lich die Buttermilch, die disperse Phase.“ Diese Ansicht ist falsch, denn die sichtbaren Hüllen zeigen, daß das Fett keine kontinuierliche Phase ist.

Diese Membranen in der Butter entsprechen ganz den zarten festen Häutchen, welche Ramsden (loc. cit.) bei der Emulsion von Olivenöl in Saponinlösung bemerkte. Sie bestehen aus dem infolge der niedrigen Oberflächenspannung sich an den Grenzflächen verdichtenden Kolloid und sind nur unter bestimmten optischen Bedingungen sichtbar. Ihre

Existenz ist ebenfalls durch die Soxhlet'sche Theorie nicht erklärbar.

Die Entstehung von Milchschaum und Schlag-
sahne, die Bildung einer festen Haut beim Erhitzen der Milch, die Entstehung von Butter beim Bearbeiten des Rahms lassen sich alle durch die Annahme eines Schaumstoffes in der Milch, der vermutlich ein Eiweißstoff ist, erklären. Der Beweis für die Existenz dieses Stoffes in der Milch darf als gegeben betrachtet werden, wenschon seine Reindarstellung noch nicht geglückt ist.

Ueber die elektrolytische Alkalientziehung aus Salzen.

Von A. Lottermoser (Dresden.)

(Eingegangen am 4. März 1922.)

Die kurze Veröffentlichung von M. Kröger¹⁾ über die Darstellung von Kieselsäure- und Wolframhydroxydsolen mit Hilfe der Hildebrandzelle veranlaßt mich, hinzuweisen auf Untersuchungen, welche im Laboratorium von Knorre's in den Jahren 1899, 1903 und 1905 ausgeführt worden sind und auf meine Versuche, die ich 1920 begonnen hatte, ohne die früheren Arbeiten zu kennen. Da ich beabsichtige über den Gegenstand weiter zu arbeiten, möchte ich etwas näher auf das bisher Erreichte eingehen.

Es ist bekannt, daß man durch Elektrolyse einer Chromatlösung mit Diaphragma zu Bichromat gelangt, da dem Chromat Alkali entzogen wird. Dieser Vorgang ist besonders eingehend von Erich Müller²⁾ studiert worden. Ich habe vor kurzem mit Dipl.-Ing. Kurt Falk über diesen Prozeß weitere Versuche angestellt, um besonders die Bedingungen für die besten kathodischen und anodischen Stromausbeuten und ihren zeitlichen Verlauf zu studieren. Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet, hier soll nur so viel angedeutet werden, daß bei Anwendung von Tondiaphragmen die Ausbeuten an Anode und Kathode wesentlich von den Konzentrationen und Ueberführungszahlen der anwesenden Elektrolyte abhängig sind, die günstigsten Bedingungen bei Zwischenspaltung eines besonderen Mittelraumes zwischen Kathoden- und Anodenraum und Fällung sämtlicher Räume mit derselben Chromatlösung obwalten und der

Prozeß leicht so weit fortgesetzt werden kann, bis im Anodenraume nur noch Chromsäure enthalten ist, ein Zustand, der sich durch rapiden Anstieg der Klemmenspannung bei konstant gehaltener Stromstärke kennzeichnet. Indessen ist die Anwendung von Diaphragmen durchaus nicht Bedingung für die Durchführung des Prozesses, sondern er verläuft in demselben Sinne, wenn auch selbstverständlich mit sehr ungünstigen Anoden- und Kathodenausbeuten, wenn man eine Art Glockenapparat anwendet.

An Molybdaten und Wolframaten sind Elektrolysen mit Diaphragma von Eltzbacher, Terwelp, Schaefer und Junius³⁾ im Knorre'schen Laboratorium ausgeführt worden. Sie haben dabei aus gewöhnlichen Molybdaten und Wolframaten Para- und Metamolybdate, bzw. -wolframate, ja selbst die freien Säuren gewonnen, doch haben sie keine Versuche über den Gang der Elektrolyse, vor allem keine Vorausberechnung darüber angestellt, wieviel Alkali in dem Kathodenraum durch Entladung und Ueberführung entstanden sein muß, um im Anodenraum ein Salz bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. Vielmehr haben sie zur Darstellung der Parasalze die Elektrolyse bis nahe an eine neutrale Reaktion der Anodenflüssigkeit (Natrium- und Kaliumsalze der normalen Säuren reagieren bekanntlich in Lösung durch Hydrolyse alkalisch) zur Gewinnung der Metasalze bis zur sauren Reaktion der Lösung fortgeführt und endlich Abscheidung der Säuren bei sehr lange fortgesetzter Elektrolyse erreicht.

