

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 16. —

Optische Untersuchungen über die Fällung der Wolframsäure durch Säuren aus Natriumwolframatlösungen.

Von A. Lottermoser (Dresden).

(Eingegangen am 11. August 1914)

Die Fällungsgeschwindigkeit von Solen durch Elektrolyte ist bereits von einigen Forschern¹⁾ gemessen worden, und namentlich N. Ishizaka²⁾ hat durch Viskositätsmessungen an einem Aluminiumoxydsole, welches mit wechselnden Elektrolytzusätzen versehen war, den autokatalytischen Verlauf der Fällung festgestellt. Ich habe vor längerer Zeit³⁾ darüber berichtet, daß Natriumwolframatlösungen, wenn sie ausreichend verdünnt sind, bei der Behandlung mit überschüssiger Salzsäure nicht sogleich Wolframsäure ausscheiden, sondern sich, je nach der Konzentration, die sie besitzen, erst nach kürzerer oder längerer Zeit trüben und endlich gallertige, weiße Wolframsäure ausfallen lassen. Die Reaktion ist besonders zur Demonstration in der Vorlesung geeignet. Man richtet einen intensiven Lichtkegel, z. B. wie er von einer Projektionslampe erzeugt wird, auf eine kleine planparallele Zelle, wie man sie zu elektrolytischen Versuchen benutzt, in der die mit Säure im Ueberschuß versetzte Natriumwolframatlösung sich befindet, und beobachtet dann, daß zunächst die Lösung klar erscheint, daß dann sehr langsam eine kolloide Trübung entsteht, die sich rasch vermehrt, bis schließlich ein flockiger Niederschlag sich ausscheidet, der endlich langsam zu Boden sinkt. Natürlich läßt dieser rohe Versuch keine quantitative Messung des Vorganges zu.

Der quantitative Verfolg dieser Fällungsreaktion wurde mir nun möglich durch eine optische Anordnung, wie ich sie vorher zu anderem Zwecke verwendet hatte, über den ich später zu berichten hoffe. Diese Anordnung besteht im Prinzip darin, daß das Licht einer intensiven Lichtquelle (Halbwattprojektionslampe der Osramgesellschaft zu 4000 Kerzen) durch eine Blende und den Trog, welcher die zu untersuchende Lösung enthält, auf eine lichtelektrisch empfindliche Kaliumzelle fällt, welche mit einer kleinen Akkumulatorenbatterie und einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden ist⁴⁾. Durch die Aenderung des Ausschlags dieses Instrumentes kann man dann direkt die Abnahme der Lichtdurchlässigkeit der Flüssigkeit messen. Beifolgende Skizze wird die Anordnung näher erläutern.

In der Skizze bedeutet *A* die Lichtquelle, welche mit städtischem, einphasigem Wechselstrom von 110 Volt Spannung betrieben wurde, *B* die Blende, *C* den Trog mit der auf Lichtdurchlässigkeit zu untersuchenden Flüssigkeit, *D* die lichtempfindliche Zelle, *E* das Spiegelgalvanometer nebst Ablesefernrohr und Skala.

⁴⁾ Das Spiegelgalvanometer wurde mir vom elektrotechnischen, die kleine Akkumulatorenbatterie vom physikalischen Institute unserer Hochschule, die lichtempfindliche Kaliumzelle von Herrn Dr. Dember zur Verfügung gestellt. Den Direktoren der genannten Institute, Herren Geheimräten Gorges und Hallwachs, sage ich für ihre Unterstützung meinen verbindlichsten Dank. Besonders möchte ich aber Herrn Kollegen Dember für viele wertvolle Ratschläge, die er mir im Laufe der Untersuchung gab, herzlich danken.

¹⁾ H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912); S. Miyazawa, Journ. of Chem. Soc. Tokyo 33, 1179, 1210 (1912).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 97 (1913).

³⁾ z. B. van Bemmelen - Gedenkbuch (1910), 152.

