extraktionsmittel auszuprobieren. Dazu mußte natürlich der umgekehrte Weg gewählt werden, indem man das Wasser als leichtere Flüssigkeit von oben herunterlaufen ließ, damit es dann durch das Glasfilter in die schwerere Flüssigkeit aufstieg. Als Beispiel für diese wurde Tetrachlorkohlenstoff gewählt. In diesem Fall blieb der sonst immer auftretende Effekt völlig aus: auch bei sehr großen Zulaufgeschwindigkeiten floß das Wasser unmittelbar an der Filteroberfläche zusammen und stieg unter ständiger Benetzung des Glases längs des Einführungsrohres in die Höhe, um sich dann wieder auf der Oberfläche des Tetrachlorkohlenstoffs auszubreiten. Das Bild änderte sich auch nicht, wenn man dem Wasser wenig Türkischrotöl zusetzte.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, die zum erstenmal gestattet, die Größe von Gasblasen und Flüssigkeitströpfchen in Flüssigkeiten genau zu messen.

2. Die Größe der Gasblasen, welche aus Diaphragmen wechselnder Porenweite austreten, wird in Wasser und in Äther verfolgt. Im Verhältnis zum angewandten Druck ergibt sich ein etwa hyperbolischer Kurvenverlauf. Die aus Druck und Capillaritätskonstante errechneten Porendurchmesser nach Bechhold-Einstein geben für Wasser und Äther wenigstens der Größenordnung nach vergleichbare Werte.

3. An einem und demselben Diaphragma wird ermittelt, wie die Größe der Gasblasen bei Verwendung verschiedener Flüssigkeiten wechselt. Wir möchten im wesentlichen die Oberflächenspannung für die Gasblasengröße verantwortlich machen, wenn auch die von Schnurmann betonte Viscosität von gewissem Einfluß ist. Die Dielektrizitätskonstante kommt nicht in Betracht. Daß wässrige Elektrolytlösungen aus der Reihe fallen, dürfte auf einer Ladungsbeeinflussung der Gasblasen beruhen. Capillaraktive Stoffe setzen die Blasengröße stark herab.

4. An klar definierten Einzelöffnungen und an Diaphragmen wird die Abhängigkeit der Blasengröße vom Druck betrachtet. Bei steigendem Druck fällt die Blasengröße. Wenn bei Diaphragmen gelegentlich größere Blasen bei Druckverstärkung auftreten, so ist dies vermutlich eine Folge der Form der Austrittsöffnung bei den-

jenigen engeren Poren, die erst bei stärkerem Druck durchlässig werden.

5. Die Größen der Flüssigkeitströpfchen, die bei Perforationen auftreten, wird an Diaphragmen mit verschiedener Porenweite bestimmt. In dem System Essigester-Wasser sind die Tropfen größer als im System Äther-Wasser. Feinere Filterplatten ergeben feinere Tröpfchen, erfordern dafür aber höheren Druck für deren Durchgang durch das Diaphragma. Ein oberflächenaktiver Stoff im Wasser setzt die Tröpfchengröße herab.

Nach Schluß dieser Arbeit haben wir die Veröffentlichung von Andrade (18) gelesen, in welcher dieser für Wasser darauf aufmerksam macht, daß die Kurven für $\log \eta$ gegen $\frac{1}{T}$ und für α gegen T Spiegelbilder sind; dies weist darauf hin, daß die Viscosität und die Oberflächenspannung Funktionen der Flüssigkeit sein müssen, die in wesenhafter Beziehung zueinander stehen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Förderern und Helfern bei dieser Arbeit unseren herzlichen Dank auszusprechen:

Herrn Prof. Dr. Köhler, Leiter der mikrophotographischen Abteilung von Carl Zeiss, Jena, für seinen Rat beim Aufbau der optischen Apparatur und für leihweises Überlassen einiger Instrumente,

Herrn Prof. Dr. I. Traube, Charlottenburg, und Herrn Privatdozent Dr. C. Wagner, Jena, für freundliche Beratung,

Herrn Dr. L. J. Weber, Charlottenburg, für die liebenswürdige Durchführung der Bestimmungen der Grenzflächenspannung,

Herrn Prof. Dr. A. Sieverts, Leiter des chemischen Laboratoriums der Landesuniversität Jena, für seine rege Anteilnahme am Fortgang dieser Untersuchung und für Bereitstellung der nötigen Institutsmittel.

[A. 129.]

Literatur.

1. A. G. Kluyver, H. G. L. Donker und F. Visser 't Hooft, Biochem. Ztschr. 161, 361 [1925]. E. G. Stich, Chem.-Ztg. 52, 865 [1928].
2. P. H. Prausnitz, Kolloid-Ztschr. 50, 174 [1930].
3. B. Pfy und O. Schmitt, Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 60 [1927]. A. Heiduschka, Lebensmittelchemisches Praktikum, S. 122 (Leipzig 1929). A. Heiduschka und F. Muth, Pharmaz. Zentralhalle 70, 517 [1929].
4. H. Kautsky und H. Thiele, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 342 [1926].
5. A. Mittasch, Ztschr. angew. Chem. 41, 902 [1928].
6. A. Sieverts und S. Halberstadt, Chem. Fabrik 3, 201 [1930].
7. H. Bechhold, Ztschr. physikal. Chem. 64, 328 [1908].
8. A. Einstein und H. Mühsam, Dtsch. med. Wochschr. 1923, 1012. Ebenso H. Mühsam, Gesundheitsing. 46, 440 [1923].
9. H. Bechhold und K. Silbereisen, Biochem. Ztschr. 199, 1 [1928]. H. Bechhold und R. Schnurmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) 142, 2 [1929].
10. A. Coehn und H. Neumann, Ztschr. Physik 20, 54 [1923]. A. Coehn, Ztschr. Elektrochem. 31, 552 [1925].
11. V. Kohlschütter, Ztschr. Elektrochem. 30, 164 [1924].
12. R. Schnurmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) 143, 456 [1929].
13. E. Hatschek, Kolloid-Ztschr. 49, 244 [1929].
14. P. H. Prausnitz, Kolloid-Ztschr. 50, 173, Tafel 1 [1930].
15. E. Hatschek, Die Viscosität der Flüssigkeiten, S. 42 (Dresden 1929).
16. J. Friedrichs, Chem. Fabrik 1, 91 [1928]; 2, 90 [1929]. P. H. Prausnitz, Chem. Fabrik 1, 346 [1928]; Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 268, 170 [1930]. W. Schöbel, Pharmaz. Ztg. 75, 56 [1930].
17. Gemessen von Dr. Weber, Charlottenburg; Methodik siehe L. J. Weber und I. Traube, Biochem. Ztschr. 219, 468 [1930].
18. E. N. da C. Andrade, Nature 125, 582 [1930].