§ 4.

Zum Schlusse dieser Ausführungen möchten wir die Bedeutung darlegen, die wir diesen kolloidchemischen Gesichtspunkten für die Erklärung gewisser Tatsachen, die den Physikochemikern geläufig sind, zuschreiben, wenn man direkte osmotische Messungen in Laboratoriumszellen macht, bei denen die Membranen in porösen Zylindern niedergeschlagen sind.

Nicht alle Niederschläge wirken als halbdurchlässige Wände. Die klassischen osmotischen Membranen, Kupferferrozyanid, Eisenferrozyanid usw. sind sämtlich kolloid, und zwar vom hydratisierten oder solvatisierten Typus. So erklärt es sich, warum sie unbrauchbar werden, wenn man sie bloß trocknen läßt.

Es ist ferner eine interessante Tatsache, daß man stillschweigend meint, diese Membranen wären undurchlässig, während sie es in Wirklichkeit nicht sind. Wie bereits dargelegt, sind sie es nicht einmal für die membranogenen Salze. Daß solche osmotischen Membranen für andere Salze durchlässig sind, wird frei zugegeben. Direkte osmotische Messungen werden vorzüglich mit Lösungen von Nichtelektrolyten gemacht, unter welchen Umständen Praxis und Theorie über ein breiteres Konzentrationsbereich, zeitlich usw. dichter nebeneinander hergehen. Der Grund dafür liegt in der Wirkung der beiden Typen von gelösten Stoffen auf die osmotischen Membranen. Die Salze, welche diese dehydratisieren, machen sie durchlässig und geben so zu niedrige osmotische Werte. Die Nichtelektrolyte üben in den üblicherweise gebrauchten Konzentrationen diese Wirkung nicht aus und lassen die Membran unverändert, selbst wenn sie lange Zeit darauf einwirken. Unter diesen Umständen kann der ganze experimentelle Vorgang ins Gleichgewicht

kommen, so daß auf diese Weise richtige Werte gewährleistet werden.

Aber diese Definition der Membranen als solvatisiert und kolloid, beeinflusst auch unsere Auffassung von der Natur des osmotischen Drucks selbst. Wir erkennen vor allem, warum das Lösungsmittel durch solch eine Membran hindurchgehen kann — indem nämlich das Lösungsmittel eine (chemisch) kontinuierliche Phase von der einen Lösung durch die solvatisierte Membran zur anderen bildet¹⁾. Die Augenscheinlichkeit, daß Ionen, Moleküle usw. sich mit wechselnden Mengen Lösungsmittel verbinden, wenn sie darin „gelöst“ werden, deutet darauf hin, daß dann in den Lösungen eine Konzentrationsverminderung an „freiem“ Lösungsmittel eintreten muß, und zwar im Verhältnis zur Zahl der solvatisierten Teilchen. Gesteht man den Molekülen des Lösungsmittels die gleiche Beweglichkeit zu, die man gewöhnlich auf kinetischer Basis den Teilchen des gelösten Stoffes zuschreibt, so ist es offenbar, daß das Lösungsmittel vom Gebiet höherer Konzentration (in gewöhnlicher Ausdrucksweise: von der verdünnteren Lösung) zur niederen Konzentration zu diffundieren streben wird.

¹⁾ Wir haben an anderer Stelle solche solvatisierte Kolloide „Lösungen des Lösungsmittels im Kolloid“ genannt und sie unterschieden von „Lösungen des Kolloids im Lösungsmittel“. Diese letzteren entsprechen etwa den „verdünnten Lösungen“ der Physikochemiker. Solvation oder Hydratation des Stoffes x mag zwar unter allen Umständen eintreten, sie ist aber in beiden Fällen verschieden. Wenn Wasser sich z. B. in Phenol oder Seife löst, so ist der physikalisch-chemische Komplex Lösungsmittel-Phenol (bzw. -Seife) verschieden davon, wenn Phenol oder Seife in Wasser gelöst werden. Grob gesagt, im ersten Fall tritt das Wasser in das Phenol- oder Seifenmolekül, während im anderen Fall Phenol oder Seife in das Wassermolekül eintreten. Vgl. Martin H. Fischer, Science 48, 143 (1918); 49, 615 (1919); Chemical Engineer 27, 155, 184, 223, 253, 271 (1919); Soaps and Proteins (New York 1921), 64.

Darstellung von Kiesel säure- und Wolframhydroxydsölen mit Hilfe der Hildebrandzelle.

Von M. Kröger. (Leipzig).

(Eingegangen am 30. September 1921.)

