

wäre, wenn keine Hydrolyse einträte. Setzt man nämlich den Grenzwert der Äquivalent-Leitfähigkeit des β -Glutinchlorids gleich dem des Gelatinechlorids, was annäherungsweise richtig sein dürfte, so ergibt sich für den Neutralpunkt, wenn keine Hydrolyse einträte, für eine 0,05 n β -Glutinchloridlösung, die ja im Neutralpunkt vorläge, $1000 \cdot 20 = 79,21 \cdot 0,9294$ nach den Daten von Seite 11; also $1000 \cdot x = 3,68$; der Schnittpunkt liegt bei etwa 2,5 Proz.

Danach sind zur Bindung von einem Mol Salzsäure rund $\frac{25}{0,05} = 500$ g β -Glutin nötig.

Bei Präparat I, das, wie die Membranfiltration ergab, noch gröbere, der Gelatine ähnliche Aggregate enthält, hatte sich $M = 961$ und bei Gelatine $M = 885$ ergeben. Das Verbindungsgewicht des β -Glutins wäre demnach etwa halb so groß wie das der Gelatine.

Daß Präparat I und II verschiedener Natur sind, erhellt auch aus folgendem. Wie früher gezeigt, muß K eine lineare Funktion von y sein. [Siehe Formel (4)]. Berechnen wir nun die den einzelnen Leitfähigkeitsmessungen mit Präparat II entsprechenden Konzentrationen der freien Säure mit Hilfe der Konstanten K und M aus Präparat I und stellen ihre Abhängigkeit dar, so zeigt Fig. 5, daß es sich nun nicht mehr wie bei der Gelatine um eine gradlinige Funktion handelt. β -Glutin I und β -Glutin II sind eben verschiedene Präparate. Dementsprechend läßt sich die Leitfähigkeit von Gemischen aus Salzsäure und β -Glutin II auch nicht annähernd aus den potentiometri-

schen Messungen der entsprechenden Lösungen mit β -Glutin I berechnen.

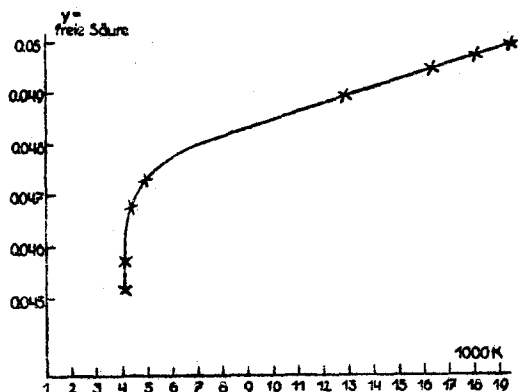


Fig. 5

Spezifische Leitfähigkeit von Präparat II und ungebundene Säure von Präparat I bei 25,0°

Trübungserscheinungen, wie sie bei Gelatine-Salzsäuregemischen im isoelektrischen Punkte auftreten, konnten bei halbpromilligen β -Glutinlösungen mit entsprechendem wechselnden Salzsäurezusatz nicht beobachtet werden. Im Ultramikroskop zeigte das Präparat selbst in verhältnismäßig konzentrierter Lösung nur einen schwachen blaßbläulichen Lichtkegel, der bei Sonnenlicht im Immersionsultramikroskop auch beim Verdünnen mit Wasser sich nicht optisch auflösen ließ.

Göttingen, 6. Oktober 1921.

Institut für anorganische Chemie

Technische Bestimmung des kolloiden Anteils in Wolframpulvern.

Von A. Lottermoser (Dresden).

(Eingegangen am 7. Oktober 1921.)

Vor mehreren Jahren wurde ich ersucht, ein Gutachten darüber abzugeben, ob in fünf Proben Wolframpulver, die speziell zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Lampen bestimmt waren, ein Teil des Wolframs in kolloidem Zustande enthalten sei. Im zutreffenden Falle sollte weiter ermittelt werden, welcher Prozentsatz an kolloidem Wolfram in den einzelnen Proben vorhanden sei.

Zu dieser Aufgabe sind zunächst folgende rein theoretischen Bemerkungen zu machen.