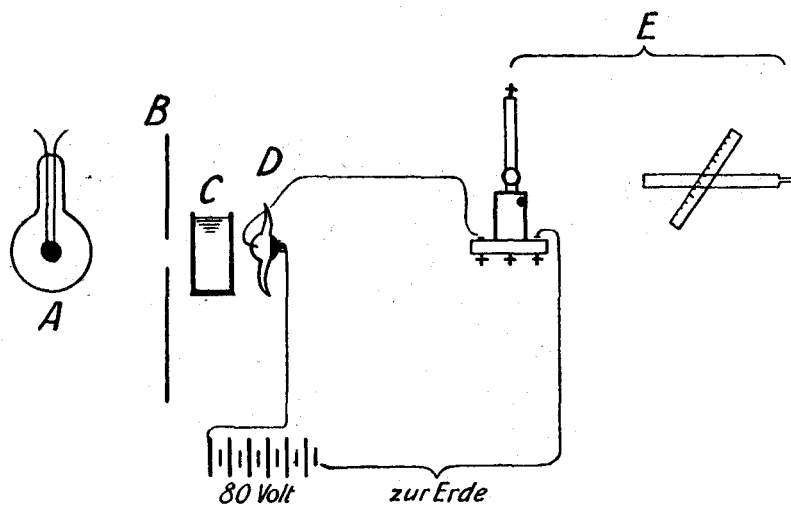


Fig. 1

Die Untersuchung wurde so geleitet, daß zunächst der Ruhepunkt des Galvanometers ohne Belichtung und dann sein Ausschlag bei voller Belichtung durch die Blende wiederholt geprüft wurde, bis annähernde Konstanz eingetreten war. Dann wurde die Natriumwolframatlösung in der zu untersuchenden Verdünnung mit der Säure in gemessener Menge gemischt, die Mischung in den Trog gebracht und die Lichtdurchlässigkeit möglichst häufig durch Messung des Ausschlages des Galvanometers bestimmt. Zwischen diesen Messungen wurde ebenfalls möglichst oft der Ruhepunkt nach Abblendung der Lichtquelle und der Ausschlag bei voller Belichtung kontrolliert. Es

konnte nicht verhindert werden, daß hierin reichliche Schwankungen (wegen Schwankungen der Lichtstärke der Lampe) eintraten, doch wurden diese derart berücksichtigt, daß sämtliche Galvanometerausschläge, die bei Zwischenschaltung des Troges ermittelt worden waren, auf einen bestimmten Ausschlag (und zwar den größten) des Galvanometers bei voller Belichtung umgerechnet wurden. Die erhaltenen Zahlen wurden dann noch in Prozente des größten Ausschlages bei voller Belichtung umgerechnet, um die Versuchsergebnisse, die bei den verschiedenen Verdünnungen der Wolframatlösung und den wechselnden Säurezusätzen erhalten worden waren, möglichst miteinander vergleichbar zu machen.

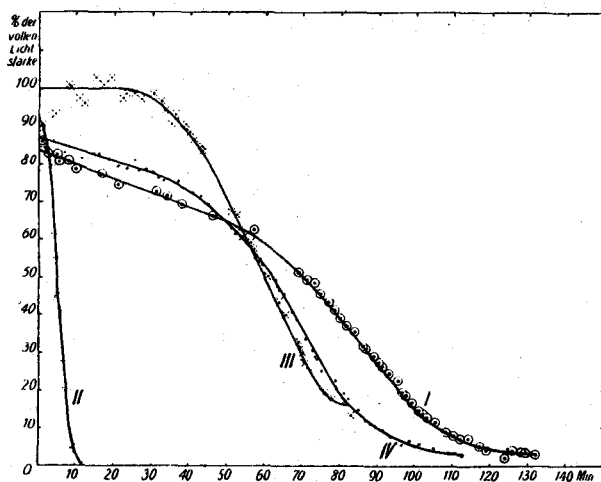


Fig. 2

In Fig. 2 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt und zwar ist die Lichtdurchlässigkeit des Troges, ausgedrückt in Prozenten der vollen Belichtung ohne Trog, als Funktion der Zeit eingetragen worden.