Die Hildebrandzelle¹⁾ ist bisher nur zur elektroanalytischen Bestimmung der Alkali- und Erdalkalisalze benutzt worden und auch dabei zum Teil nur mit wechselndem Erfolge²⁾. Ich

wollte mit ihr ganz allgemein die langdauernde Dialyse bei der Herstellung kolloider elektrolytarmer Lösungen durch diese schnell arbeitende Methode ersetzen. Natürlich kommen dafür

¹⁾ Vgl. Lehrbücher über Elektroanalyse.

²⁾ W. Böttger und Schüler; z. B. Kelly, Dissertation (Leipzig 1914).

nur solche Sole in Frage, die dem Stromdurchgang gegenüber stabil genug sind. Es stellte sich jedoch, wie bei W. Böttger, dieselbe Schwierigkeit des Alkalisichwerdens des inneren Gefäßes ein — trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen —, so daß prinzipiell niemals bis zu den für die Stabilität noch nötigen Konzentrationen an Elektrolyt gelangt werden kann, bis zu der man durch Dialyse kommt, und eine allgemeine Benutzung hängt noch ab von der Beseitigung dieser Störungen.

A = Anode, H = Quecksilberkathode, W = Wasser,
L = Lösung, G = Glaszylinder.

Fig. 1

An veränderten Versuchsbedingungen wurden eingeführt: 1. die Verwendung einer Perkinanode — sie ermöglicht ein stärkeres Bewegen des Quecksilbers — 2. der Glaszylinder und der Boden des Quecksilbergefäßes wurden paraffiniert — es wurde beobachtet, daß die Zersetzung des Amalgams an Glas sehr rasch vor sich geht — 3. in den Außenteil des Quecksilbers wurde feuchte Glaswolle eingetaucht — sie sollte eine raschere Zersetzung des Amalgams herbeiführen. Die Zelle hatte dann die folgenden Dimensionen: Außengefäß: Durchmesser 7 cm, 5 cm hoch; Zylinder: Durchmesser: 3,6 cm, 6 cm hoch; 30 ccm Quecksilberfüllung; 40 ccm Lösung.

Der oben geltend gemachte Gesichtspunkt kann dagegen bei der Elektrolyse von Wasserglaslösungen nicht störend wirken. So gelingt es auch, lackmusneutrale SiO_2 -Sole bzw. Gele schnell herzustellen. Bei der Elektrolyse von Natriumwolframatlösungen tritt dazu noch die kathodische Reduktion, und man gelangt zu schwarzbraunen Solen offenbar niedriger Hydroxyde. Gleichgefärbte Molybdänhydroxydsol flockten bereits bei der Elektrolyse. Aus Chromaten gelang die Darstellung eines beständigen Chromhydroxydsols nur einmal. Die Alumi-

niumhydroxydsol aus Aluminaten flockten noch während der Elektrolyse. Beim Aufrühren solcher Lösungen zeigten sich seidenglänzende Schlieren. Auf die beiden ersten Sole sei im folgenden näher eingegangen.

1. SiO_2 : Die Entfernung des Alkalis wurde an der Abnahme des Stromes bei stets gleicher Spannung verfolgt. Die Viskositätswerte von bei einigen Versuchen von Zeit zu Zeit herauspipettierten Flüssigkeitsmengen waren so unaußgeklärten Schwankungen unterworfen, daß auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Es zeigte sich eine Steigerung um mehrere Prozente, wenn man nur die allgemeine Richtung der Aenderungen ins Auge faßt. Tabelle I gibt den Abfall der Stromstärke bei einer 1,5 prozentigen Wasserglaslösung bei 8 Volt und bei Benutzung einer Platinanode:

Tabelle I.

t in Minuten	i in Ampere
0	0,55
30	0,29
60	0,18
90	0,12
120	0,08

Nach etwa 110 Minuten war die Lösung lackmusneutral, und die Stromstärke fiel dann nur noch ganz allmählich weiter. Diese Sole gelatinieren nach etwa 4 Wochen. Die Ursache dürften die noch vorhandenen Mengen an Salzen sein, die bei der Elektrolyse nicht entfernt werden, da Zusatz von Salzen und Säuren die Gelatinierung beschleunigen.