Die Frage, ob in den vorgelegten Proben ein kolloider Anteil enthalten und wie groß derselbe ist, hängt innig zusammen mit der Frage nach den Grenzen des kolloiden Zu-

standes überhaupt. Es ist deshalb zuerst die Frage zu beantworten, ob man eine solche Begrenzung vornehmen kann und darf. Den kolloiden Zustand eines Stoffes, also hier des Wolframs, definiert man am besten nach Wo. Ostwald als einen solchen, bei welchem die spezifische Oberfläche, d. h. das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Stoffes einen sehr großen Wert angenommen hat. In diesem hochdispersen Zustande setzt sich nun das Wolfram aus seinem Dispersionsmittel, z. B. aus Wasser, trotz des ungeheuer großen Unterschiedes der spezifischen Gewichte der dispersen Phase und des Dispersionsmittels nur äußerst träge ab. Je feiner verteilt das Wolfram ist, um so länger

wird eine wässrige Wolframsuspension bestehen bleiben, ja, man könnte sich schließlich eine dauernd haltbare Suspension, wenn es nur möglich wäre die Verteilung des Wolframs weit genug zu treiben, vorstellen, wenn auch praktisch eine solche nicht hergestellt worden ist. Aus diesen Ausführungen geht aber zugleich hervor, daß hier keine Grenze gezogen werden kann, und daß auch nach oben, d. h. nach solchen Wolframsuspensionen, die ihr Wolfram schneller absetzen, Uebergänge von den kolloiden Suspensionen oder Lösungen vorhanden sind. Praktisch werden natürlich in einem Wolframpulver Teilchen von sehr verschiedener Größe enthalten sein. Es kann sich deshalb in einem solchen, wenn es in Wasser suspendiert wird, ein Teil schnell absetzen und das wird von einer gewissen Korngröße an aufwärts geschehen und zwar unabhängig von der absoluten Korngröße. Geht man unter dieselbe herab, so wird entsprechend der Abnahme derselben ein immer langsames Absetzen erfolgen. Wenn nun also auch die Aufrihtung einer Grenze an irgendeinem Punkte der kontinuierlichen Reihe: wahre Lösung oder molekulardisperser Zustand, kolloide Lösung, Suspension, endlich grober Niederschlag eine Willkürlichkeit ist, so kann man doch, wenn man dieselbe Methode auf mehrere disperse Gebilde, hier also auf Wolframsuspensionen anwendet, eine Grenze annehmen, um zu Vergleichswerten zu gelangen.

Qualitativer Vorversuch.

Hält man diesen Gesichtspunkt fest, so ist es nicht schwer, zunächst qualitativ zu entscheiden, ob überhaupt in einem technischen Wolframpulver ein kolloider Anteil enthalten ist oder nicht. Zu dem Zwecke suspendierte ich eine bestimmte Menge von jeder der mir zur Untersuchung übergebenen Proben in einer größeren Menge Wasser, z. B. 20 g in 100 ccm Wasser, schüttelte das Pulver gleichmäßig auf und prüfte, ob nach 1—2 Tagen noch ein Teil in Suspension geblieben war oder alles Wolfram sich abgesetzt hatte. Bei allen Proben war nach dieser Zeit noch ein Teil in Suspension, sämtliche waren demnach als kolloidhaltig zu bezeichnen. Aber es zeigte sich schon bei dieser qualitativen Untersuchung, daß beträchtliche Unterschiede in der Menge der in Suspension verbliebenen Anteile bei den verschiedenen Proben wahrzunehmen waren. Denn die über dem abgesetzten Bodensatz stehende trübe Flüssigkeit war bei einer Probe weniger durch-

scheinend als bei einer anderen, auch war die Grenze zwischen Trübung und klarer, überstehender Flüssigkeit in einem Falle tiefer herabgesunken als in einem anderen. Es ist nämlich zu bemerken, daß niemals, auch bei den an kolloidem Anteil reichsten Wolframproben, die Trübung bis zur Flüssigkeitsoberfläche sich erstreckt, sondern stets eine ziemlich scharfe Grenze zwischen kolloider Trübung und einer klaren, überstehenden Flüssigkeit zu bemerken ist.

Quantitative Schlämmversuche.