Die Kurven zeigen, daß auch die Fällung der Wolframsäure ein autokatalytischer Vorgang ist. Sie zeigen weiter, daß Schwefelsäure eine bedeutend schwächere Fällungswirkung hat, als die Salzsäure, daß also die Wasserstoffionenkonzentration, wie auch nicht anders zu erwarten war, der ausschlaggebende Faktor ist. Daher kommt es auch, daß man eine Natriumwolframatlösung hoher Konzentration selbst mit konzentrierter Essigsäure ansäuern kann, ohne daß in absehbarer Zeit eine Fällung von Wolframsäure einträte.

1. Versuch.

250 ccm $\frac{1}{5}$ norm. Na_2WO_4 -Lösung wurden auf 500 ccm verdünnt und mit 50 ccm 2norm. H_2SO_4 versetzt.

Zeit nach der Mischung in Minuten	Ausschlag des Galvanometers in Skalenteilen bei Einschaltung des Troges	Ausschlag bei voller Belichtung	Prozent dieses v. größt. Ausschlag	Auf die größte Lichtstärke umgerechneter Ausschlag bei Einschaltung des Troges	Lichtdurchlässigkeit des Troges in Prozenten der vollen Belichtg.
1	7,9			8,85	85,9
2,5	7,6			8,52	82,6
4,5	7,6			8,52	82,6
5,5	7,4			8,28	80,3
6		9,2	89,3		
8	7,4			8,28	80,3
10	7,2			8,06	78,2
16,5	7,1			7,96	77,3
21	7,3			7,67	74,4
31	7,1			7,46	72,4
34	7,0			7,35	71,3
38	6,8			7,15	69,4
47	6,5			6,83	66,3
53	6,2			6,52	63,2
57	6,1			6,42	62,3
58		9,8	95,2		
69	5,2			5,3	51,4
70		10,1	98,2		
71,5	5,0			5,09	49,4
73,5	4,9			4,99	48,4
74,5	4,7			4,79	46,5
77	4,4			4,48	43,5
78,5	4,2			4,32	41,9
80	3,9			4,02	39,0
82	3,7			3,81	37,0
84	3,5			3,60	34,9
85		10,0	97,2		
86	3,2			3,29	31,9
87	3,1			3,19	30,9
89	2,9			2,98	28,9
90	2,8			2,8	27,2
91	2,7			2,7	26,2
93	2,5			2,5	24,3
94		10,3	100		
95,5	2,3			2,3	22,3
97	2,0			2,0	19,4
98	1,9			1,9	18,4
99,5	1,7			1,7	16,5
101	1,5			1,52	14,7
102	1,4			1,42	13,7
103	1,3			1,32	12,7
105,5	1,2			1,22	11,7
106,5		10,2	99,2		
108	0,9			0,91	8,8
110	0,8			0,81	7,9
112	0,7			0,71	6,9
114	0,7			0,71	6,9
116	0,5			0,52	5,0
119	0,4			0,42	4,1
123		9,9	96,1		
124	0,2			0,21	2,0
126	0,4			0,41	4,0
128	0,35			0,36	3,5
129,5	0,35			0,36	3,5
130,5		10,0	97,2		
132	0,3			0,31	3,0

2. Versuch.

100 ccm $\frac{1}{5}$ norm. Na_2WO_4 -Lösung wurden auf 500 ccm verdünnt und mit 50 ccm 2norm. HCl versetzt.

