

0.1988 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1767 g Sbst.: 0.1602 g AgBr.

C₁₇H₁₂O₂Br₂. Ber. C 50.01, H 2.97, Br 39.18.

Gef. » 50.21, » 3.10, » 38.58.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Nadeln in der Kälte zunächst rot unter Erzeugung einer grasgrünen Lösung.

Berlin, Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

75. R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt und A. v. Galecki: Anwendung der Ultrafiltration in der analytischen Chemie.

(Eingegangen am 26. Januar 1912.)

Es schien naheliegend, die mit außerordentlichem Vorteile in der Kolloidchemie angewandte Methode der Ultrafiltration¹⁾ durch Kolloidumhäute auch für Zwecke der quantitativen Analyse zu verwenden; nur fehlte bisher eine geeignete Versuchsanordnung, welche es ermöglichte, bei genügend schneller Filtration den Niederschlag auch quantitativ auf das Filter zu bringen und bequem auswaschen zu können.

Beides wird erreicht durch Anwendung der folgenden Einrichtung:

Der Siebboden eines Porzellantrichters wird mit einem gewöhnlichen, benetzten, aschenfreien Papierfilter bedeckt. Hierauf wird in den Trichter das Kolloidumfilter gelegt, dessen Herstellung sich weiter unten angegeben findet. Mittels einer Wasserstrahlpumpe saugt man Luft aus der Filtrierflasche und drückt das Filter ein wenig gegen die Trichterwand; auf diese Weise wird es festgesogen und erhält von vornherein die richtige Lage im Trichter, dessen Boden es vollständig und dessen Wand es teilweise bedeckt. Durch weiteres Andrücken der Kolloidumhaut an die Trichterwand sorgt man für möglichst luftdichten Abschluß. Nunmehr kann filtriert werden wie durch ein gewöhnliches Filter; die Filtration erfolgt zwar beträchtlich langsamer als durch ein Papierfilter, kann aber durch kräftiges Evakuieren beschleunigt werden.

Zur Herstellung der Kolloidumfilter gießt man etwas verdünntes²⁾ käufliches Kolloidum auf eine Spiegelglasplatte, sorgt durch Schwenken für eine gleichmäßige Verteilung des Ausgegossenen auf der Platte³⁾ und wartet,

¹⁾ G. Malfitano, C. r. 139, 1221 [1904]. J. Duclaux, C. r. 140, 1468 und 1544 [1905]; Journ. de chim. phys. 7, 430 [1909]. Bechhold, Ph. Ch. 60, 257 [1907]; 64, 328 [1908].

²⁾ 200 ccm 6-prozentiges Kolloidum, 200 ccm Äther, 500 ccm absoluter Alkohol.

³⁾ Beim Ausgießen der Kolloidumlösung ist die Bildung von Luftblasen sorgfältig zu vermeiden (langsam und aus nicht zu großer Höhe gießen!).

bis der meiste Äther verflüchtigt ist und das Kollodium nicht mehr klebt. Filter samt Platte werden hierauf in Wasser getaucht; nach einiger Zeit (5—10 Minuten) läßt sich das Filter leicht von der Unterlage ablösen und wird dann, wie oben beschrieben, in den Trichter gebracht. (Die Filter lassen sich längere Zeit in Wasser aufbewahren, ohne ihre Beschaffenheit zu ändern.)