Für quantitative Vergleichszwecke könnte man z. B. eine Filtrationsmethode heranziehen. Hier ist man aber einerseits abhängig von der Porengröße des Filtermaterials, andererseits werden sich die gröberen Partikel auf den Poren absetzen, diese also verengern, so daß mit der Dauer der Filtration die Poren immer kleiner und kleiner werden. Diese Erwägungen veranlaßten mich, die Filtrationsmethode zu verwerfen und eine systematische Schlämmmethode, auf die eigentlich schon die oben beschriebene qualitative Probe hinwies, anzuwenden, d. h. eine gewisse Menge Wolframpulver mit einer bestimmten Menge Wasser gleichmäßig zu durchschütteln, die Suspension längere Zeit sich selbst zu überlassen, von der überstehenden Trübe einen bestimmten Teil abzupipettieren, den Rückstand wieder bis zum gleichen Volumen, wie beim ersten Male, mit Wasser aufzuschütteln und so fort, bis nur noch zu vernachlässigende Mengen Wolfram längere Zeit in Suspension blieben. Selbstverständlich erforderte diese Methode lange Zeit und es waren einige Monate vergangen, bis dieser Punkt erreicht war. Daß die Methode von Willkürlichkeiten nicht frei ist, wurde einleitend schon bemerkt. Es ist z. B. nicht gleichgültig, wieviel, dem Volumen nach, von der überstehenden Flüssigkeit abpipettiert wird, der kolloide Anteil muß um so größer ausfallen, je größer das abpipettierte Volumen ist; relativ muß man aber, wenn man nur in einer Reihe dieselbe Methode anwendet, bei mehreren Reihen, die mit verschiedenen Methoden erhalten sind, dieselben Werte bekommen.

Es standen mir zur Untersuchung fünf Wolframproben zur Verfügung, die ich der Reihe nach mit den Zahlen 1—5 bezeichnen will.

Die Untersuchung geschah einmal so, daß je 20 g Wolfram mit 100 ccm Wasser gleichmäßig aufgeschlämmt wurden. Die erhaltene Suspension blieb in weiten Reagenzgläsern

einen Tag = 24 Stunden ruhig unter senkrechter Aufstellung der Gefäße stehen. Dann wurden mit Pipetten 75 ccm der überstehenden Trübe vorsichtig, d. h. ohne den gebildeten Bodensatz im geringsten aufzuführen, abgehebert und in ein besonderes Gefäß gebracht. Der im Reagenzglas verbleibende Rest wurde dann wieder mit 75 ccm H₂O versetzt, abermals gleichmäßig verteilt, die Flüssigkeit blieb wieder 24 Stunden ruhig stehen, es wurden wieder 75 ccm Trübe abgesogen und so fort, bis die über dem Bodensatz befindliche Flüssigkeit nur mehr zu vernachlässigende Mengen Wolfram enthielt. Dann wurde einige Tage stehen gelassen, die Flüssigkeit bis fast an den scharf abgesetzten Bodensatz entfernt und der Bodensatz im Reagenzglas am Wasserbade zur Trockene gebracht. Dann wurde der Bodensatz gewogen und als nicht kolloider Anteil in Rechnung gebracht.

Es waren so von Probe 1 von 20 g in nicht kolloidem Zustande zurückgeblieben 18,2 g; 1,8 g Wolfram sind somit in kolloidem Zustande abgeschlämmt worden, das ist 9,0 Proz.

Dieselbe Bestimmung für Probe 2 ging verloren.

Probe 3	ergab	15,0	Proz. kolloiden Anteil,
" 4	"	48,5	" " "
" 5	"	7,5	" " "

Eine zweite Versuchsreihe wurde sonst genau wie die eben beschriebene erste durchgeführt, nur wurden hier stets 50 ccm Flüssigkeit (statt 75 ccm) abgehebert. Die hier erhaltenen Zahlen für den kolloiden Anteil sind:

Probe 1	ergab	7,5	Proz. kolloiden Anteil.
" 2	"	5,5	" " "
" 3	"	11,25	" " "
" 4	"	39,75	" " "
" 5	"	7,0	" " "