Zeit nach der Mischung in Minuten	Ausschlag des Galvanometers in Skalenteilen bei Einschaltung des Troges	Ausschlag bei voller Belichtung	Prozent dieses Ausschlags vom größt. Ausschlag	Auf die größte Lichtstärke umgerechneter Ausschlag bei Einschaltung des Troges	Lichtdurchlässigkeit des Troges in Prozenten der vollen Belichtg.
1	6,1	6,9	100		88,4
1,5	5,8	durchgängig		wie in Spalte 2	84,1
3	5,5				79,8
4,5	4,2				60,9
5	3,8				55,1
5,5	3,1				44,9
6	2,8				40,6
7	1,9				27,6
7,5	1,4				20,3
8	1,0				14,5
8,5	0,6				8,7
9	0,5				7,2
10	0,3				4,3
12	0				0

3. Versuch.

50 ccm $\frac{1}{5}$ norm. Na_2WO_4 -Lösung wurden auf 500 ccm verdünnt und mit 10 ccm 2norm. HCl versetzt. 21 Minuten nach der Mischung wurden weitere 40 ccm 2norm. HCl zugesetzt (in der Tabelle durch einen Strich angedeutet).

Zeit nach der Mischung in Minuten	Ausschlag des Galvanometers in Skalenteilen bei Einschaltung des Troges	Ausschlag bei voller Belichtung	Prozent dieses Ausschlags vom größt. Ausschlag	Auf die größte Lichtstärke umgerechneter Ausschlag bei Einschaltung des Troges	Lichtdurchlässigkeit des Troges in Prozenten der vollen Belichtg.
1		6,9	84,2		
4,5	6,3			7,48	91,3
5	7,0			7,76	93,4
7		7,4	90,3		
7		7,5	91,5		
8	7,6			8,31	101
8,5	7,5			8,2	100
10,5	7,3			7,98	97,3
11		7,5	91,5		
12	7,2			7,87	96,0
15	7,3			8,43	103
16		7,1	86,6		
17	7,2			8,32	101
19	7,3			8,43	103
22					
22,5	6,85	7,05	86,0	7,97	97,2
23	6,95			8,08	98,6
25	6,95			8,08	98,6
26		7,05	86,0		
27	6,85			7,97	97,2
29		7,2	87,8		
30	7,1			8,08	98,6
32	7,05			7,92	96,6
33	6,9			7,74	94,3
34		7,3	89,1		
35	6,6			7,41	90,4
36	6,8			7,63	93,0
39	6,5			7,41	90,4
40	6,4			7,29	88,8
40,5	6,2			7,06	86,1

Zeit nach der Mischung in Minuten	Ausschlag des Galvanometers in Skalenteilen bei Einschaltung des Troges	Ausschlag bei voller Belichtung	Prozent dieses Ausschlages vom größt. Ausschlag	Auf die größte Lichtstärke umgerechneter Ausschlag bei Einschaltung des Troges	Lichtdurchlässigkeit des Troges in Prozenten der vollen Belichtg.
41		7,2	87,8		
43	6,1			6,95	84,8
44	5,8			6,69	81,6
47		7,1	86,6		
51	4,8			5,54	67,5
52	5,0			5,43	66,3
53	4,8			5,22	63,7
54	4,6			4,99	60,8
55		7,55	92,1		
56	4,5			4,89	59,6
57	4,3			4,74	57,8
58	4,1			4,43	54,1
59		7,6	92,7		
60,5	3,9			4,21	51,3
64	3,5			3,58	43,7
65,5	3,2			3,28	40,0
66,5		8,0	97,6		
69	2,65			2,72	33,2
69,5	2,5			2,56	31,2
70	2,4			2,46	30,0
70,5	2,2			2,25	27,4
72	2,1			2,10	25,6
75		8,2	100		
76	1,6			1,60	19,5
78	1,4			1,42	17,3
80		8,1	98,8		
81,5	1,4			1,42	17,3
83	1,1			1,11	13,5
85		8,1	98,8		

4. Versuch.

100 ccm $\frac{1}{5}$ norm. Na_2WO_4 -Lösung wurden mit 20 ccm 2 norm. HCl versetzt, nachdem sie auf 500 ccm verdünnt worden waren.