Eine sechsprozentige Lösung gelatinierte, kurz nachdem sie neutral geworden war, nach etwa zweistündiger Elektrolyse. Die Gelatinierung geht bei diesen Konzentrationen häufig so schnell vor sich, daß sogar die von der Rührung herstammenden Wellen in ihrer Form erstarren. Die Gele sind glasklar. Beim Austrocknen an der Luft wird das Volumen beträchtlich kleiner, ohne daß die Klarheit verloren geht. Erst an Tagen mit sehr trockener Luft werden sie trübe, um an solchen mit feuchter Luft wieder klar zu werden.

Eine 30prozentige Lösung scheidet an der Anode SiO_2 ab. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein so dichter Ueberzug, daß die Stromstärke bald auf Minimalwerte absinkt.

2. Wolframhydroxydsol: Bei einer zweiprozentigen Natriumwolframatlösung verlief der Abfall der Stromstärke bei 8 Volt unter Benutzung einer Silberanode folgendermaßen:

t in Minuten	i in Ampere
0	0,137
4	0,117
20	0,082
41	0,067

Um die Abscheidung des Natriums rascher zu gestalten, wurde hierbei von Zeit zu Zeit 1 ccm $\frac{1}{10}$ n HCl zur Lösung gefügt. Doch muß vermieden werden, den Neutralitätspunkt zu überschreiten, da sonst Bildung von Wolframblau stattfindet. Das nach 45 Minuten gebildete Sol war in nicht zu dicken Schichten klar durchsichtig und tief schwarzbraun gefärbt; in verdünnter Lösung ist es gelbbraun. Zusatz von KCl flockt einen schwarzen Körper aus, der dem niederen Oxyd ähnelt, das ich bei Abscheidungsversuchen von Wolfram aus angesäuerten Perwolframatlösungen an der Platinkathode erhielt. Man bekommt sogar

dasselbe Sol — in der Durchsicht nicht zu unterscheiden, dagegen im auffallenden Licht grau —, wenn man die Abscheidung des Oxyds durch Ueberziehen der Kathode mit einem Kautschukdiaphragma verhindert. Doch ist es dann bereits wenige Stunden nach der Herstellung geflockt, während das in der Hildebrandzelle hergestellte erst nach 3 Wochen einen Teil ausfallen läßt. Daß bei dem vorhandenen großen Alkaligehalt überhaupt zunächst einige Stabilität vorhanden ist, glaube ich der schützenden Wirkung der Harzbestandteile oder etwaiger Hydrierungsprodukte des Kautschuks zuschreiben zu müssen, da man nach der Flockung des Oxyds auch organische Sedimente wahrnimmt und auch während und nach der Elektrolyse ein aromatischer Geruch bemerkbar ist.

Leipzig. Physikalisch-chemisches Institut.

Einfluß der Wolframsäure auf die Gelatinierung der Kieselsäure in stark salzsaurer Lösung.

Von M. Kröger (Leipzig).

(Eingegangen am 11. Oktober 1921.)

Die Untersuchung bestand in einer Zugabe von konzentrierter Salzsäure zu einem Gemisch von Wasserglas- und Natriumwolframatlösung und Beobachtung der Dauer der Gelatinierungszeit. Infolge der angewandten Meßmethode war die Aufstellung des gesamten Diagramms von 100 Proz. SiO_2 , 0 Proz. WO_3 bis 0 Proz. SiO_2 , 100 Proz. WO_3 nicht möglich, sondern es konnte nur der linke Teil Berücksichtigung finden.

Im Gegensatz zu anderen Zusätzen zeigte die Wolframsäure bereits in geringer Konzentration beträchtliche Verkürzung der Gelatinierungszeit, und ich wollte diese Tatsache analytisch — nötigenfalls viskosimetrisch — nutzbar machen. Bei der genauen Verfolgung ergab sich jedoch ein Kurvenverlauf, der diese Verwendung wenigstens zum Teil unmöglich macht. Daneben zeigten sich überraschende Trübungserscheinungen.

Ausführung der Versuche: Es wurde dabei die Konzentration des Wasserglases und der Salzsäure immer gleich gehalten und nur eine Zugabe von Wasser in wachsendem Maße durch Wolframatlösung ersetzt. Die Vermischung geschah in einem mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Reagenzrohr, das sich in zwei Schenkel teilte (Fig. 1).

Fig. 1

Die Lösungen wurden aus Büretten mit der dabei möglichen Genauigkeit zufließen gelassen, und zwar die Wasserglas- und die Wolframatlösung und das Wasser in den einen Schenkel, die Salzsäure in den andern. Beim Vermischen tritt unter diesen Verhältnissen keine Abscheidung von SiO_2 und WO_3 ein. Nach dem Vermischen wurde die Lösung in Reagenzrohre um-

Fig. 2