Man sieht, daß die gefundenen absoluten Werte für den kolloiden Anteil in hohem Maße abhängig sind von der Art der Ausführung der Schlämmethode. Das hängt aber eben damit zusammen, daß die Grenze zwischen kolloidem und nicht kolloidem Zustande keine scharfe ist, sondern man nur von einem Grenzgebiete sprechen kann. Dagegen sind die relativen Zahlen für die kolloiden Anteile nach beiden Methoden innerhalb der Fehlergrenzen dieselben. Setzt man z. B. beim Versuch 2 den Prozentgehalt an kolloidem Anteil dort, wo er den geringsten Wert hat, also bei Probe 2, gleich 1, so erhält man für Probe 1 den Wert $7,5 : 5,5 = 1,4$; für Probe 3 den Wert $11,25 : 5,5 = 2,1$; für Probe 4 den Wert $39,75 : 5,5 = 7,2$

und für Probe 5 den Wert $7,0 : 5,5 = 1,3$. Da leider der Wert des kolloiden Anteils beim ersten Versuche für Probe 2 verloren ging, habe ich ihn aus dem zweiten Versuche nach der Proportion $39,75 : 5,5 = 48,5 : x$ berechnet, ich erhielt so die Zahl 6,7 Proz. Setzt man diesen Wert gleich 1 und berechnet auf dieselbe Weise wie oben die Verhältniszahlen für die übrigen Proben, so erhält man für Probe 1 den Wert $9,0 : 6,7 = 1,3$; für Probe 3 den Wert $15,0 : 6,7 = 2,2$; für Probe 4 den Wert $48,5 : 6,7 = 7,2$ und für Probe 5 den Wert $7,5 : 6,7 = 1,1$. Man hat also im Durchschnitt folgende Verhältniszahlen für die Wolframproben:

Probe 1:	1,35,
" 2:	1,00,
" 3:	2,15,
" 4:	7,20,
" 5:	1,20.

Durch Angabe der Verhältniszahlen hat man zugleich den großen Vorteil, die Unsicherheit der Grenze zwischen kolloidem und nicht kolloidem Anteile vollkommen auszuschalten.

Zur Kontrolle suchte ich noch durch Eindampfen der großen Flüssigkeitsmengen, die die abgeschlämmten kolloiden Anteile enthielten, diesen direkt zu bestimmen, kam aber dabei zu ganz schwankenden Werten, da dort, weil der Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen worden war, mehr oder minder große Anteile zu Wolframoxyden sich oxydiert hatten. In allen Fällen waren die gefundenen Zahlen größer als die aus dem Schlämmrückstande ermittelten. Beim Schlämmrückstande können nur sehr geringe Mengen Oxyde vorhanden sein, weil diese viel leichter kolloid werden als metallisches Wolfram, und beim Eindampfen im Reagenzglas durch den vorhandenen und entweichenden Wasserdampf der Zutritt des Luftsauerstoffs so gut wie ausgeschlossen ist.

Nach diesen Schlämmversuchen mit destilliertem Wasser habe ich dieselben unter Zusatz von Ammoniak wiederholt. Hierdurch sollte festgestellt werden, ob sich die gegebenen Metallproben durch Ammoniak, wie in einem der Patente Dr. Kužels¹⁾ angegeben, peptisieren ließen.

Zu dem Zwecke wurde etwas abweichend von den ersten Versuchen ohne Ammoniak folgendermaßen verfahren. Zweimal wurden 10 g Wolframpulver jeder Probe mit 100 ccm destilliertem Wasser, dem etwa 5 ccm Am-

¹⁾ D. R. P. 186980 Kl. 12 (1906).

moniak (spez. Gewicht 0,91) zugesetzt worden war, aufgeschlämmt. Dann wurde nach zweektägigem Stehen der Aufschlammung, die über dem Bodensatz befindliche trübe Flüssigkeit bis auf diesen abgossen. Diese Operation wurde teils mit reinem, destilliertem Wasser, teils unter gelegentlichem Ammoniakzusatz so lange wiederholt, als noch innerhalb zweier Tage durch Trübung sichtbare Wolframmengen suspendiert blieben.