¹⁾ M. Kröger, Koll.-Zeitschr. 30, 16 (1922).

²⁾ Erich Müller u. Sauer, Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 844 (1912); Erich Müller, Elektrochem. Praktikum, 3. Aufl. (Dresden u. Leipzig), 179.

³⁾ Dissertationen, Berlin 1899, 1903, 1903 u. 1905; Schaefer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 174 (1904); Junius, Zeitschr. f. anorg. Chem. 46, 428 (1905).

Ich habe nun diese quantitativen Untersuchungen zunächst am normalen Wolframat $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Angriff genommen und bin zuerst auf die Gewinnung von Parawolframat ausgegangen. Die Versuchsanordnung war die folgende: Eine Tonzelle aus Berliner Porzellan von ungefähr 250 ccm Fassungsraum wurde mit einer Lösung von 51 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit H_2O auf 200 ccm gelöst beschickt; in diese Lösung tauchte die zu einem Zylinder gebogene Platinanode. Die Zelle stand in einem weiten Becher, welcher mit 750 ccm einer genau $\frac{1}{10}$ norm. NaOH beschickt war. Zur Vermeidung einer Elektrosmose wurde die Flüssigkeit im Anodenraum 2 ccm tiefer als im Kathodenraume gestellt. Die Elektrolyse wurde mit 2 Ampère unter gleichzeitiger Einschaltung eines Kupferkoulometers durchgeführt.

Die Berechnung der elektrolytischen Umwandlung des normalen Wolframates in Parawolframat gestaltet sich unter den beschriebenen Verhältnissen folgendermaßen:

d. h. 6 Molen normalen Wolframats müssen 7 Mol NaOH entzogen werden, damit jenes im Parawolframat von obiger Formel übergeht. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat das Mol.-Gew. 330, somit können wir die Proportion aufstellen: 6.330 : 70000 = 51 : x, wenn wir das entzogene Alkali in ccm $\frac{1}{10}$ norm. Lösung ausdrücken. x ist dann 1803 ccm $\frac{1}{10}$ norm., die zu dem schon im Kathodemaum befindlichen 750 ccm $\frac{1}{10}$ norm. hinzugekommen sein müssen, wenn der Uebergang des Wolframats in Parasalz beendet ist. Nimmt man nun, wie es im allgemeinen üblich ist, an, daß zehn Proz. der gebildeten Natronlauge in den Poren des Diaphragmas verbleiben, so tritt eine Menge $\text{NaOH} = 1623$ ccm $\frac{1}{10}$ norm. in den Kathodenraum über. Der Versuch muß also abgebrochen werden, wenn die Gesamtalkalimenge im Kathodenraume 2373 ccm $\frac{1}{10}$ norm. beträgt. Da nun zur Ueberwachung des Fortganges der Reaktion 2 ccm der Kathodenlauge titriert werden, müssen diese bei Schluß des Versuches 6,33 ccm $\frac{1}{10}$ norm. entsprechen.

Gibt man aber dem Parawolframat die Formel $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, so gestaltet sich die analoge Rechnung so: $7\text{Na}_2\text{WO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{NaOH} + \text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$. Aus 51 g Wolframat müßte sich theoretisch $\text{NaOH} = 1766,2$ ccm $\frac{1}{10}$ norm. ergeben, das ist für 2 ccm Kathodenlauge 6,24 ccm $\frac{1}{10}$ norm.

Rund sollten also am Ende 2 ccm Kathodenlauge 6,30 ccm $\frac{1}{10}$ norm. entsprechen.

Nach beendetem Versuche kristallisierten aus der Anodenlösung große, glasglänzende Kristalle aus, die schon dem äußeren Aussehen nach als solche des Parawolframates erkannt wurden. Eine Kristallwasser- und Wolframbestimmung bestätigte dies. Die Wolframbestimmung geschah nach dem auch im Treadwell beschriebenen, ausgezeichneten und leicht ausführbaren Benzidinverfahren.