Da diese Filter selbst für Ultramikronen vieler Kolloidlösungen vollkommen undurchlässig sind (man kann z. B. kolloides Gold, kolloides Eisenoxyd, Zinnsäurehydrosol, auch viele organische Kolloide, die durch sämtliche Papierfilter rückstandslos laufen, glatt abfiltrieren), so ist bei ihrer Anwendung die Garantie gegeben, daß sie die gewöhnlichen Niederschläge vollkommen zurückhalten, selbst wenn diese als feine Suspensionen noch in der Flüssigkeit schweben. Für präparative Zwecke ist das Verfahren im Institut für anorganische Chemie seit längerer Zeit in Gebrauch und hat sich z. B. bewährt zur Filtration von feinsten Palladiumaufschlämmungen, wie sie bei der Reduktion nach Paal als Nebenprodukte entstehen. Auch Teilchen, die nicht gefällt sind und kolloid durch gewöhnliche Filter gehen, werden auf diese Weise der Lösung vollständig entzogen. So wurde bei den unten gegebenen Beleganalysen das Gold aus seiner kolloiden Lösung gar nicht gefällt, sondern direkt abfiltriert. Ebenso wurde bei kolloidem Eisenoxyd verfahren.

Die geringe Dicke, Aschenfreiheit, Festigkeit und Glätte dieser Filter bietet eine Reihe anderer Vorteile. So kann z. B. ein Niederschlag, der auf dem gespannten Filter eintrocknete, von diesem leicht beinahe vollständig entfernt werden. — Da die trocknen Kollodium-Häutchen sehr dünn sind, lassen sich durch geeignete Faltung selbst größere Filter zu kleinen Päckchen zusammenlegen und in der Emichschen Mappe¹⁾ unterbringen. Dies dürfte für manche Zwecke Vorteile bei der Ausführung der von Emich und Donau angegebenen Methoden der Mikroanalyse²⁾ bieten, u. a. in solchen Fällen, wo größere Flüssigkeitsmengen abzufiltrieren sind, wie bei Hydrosolen mit geringem Gehalt an disperser Phase.

Zur Prüfung der Verwendbarkeit der Methode wurden zunächst analytische Gehaltsbestimmungen von Lösungen kolloiden Goldes und Eisenoxyds ausgeführt. Dabei wurde so verfahren, daß man die Lösungen direkt über Kollodium abfiltrierte und die Niederschläge einmal im Tiegel einäscherte, glühte und auf einer empfindlichen Analysenwage wog, ein andermal sie in der Emichschen Mappe verbrannte und dann ihr Gewicht mit der Nernst-Wage ermittelte.

¹⁾ Emich und Donau, Sitzungsber. d. Königl. Akad. d. Wiss. 118, Abt. 11b, S. 153—525 [1909]. M. 30, 745.

²⁾ Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden 1911.

Ergebnisse.

Untersuchte Lösung	Gehalt in g Au bezw. Fe ₂ O ₃			
	Analysenwage, Empf. $\frac{2}{100}$		Nernstwage	
	Zur Analyse verwendet ccm	Gefunden g in 100 ccm	Zur Analyse verwendet ccm	Gefunden g in 100 ccm
Koll. Gold-Lösung A	50	1. 0.00508	20	0.00511
» » »	100	2. 0.00510	20	0.00511
» » B	50	1. 0.00602	20	0.00602
» » »	100	2. 0.00603	20	0.00602
Koll. Eisenoxydlösung	50	1. 0.08250	10	0.08230
	100	2. 0.08246	10	0.08250
	100	3. 0.08240		
	(100)	(4. 0.08280)		

Da die Filtrate stets völlig gold- bzw. eisenfrei gefunden wurden, so sind die erhaltenen Werte als die wahren Gehaltszahlen anzusehen. Der eingeklammerte Wert 4 der kolloiden Eisenoxydlösung wurde gewonnen, als in der sonst üblichen Weise eine Gehaltsbestimmung derselben Lösung vorgenommen wurde: mit wäßrigem Ammoniak wurde das Eisen als Hydroxyd gefällt, dann über ein Papierfilter abfiltriert, im Tiegel verascht und auf der Analysenwage gewogen. Eine Verunreinigung des Fällungsmittels durch gelöste Kieselsäure ist wohl der Grund, warum der so erhaltene Wert höher ist als der durch direktes Filtrieren durch Kolloidum erhaltene.