Hierbei ergab sich, als die zuletzt noch verbliebenen Bodensätze im Wasserbad in den zum Versuch benutzten weiten Reagenzgläsern getrocknet und als nicht kolloider Anteil von der Gesamtmenge des angewendeten Wolframs abgezogen worden waren, folgende kolloide Anteile:

Probe 1:	7,0	Proz.
" 2:	5,5	"
" 3:	8,0	"
" 4:	78,5	"
" 5:	12,4	"

Ein zweiter Versuch wurde in der nämlichen Weise, aber mit 20 g Wolfram, die mit 100 ccm Wasser unter Ammoniakzusatz aufgeschlämmt worden waren, durchgeführt.

Hierbei wurden folgende Resultate gewonnen:

Probe 1	ergab	7,10	Proz.
" 2	"	5,25	"
" 3	"	9,40	"
" 4	ging	leider	verloren
" 5	ergab	9,60	Proz. (Versuch 5

zu früh abgebrochen) kolloiden Anteil.

Zu diesen Versuchen ist zu bemerken, daß bei der ersten Aufschlammung aller Proben mit Ammoniaklösung das Wolfram sich rasch absetzte, daß dann bei weiterer Schlammung mit destilliertem Wasser überall, am stärksten bei Probe 4, Suspendierung eintrat, bei abermaligem Ammoniakzusatz Probe 4 fortfuhr, kolloides Wolfram in der über dem Bodensatz stehenden Flüssigkeit zurückzulassen, während die übrigen Proben wieder sich schnell, aber langsamer als bei der ersten Aufschlammung, vollkommen absetzten.

Aus den Peptisierungsversuchen folgt also, daß Probe 1 und 2 annähernd denselben Anteil an kolloidem Wolfram ergaben, gleichviel, ob mit oder ohne Ammoniakzusatz gearbeitet wird. (Ohne NH_3 Probe 1 9,0 Proz. bzw. 7,5 Proz.; Probe 2 5,5 Proz.; mit NH_3 Probe 1 7,0 bzw. 7,1 Proz.; Probe 2 5,5 bzw. 5,25 Proz.).

Sie sind also nicht peptisierbar. Probe 3 zeigt sogar einen merklichen Rückgang des kolloiden Gehaltes, wenn mit Ammoniak gearbeitet wird (ohne NH_3 15,0 bzw. 11,25 Proz.; mit NH_3 8,0 bzw. 9,40 Proz.). Dagegen ist der kolloide, also abschlämmbare Anteil bei Probe 4 ganz enorm, und zwar auf das Doppelte durch die Ammoniakbehandlung gestiegen. Bei Probe 5 steigt durch die Ammoniakbehandlung der kolloide Anteil zwar etwas an, aber im Vergleich zu Probe 4 nur um einen viel geringeren Betrag (ohne NH_3 7,5 bzw. 7,0 Proz., mit NH_3 12,4 bzw. 9,6 Proz.). Der letzte Wert ist dadurch etwas zu klein ausgefallen, als der Versuch zu früh abgebrochen wurde. Probe 5 ist also nur wenig peptisierbar, aber doch in merklichem Maße.

Am deutlichsten werden die Verhältnisse, wenn man wiederum die relativen Werte berechnet, dann erhält man:

1. Reihe	2. Reihe
Probe 1: 1,27	Probe 1: 1,35
" 2: 1,00	" 2: 1,00
" 3: 1,45	" 3: 1,79
" 4: 14,25	" 4: —
" 5: 2,26	" 5: 1,83

Hieraus ist der wichtige Schluß zu ziehen, daß zwar alle Proben sehr fein verteiltes Wolfram enthalten, aber nur die Präparate 4 und 5 peptisierbar, also ausgesprochen kolloider Natur sind. Am meisten trifft dies für Probe 4 zu.

Optische Kontrolle der Schlammversuche.

Die durch Schlammversuche erhaltenen Resultate sollten nun durch optische Untersuchungen kontrolliert werden; es war festzustellen, ob dort, wo bei den Schlammversuchen der höchste abschlämmbare Anteil gefunden wurde, in der überstehenden Flüssigkeit auch die größte Lichtabsorption zu konstatieren ist, und ferner, ob bei Aufschüttelung gleicher Gewichtsmengen (2 g) Wolfram mit gleichen Mengen Wasser (100 ccm) mit oder ohne Ammoniakzusatz die größte Lichtabsorption mit dem größten Gehalt an kolloidem Material infolge der dort vorhandenen feinsten Verteilung des Wolframs Hand in Hand geht.