1,5	11,4	13,4	99,0	11,52	85,2
3	11,3			11,34	83,8
4		13,5	99,7		
5	11,3			11,34	83,8
7	11,2			11,23	83,0
8		13,5	99,7		
9	10,9			10,93	80,8
11,5	10,75			11,03	81,5
13		13,2	97,4		
14	10,9			11,19	82,5
16	10,85			11,13	82,3
18,5	10,7			10,98	81,0
20		13,2	97,4		
21	10,5			10,78	79,6
23,5	10,4			10,68	78,8
26	10,2			10,63	78,6
27		13,0	96,0		
28	10,2			10,63	78,6
30	10,1			10,53	77,9
31,5	9,9			10,30	76,0
33	9,8			10,20	75,3
34		13,0	96,0		
36		12,8	94,6		
37	9,7			10,23	75,6

Zeit nach der Mischung in Minuten	Ausschlag des Galvanometers in Skalenteilen bei Einschaltung des Troges	Ausschlag bei voller Belichtung	Prozent dieses Ausschlages vom größt. Ausschlag	Auf die größte Lichtstärke umgerechneter Ausschlag bei Einschaltung des Troges	Lichtdurchlässigkeit des Troges in Prozenten der vollen Belichtg.
41	9,75				
41,5		13,4	98,9		72,7
43	9,6				71,6
45	9,4				69,6
46		13,5	99,7		
47,5	8,95				66,2
49,5	8,75				65,1
50,5		13,4	98,9		
51	8,5				63,3
52	8,3				61,8
53		13,4	98,9		
54	8,1				60,4
56	7,85				58,2
57		13,45	99,3		
58	7,45				55,3
59	7,25				53,8
61	6,75				49,7
62		13,55	100		
63	6,75				49,7
63,5	6,45				47,6
64	6,3				46,4
65	6,1				45,8
66,5		13,3	98,2		
67,5	5,45				40,9
68,5	5,2				39,0
71	4,7				34,8
72		13,45	99,3		
73	4,1				30,5
73,5	3,9				29,0
74	3,8				28,2
75	3,45				25,7
78		13,5	99,7		
79	3,1				22,9
80		13,4	99,0		
81	2,9				21,6
81,5	2,6				19,3
82,5	2,4				17,9
85	2,0				14,8
86		13,5	99,7		
87	1,6				11,8
88	1,5				11,1
89,5	1,3				10,2
91	1,2				9,4
92,5		12,8	94,6		
93,5	1,0				7,8
96,5	0,7				5,4
98,5	0,8				6,3
101	0,7				5,5
103,5		12,7	93,7		
105	0,6				4,7
106	0,5				3,9
109	0,4				3,2
110,5	0,4				3,2
111		12,6	93,1		
112,5	0,3				2,4
124,5	0,6				4,7

Ich hoffe, später die Versuche systematisch vervollständigen und auf andere Fällungs-

reaktionen ausdehnen zu können. Auch möchte ich den umgekehrten Vorgang, den Peptisations-

prozeß, in den Kreis dieser Untersuchungen einbeziehen.

Dresden, im August 1914.

Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie der technischen Hochschule.

Tyndallmetrische Messungen im einfarbigem Lichte.

Von Werner Mecklenburg (Clausthal i. H.). (Eingegangen am 29. Juli 1914)

Einleitung.

In einer vor einiger Zeit erschienenen Mitteilung¹⁾ war das „Tyndallmeter“, das ist ein Apparat, mit dessen Hilfe sich die Intensität des in kolloidalen²⁾ Lösungen erzeugten Tyndallstreifens leicht und mit befriedigender Genauigkeit messen läßt, beschrieben und über die Ergebnisse von Messungen im weißen (Nernst-)Lichte berichtet worden. Nun ist die Helligkeit des Tyndalllichtes J bei der Betrachtung in der Richtung senkrecht zur Richtung des den Tyndallstreifen erzeugenden Lichtes nach Lord Rayleigh proportional der Anzahl n der Teilchen in der Raumeinheit des heterogenen Systems, proportional dem Quadrate des Teilchenvolumens v und, sofern die Teilchendurchmesser klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes sind, umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge λ des den Tyndallstreifen erzeugenden Lichtes²⁾:

$$J = \frac{n \cdot v^2}{\lambda^4} \cdot k.$$

In dieser Gleichung ist k ein Proportionalitätsfaktor. Das kurzwellige blaue Licht wird also nach Lord Rayleigh sehr viel stärker zerstreut als das langwellige rote Licht, und in der Tat weisen auch eine Reihe von Beobachtungen, die schon in der angeführten Mitteilung kurz behandelt worden sind, auf eine wesentlich stärkere Zerstreung des blauen als des roten Lichtes in der trüben Flüssigkeit hin³⁾. Es erschien daher zweckmäßig, jene

¹⁾ Werner Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. 14, 172 (1914).

²⁾ Auf Wunsch des Verfassers bleibt die Wortbildung „kolloidal“ an Stelle des in unserer „Kolloid-Zeitschrift“ gebräuchlichen „kolloid“ hier stehen. Die Redaktion.

²⁾ Sind die Durchmesser der Teilchen nicht klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes, so ist die Intensität des Tyndalllichtes nach R. Clausius umgekehrt proportional der zweiten Potenz der Wellenlänge des Lichtes zu setzen.

³⁾ Messungen, nach denen die stärkere Zerstreung des blauen Lichtes teils dem Rayleighschen, teils dem Clausius'schen Gesetze folgt, sind bereits von verschiedenen Autoren veröffentlicht worden. Eine Uebersicht über die bisher erhaltenen

älteren Versuche im weißen Lichte durch weitere Versuche mit einfarbigem Lichte zu ergänzen, und über das Ergebnis dieser ergänzenden Versuche soll im folgenden berichtet werden.

Tabelle I
Farbenfilter der Firma R. Fuess
in Berlin-Steglitz.

Bezeichnung des Filters	Farbe in der Durchsicht	Durchlässigkeitsgebiet nach Angabe der Firma	Maximum der Durchlässigkeit nach spektral-photometrischen Messungen
a	dunkelrot	650 $\mu\mu$ an aufwärts	etwa 680 $\mu\mu$ **
b	rot	610—660 $\mu\mu$, außerdem ein schwaches Band über 690 $\mu\mu$	631 $\mu\mu$ ***
c	orangerot	590—620 $\mu\mu$	596 $\mu\mu$
d	olivgrün	555—595 $\mu\mu$	566 $\mu\mu$
e	reingrün	520—550 $\mu\mu$	532 $\mu\mu$
f	blaugrün	465—520 $\mu\mu$	484 $\mu\mu$
g*	blau	410—470 $\mu\mu$	nicht bestimmt

* Das Filter g der Serie kam nicht zur Verwendung, weil es das Licht zu stark absorbierte.

** Die ziemlich willkürlich gewählte Zahl sucht dem Umstände Rechnung zu tragen, daß das Auge in dem hier in Betracht kommenden Spektralgebiet für die längeren Wellen eine geringere physiologische Empfindlichkeit besitzt.

*** Auf das physiologisch wenig wirksame Band oberhalb 670 $\mu\mu$ ist keine Rücksicht genommen.

Zur Erzeugung des einfarbigem Lichtes wurden Farbenfilter der Firma R. Fuess in Berlin-Steglitz benutzt, die aus dem Lichte einer Nernstlampe einzelne Gebiete des Spektrums auswählten. Sie bestanden aus gefärbten Gelatinehäutchen, die zwischen gute plane Glasplatten von bester optischer Qualität gelegt waren. Die von der Firma R. Fuess angegebenen Durchlässigkeitsbereiche der Gläser, die Wellenlängen, für die die Durchlässigkeit

Ergebnisse wird an anderer Stelle, und in anderem Zusammenhange gegeben werden.