0,7970 g des lufttrockenen Salzes gaben

0,1363 g $\text{H}_2\text{O} = 13,63$ Proz.

0,5590 g des lufttrockenen Salzes gaben

0,4342 g $\text{WO}_3 = 77,69$ Proz.

0,4769 g des lufttrockenen Salzes gaben

0,3704 g $\text{WO}_3 = 77,66$ Proz.

Es zeigte sich nun, daß auch dann das Parawolframat auskristallisierte, als darauf ausgegangen wurde, das Diwolframat aus dem normalen Wolframat darzustellen. Die Reaktion ist die folgende: $2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, auf ein Mol Wolframat entsteht also ein Mol NaOH .

Die Berechnung ergibt, daß unter den gleichen Verhältnissen, wie oben angegeben, 2 ccm Kathodenlauge nach Beendigung des Prozesses 5,71 ccm $\frac{1}{10}$ norm. entsprechen müßten. Bei der Ausführung der Elektrolyse war dieselbe aber versehentlich etwas zu weit, d. h. bis zu dem Punkte 2 ccm Kathodenlauge = 5,96 ccm $\frac{1}{10}$ norm. gegangen. Beim Stehen schied die Kathodenlauge Kristalle desselben Aussehens wie beim oben beschriebenen Versuche aus. Ihre Analyse ergab:

1,1041 g lufttrockenen Salzes lieferten

0,8597 g $\text{WO}_3 = 77,85$ Proz.

0,7967 g lufttrockenen Salzes gaben

0,1226 g $\text{H}_2\text{O} = 15,39$ Proz.

Die theoretischen Zahlen für das Salz $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ sind für $\text{WO}_3 = 77,37$ Proz., für $\text{H}_2\text{O} = 14,02$ Proz., für das Salz $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ auf $\text{WO}_3 = 77,40$ Proz., auf $\text{H}_2\text{O} = 13,73$ Proz. Dem bei dem letzten Versuche entstandenen Salze könnte vielleicht eine Spur Metawolframat beigemischt sein: $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ enthält theoretisch 79,30 Proz. WO_3 und 15,4 Proz. H_2O .

Die Dimensionen des angewendeten Apparates sind nun angesichts des wertvollen zu verarbeitenden Materiales reichlich groß, ich habe deshalb denselben bei weiteren Versuchen durch einen bedeutend kleineren ersetzt, dessen Anodenraum, also das Innere der zylindrischen Tonzelle, 35 — 40 ccm aufnehmen konnte und dessen Kathodenraum 300 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Natron-

lauge faßte. Darin sollte zuerst Natriumtrifluorwolframat $\text{Na}_4\text{W}_3\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden. Die Umsetzung wäre die folgende; $3\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Na}_4\text{W}_3\text{O}_{11}$ und 2 ccm der Kathodenlauge sollten $= 3,63 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ norm.}$ sein. Die Titration ergab am Schluß 2 ccm Kathodenlauge $= 3,78 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ norm.}$, also ein wenig zu viel. Es kristallisierte abermals Parawolframat aus der Anodenlösung aus:

0,5139 g Subst. gaben 0,3990 g WO_3 oder 77,64 Proz., obgleich zur völligen Umwandlung des normalen Wolframates in Parawolframat am Schlusse 2 ccm $= 4,87 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ norm.}$ hätten sein müssen, also rund 1 ccm $\frac{1}{10} \text{ norm.}$ mehr für je 2 ccm hätten entstehen sollen. Das kann nicht anders gedeutet werden, als daß Natriumparawolframat als Bodenkörper auch mit Lösungen im Gleichgewicht sich befindet, in denen das Verhältnis von $\text{NaOH}:\text{WO}_3$ ein größeres ist als 5:6 oder 6:7 wie im Parawolframat, z. B. mit Lösungen $\text{NaOH}:\text{WO}_3$ wie 1:1 oder gar 4:3. Meines Wissens sind bisher die Gleichgewichte zwischen NaOH , WO_3 und Bodenkörpern noch nicht systematisch untersucht worden, würden sich wohl auch nicht leicht untersuchen lassen; aber die hier angegebene Methode des Entzuges von Alkali durch Elektrolyse aus Wolframatlösungen bietet die Möglichkeit, beliebige Verhältnisse zwischen NaOH und WO_3 in der Lösung herzustellen. Ich habe Herrn cand. chem. Flath zur Untersuchung dieser Verhältnisse veranlaßt.