Die Versuchsanordnung war die folgende²⁾:

²⁾ Siehe auch A. Lottermoser, Koll.-Zeitschr. 15, 145—149 (1914).

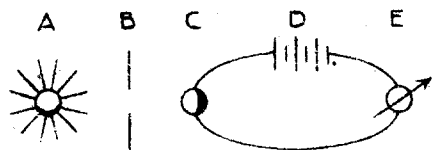


Fig. 1

A ist eine intensive Lichtquelle (Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas von Heraeus), B ist eine Blende, C eine lichtempfindliche Kaliumzelle (der in der Figur gezeichnete Halbmond bedeutet die Kaliumbelegung), welche in den Stromkreis einer Akkumulatorenbatterie D mit 72 Volt Spannung eingeschaltet ist, E endlich ist ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer, welches mit Fernrohr und Skala in der üblichen Weise abgelesen wird. Wird C belichtet, so fließt im Stromkreise CDE ein Strom, welcher den Spiegel des Galvanometers zum Ausschlag bringt, da durch die Belichtung der in der Zelle über dem festen Kalium befindliche Kaliumdampf leitend wird. Dieser Ausschlag ist um so größer, je intensiveres Licht die Zelle trifft (der Ausschlag ist proportional der Lichtintensität). Er muß also bei Zwischenschaltung der Wolframsuspension um so kleiner ausfallen, je mehr Wolfram einmal in dieser enthalten ist, oder je dichter die Suspension bei gleichem Gesamtwolframgehalt ist, d. h. je kleinere Teilchen, also auch je mehr Teilchen sie enthält. Als Vergleich dient stets die volle Belichtung durch einen Trog mit planparallelen Wänden, der mit Wasser gefüllt ist. Derselbe Trog nimmt auch die Wolframsuspension auf.

Die Untersuchung hat deshalb die größten Schwierigkeiten bereitet, weil die Lichtstärke der Lichtquelle starken Schwankungen unterworfen war, Schwankungen, welche nur durch fortwährenden Vergleich mit der vollen Belichtung und nicht vollkommen aus der Berechnung auszuschalten waren.

Vor Inangriffnahme der eigentlichen Untersuchung mußte nun zunächst festgestellt werden, ob das Beer-Fick'sche Absorptionsgesetz Gültigkeit besitzt, wenn man es auf derartige Suspensionen anwendet. Dieses Gesetz hat die Form:

$$\text{konst.} = \frac{1}{d} \log \frac{J_0}{J}$$

Hier bedeutet:

J_0 die Lichtintensität ohne Absorption. J die Lichtintensität bei Zwischenschaltung des

absorbierenden Mittels, d die Schichtdicke. J_0 und J werden einfach in Teilstrichen des Spiegelausschlages angegeben. d ist in unseren Versuchen konstant, da stets derselbe Trog verwendet wurde. Es ändert sich nur die Konzentration der Suspension, die in obiger Gleichung nicht enthalten ist. Führen wir sie (c) ein, so erhalten wir:

$$\text{konst.} = \frac{\frac{1}{d} \log \frac{J_0}{J}}{c}$$

oder nach einer einfachen Umformung:

$$\begin{aligned} \text{konst.} \cdot d \cdot c &= \log J_0 - J, \\ \log J_0 - \text{konst.} \cdot d \cdot c &= \log J, \end{aligned}$$

da aber d auch konstant,

$$\log J_0 - \text{konst.} \cdot c = \log J.$$

Der Versuch wurde einmal so ausgeführt, daß 2 g Wolfram mit 95 ccm H_2O und 5 ccm NH_3 (spez. Gewicht 0,91) aufgeschüttelt wurden. Die Proben setzten sich sämtlich schnell vollkommen ab. Die überstehende klare Lösung wurde abgossen, der Bodensatz noch einmal mit 95 ccm H_2O und 5 ccm NH_3 aufgeschüttelt, 10 ccm der Suspension sofort auf 500 ccm mit Wasser verdünnt und diese Suspension auf ihr Absorptionsvermögen untersucht ($c=1$). Das zweite Mal wurden nur 5 ccm der Suspension auf 500 ccm verdünnt und dem Absorptionsversuch unterworfen ($c=\frac{1}{2}$).

