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

gefüllt. Da die Gelatinierungszeit mit zunehmender Temperatur stark verkürzt wird, war es nötig, den Einfluß der Wärmetönung aufzuheben. Dies geschah in der Weise, daß die Reagenzrohre mit der Lösung sogleich in einen Thermostaten von 10° höherer Temperatur, als die Zimmertemperatur betrug, eingetaucht wurden. Es hatte sich gezeigt, daß die Erhöhung der Temperatur etwa dieser Größe entsprach. Der geringe Einfluß der Wolframsäure auf die Wärmetönung — es handelt sich um 1 bis 2° in den größten Zugaben — blieb unberücksichtigt. Als fertig gelatinisiert wurde die Lösung angesehen, bei der die Oberfläche beim Umkippen gerade noch eine schwache Krümmung aufwies. Dieser Zustand ist bei den angegebenen Zeiten auf eine viertel Minute genau reproduzierbar.

Gehalt der Lösungen:

Wasserglaslösung 33,7 Proz. SiO_2 -Gehalt
Salzsäure 9,77 n

Natriumwolframatlösung 10,0 Proz. Na_2WO_4 , H_2O

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle I und Figur 2.

Die Kurve der Gelatinierungszeiten weist also ein deutliches Minimum und Maximum

Tabelle I.
 $t = 29,0^\circ$; Luft $19,0^\circ$.

ccm der verwendeten Lösungen:				Gelatinierungszeit in Min.
HCl	Na_2WO_4	H_2O	SiO_2	
1. 9,00	—	15,00	7,00	49,0
2. 9,00	0,5	14,5	7,00	34,5
3. 9,00	1,0	14,0	7,00	28,0
4. 9,00	2,5	12,5	7,00	30,0
5. 9,00	5,0	10,0	7,00	29,0
6. 9,00	10,0	5,0	7,00	25,5
7. 9,00	15,0	—	7,00	18,0

auf. Von Versuch 4 an sind die Lösungen bereits beim Vermischen deutlich gelb gefärbt. Sie trüben sich im Laufe der folgenden Tage deutlich gelb; 4 und 5 werden zunächst grün; offenbar eine Mischfarbe des Gelb mit der bläulichen Opaleszenz der Kieselsäuregele; in 6 und 7 scheint die Wolframsäure sehr bald grobdispers ausgeschieden zu werden. Dagegen unterscheiden sich 1 und 3 äußerlich in nichts, wohingegen 2 nach etwa einem Tage stark weiß getrübt wird.

Leipzig.

Physikalisch-chemisches Institut.

Sichtbarmachung einzelner Submikronen im Tyndallkegel mit bloßem Auge.

Von J. Traube und P. Klein (Charlottenburg).

(Eingegangen am 13. Oktober 1921.)

Im Laufe von Versuchen, die mit Hilfe des Tyndallkegels ausgeführt wurden, beobachteten wir bei Zusatz von wenig Natriumkarbonat zu einer bestimmten Bleinitratlösung eine höchst eigenartige Erscheinung. In der bis dahin fast optisch leeren Lösung entstand ein Bleikarbonatkegel, der im Gegensatz zum gewöhnlichen auch mit bloßem Auge auflösbar war.

Den Kegel erzeugten wir mit einer Mikrobogenlampe und einem Spalt aus Pappe. Die Versuche wurden in einem Glasgefäße mit planparallelen Wänden vorgenommen. Die Beobachtung erfolgte senkrecht zum Lichtstrahl.

Der Verlauf des Versuches ist folgender:

Zu 30 ccm $\frac{1}{30000}$ n Bleinitratlösung werden zwei Tropfen (aus einem T.K.-Tropfglas) $\frac{1}{2}$ n Natriumkarbonatlösung zugesetzt und sogleich ein wenig umgeschüttelt. Es bildet sich hierbei allmählich ein aus Bleikarbonat bestehender schwacher Kegel. Wenn man denselben mit einer Lupe beobachtet, so sieht

man nach etwa 40 bis 60 Sekunden eine außerordentlich große Anzahl kleiner Teilchen, die sich in heftiger vollständig unregelmäßiger Bewegung befinden. Man hat etwa den Eindruck eines herumschwirrenden Mückenschwarmes. Die Lichtstärke, die von den kleinen Teilchen in das Auge des Beobachters gelangt, nimmt immer mehr zu, so daß man nach einer weiteren Minute das Phänomen bereits aus etwa 5 m Entfernung mit bloßem Auge beobachten kann.

Die vollkommene Unregelmäßigkeit der Bewegung läßt sogleich die Vermutung aufkommen, daß es sich um die Brown'sche Bewegung handelt. Die translatorische Komponente derselben kann man nicht wahrnehmen, da deren Größenordnung viel zu klein ist, um mit bloßem Auge sichtbar zu sein. Wir haben es also mit der rotatorischen Komponente zu tun. Hierfür ergibt sich als alleinige Möglichkeit, daß die Teilchen winzige Kriställchen sind.