Die Methode der elektrolytischen Ansäuerung ist einer sehr vielseitigen Anwendung fähig, sie läßt sich nicht nur auf Wolframate und Molybdate, sondern auch auf Vanadate, Tantale, Niobate, ferner alle Salze, welche auch saure Salze bilden können, wie Sulfate, Phos-

phate, Arseniate usw. anwenden und soll dazu verwendet werden.

Was endlich die Möglichkeit der Darstellung kolloider Säuren betrifft, so hat Schaefer⁴⁾ in seiner Dissertation ausgeführt, daß durch eine Tag und Nacht fortgesetzte Elektrolyse mit Diaphragma die Anodenlösung in einen dicken Brei von gelber Wolframsäure verwandelt worden sei. Nun hat Schaefer eine gesättigte Lösung von Natriumwolframat zur Elektrolyse verwendet, und es ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß man in wesentlich verdünnter Lösung zu einer kolloiden Lösung von Wolframsäure würde ebenso gelangen können, wie es Kröger mit der Hildebrandt-Zelle gelungen ist, mit dem wesentlichen Unterschiede, daß im Falle der Anwendung des Diaphragmas eine kathodische Reduktion nicht in Betracht kommt. Auch diese Versuche sollen an einer ganzen Reihe von Salzen, z. B. Silikaten, Wolframat, Molybdaten usw. in Angriff genommen werden.

Damit ist aber die Fülle der Möglichkeiten noch nicht erschöpft, vielmehr läßt sich auch der Vorgang der Entziehung von Alkali umgekehrt denken, d. h. man könnte eine Entziehung von Säure auf elektrolytischem Wege herbeiführen. Dadurch würden basische Salze gebildet werden. Allerdings ließe sich dieser Prozeß nur dort verwirklichen, wo die Kathode keine Reduktionswirkungen herbeiführen kann, die störende Beimengungen erzeugen würden. An Aluminium-, Chrom-, Thorium- und Zirkonsalzen soll der Versuch zur Durchführung dieses Gedankens in Angriff genommen werden.

Dresden, Februar 1922.

Technische Hochschule.

⁴⁾ Schaefer, loc. cit.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Bancroft, W. D., Einige Probleme der Kontaktkatalyse. (Trans. Amer. Elektr. Soc. 36, 139, 1920.)

Als Beispiel einer spezifischen Wirkung: Trichloräthylchlorformiat wird durch Al_2O_3 in $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ zerlegt; durch Fe_2O_3 in Phosgen. Auch hier tritt ein solches Gleichgewicht ein, wenn das Reaktionsprodukt nicht ständig entfernt wird. R. E. Lg.

Müller, E., Die innere oder katalytische Dehydroxydation des Formaldehyds. (Zeitschr. f. Elektrochemie 27, 558, 1921.)

Bei Zugabe von fein verteilten Metallen wie Cu, Ag, Pd oder Pt zu alkalischem Formaldehyd werden geringe Mengen H_2 entwickelt. Stürmisch wird diese

H_2 -Entwicklung bei Zugabe von kolloider Rhodiumlösung. 30 ccm 15 n $\text{NaOH} + 50 \text{ ccm } 20\text{prozentige-CH}_2\text{O}$ geben mit 0,05 g Rh bei 25° in zwei Stunden drei Liter H_2 . Daneben bildet sich Ameisensäure. — Ähnliche Dehydroxydationen sind bei einigen Alkoholen möglich (ibid. 563). R. E. Lg.

Reboul, G., u. R. Luce, Bedeutung der geometrischen Gestalt fester Körper auf die chemischen Veränderungen, welche sie erleiden. (Compt. rend. 172, 917, 1921.)

Platten, Prismen, Pyramiden usw. von Ag oder Cu wurden in H_2S -, Sulfid-, Cl_2 -, Br_2 -, J_2 -haltige Lösungen gebracht. Stets war dort die Reaktionsgeschwindigkeit (Dicke der umgewandelten Schicht, ge-