Daß man beim Filtrieren über Kolloidum dieselben Resultate erhält wie bei Verwendung von Papier, zeigen die folgenden Beleganalysen.

1. Silberbestimmung in Silbernitratlösung.

Je 10 ccm einer Lösung, enthaltend 0.16971 g AgNO₃ (= 0.1432 g AgCl), wurden mit kleinem Überschuß an Salzsäure heiß gefällt und ergaben nach der Filtration durch

Papier	0.1431, 0.1440, 0.1432 g AgCl
Kolloidum . .	0.1433, 0.1430, — » »

2. Bariumbestimmung in Chlorbariumlösung.

A) Je 15 ccm einer Lösung von BaCl₂·2H₂O wurden in üblicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und nach 24-stündigem Stehen filtriert. Es wurden gefunden nach Filtration über

Papier	0.0187, 0.0186 g BaSO ₄ .
Kolloidum . .	0.0185, — » »

B) Je 10 ccm derselben Lösung wurden wie bei A gefällt, dann durch Einstellen in Wasser gekühlt und sofort klar filtriert. Es ergaben sich bei Verwendung von

Papier	0.0116, 0.0119, 0.0117 g BaSO ₄
Kolloidum . .	0.0117, — — » »

statt, wie berechnet 0.0124 g BaSO₄.

Dies letzte Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als es deutlich zeigt, wie die völlige Ausscheidung von Bariumsulfat geraumer Zeit bedarf, und daß also ein »Stehenlassen« von Bariumsulfatniederschlägen nicht nur, wie gewöhnlich angenommen wird, den Zweck hat, das Korn des Bariumsulfats bis zur Filtrierbarkeit heranwachsen zu lassen, sondern in erster Linie erforderlich ist, das Bariumsulfat aus seiner übersättigten Lösung »vollständig« abzuscheiden.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

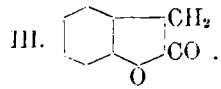
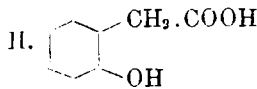
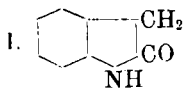
76. Charles Marschalk: Überführung des Oxindols in Isocumaranon.

(Eingegangen am 9. Februar 1912.)

v. Baeyer und Fritsch¹⁾ haben seinerzeit gezeigt, daß sich das Isatin durch Einfließenlassen seiner alkalischen, mit Nitrit versetzten Lösung in überschüssige Schwefelsäure in die *o*-Diazo-benzoyl-ameisensäure überführen läßt. Offenbar beruht dies darauf, daß die Diazotierung der Amidogruppe der im ersten Moment entstehenden Isatinsäure schneller verläuft als die Schließung des Lactamringes.

Der Lactamring des Oxindols (I) wird bekanntlich durch Alkalien nicht geöffnet, erst durch Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf 150° gelang es v. Baeyer und W. Comstock²⁾, das Bariumsalz der *o*-Amido-phenyl-essigsäure zu erhalten.

Versetzt man eine solche Lösung von *o*-amidophenyl-essigsäurem Barium mit der berechneten Menge Nitrit und läßt die eiskalte Mischung in überschüssige kalte Schwefelsäure tropfen, so läßt sich auch diese diazotieren und durch Erwärmen auf dem Wasserbade in die *o*-Oxy-phenyl-essigsäure (II) überführen, die bei der Destillation unter Wasserabspaltung in ihr Lacton, das Isocumaranon (III), übergeht.



Zur Darstellung des Oxindols habe ich folgende Methode ausgearbeitet, die vor den bisher bekannten³⁾ den Vorzug der Einfachheit

¹⁾ B. 17, 974 [1884]. ²⁾ B. 16, 1704 [1883].

³⁾ v. Baeyer und Knop, A. 140, 29. K. Brunner, M. 18, 533. Wahl und Baguard, Revue de matières colorantes 1909, 314.