Wolframprobe 1.

Versuch 1.

Ausschlag bei voller Belichtung	12,6
Ausschlag bei Zwischenschaltung der Suspension	1,70

Wir haben also

$$\begin{aligned} \log 12,6 - \text{konst.} \cdot 1 &= \log \quad \quad \quad 1,70 \\ 1,1004 - \text{konst.} &= \quad \quad \quad 0,2304 \\ \text{konst.} &= 0,8700. \end{aligned}$$

Versuch 2.

Ausschlag bei voller Belichtung 13,4. Wie groß muß, wenn das Beer-Fick'sche Gesetz gilt, der Ausschlag bei Zwischenschaltung der Suspension sein?

$$\begin{aligned} \log 13,4 - 0,8700 \cdot \frac{1}{2} &= \log J \\ 1,1271 - 0,4350 &= 0,6921 = \log J \\ J &= 4,92. \end{aligned}$$

Gefunden wurde 4,5.

Probe 2.

Versuch 1

Ausschlag bei voller Belichtung 11,6
 " " Absorption . 3,5
 $\log 11,6 - \text{konst.} \cdot 1 = \log 3,5$
 $1,0645 - 0,5441 = \text{konst.} = 0,5204.$

Versuch 2.

Ausschlag bei voller Belichtung 12,9. Wie
 groß ist der Ausschlag bei Absorption?

$\log 12,9 - 0,5204 \cdot \frac{1}{2} = \log J$
 $1,1106 - 0,2602 = 0,8504 = \log J$
 $J = 7,1.$
 Gefunden wurde 6,8.

Probe 3.

Versuch 1.

Ausschlag bei voller Belichtung 11,75
 " " Absorption . 1,30
 $\log 11,75 - \text{konst.} \cdot 1 = \log 1,30$
 $1,0701 - 0,1139 = \text{konst.} = 0,9562.$

Versuch 2.

Ausschlag bei voller Belichtung 12,4. Wie
 groß ist der Ausschlag bei Absorption?

$\log 12,4 - 0,9562 \cdot \frac{1}{2} = \log J = 0,6153$
 $J = 4,12.$
 Gefunden wurde 4,0.

Probe 4.

Versuch 1.

Ausschlag bei voller Belichtung 10,4
 " " Absorption 0,6
 $\log 10,4 - \text{konst.} \cdot 1 = \log 0,6$
 $1,0170 - 0,2218 = \text{konst.} = 1,2388.$

Versuch 2.

Ausschlag bei voller Belichtung 12,4. Wie
 groß ist der Ausschlag bei Absorption?

$\log 12,4 - 1,2388 \cdot \frac{1}{2} = \log J$
 $1,0934 - 0,6194 = 0,4740 = \log J$
 $J = 2,98.$
 Gefunden wurde 2,1

Probe 5.

Versuch 1

Ausschlag bei voller Belichtung 10,8
 " " Absorption . 0,7
 $\log 10,8 - \text{konst.} \cdot 1 = \log 0,7$
 $1,0334 - 0,1549 = \text{konst.} = 1,1883.$

Versuch 2.

Ausschlag bei voller Belichtung 12,1. Wie
 groß ist der Ausschlag bei Absorption?

$\log 12,1 - \text{konst.} \cdot \frac{1}{2} = \log J$
 $1,0828 - 0,5941 = 0,4887 = \log J$
 $J = 3,08.$

Gefunden wurde 2,8.

Hieraus geht hervor, daß das Beer-Ficksche Gesetz auch für Suspensionen Gültigkeit besitzt. Die Uebereinstimmung kann hier infolge der großen Versuchsfehler nur eine annähernde sein, aber man sieht, daß nur bei Probe 4 eine etwas größere Abweichung zu konstatieren war.

Zuerst wurde nunmehr der Schlämmversuch durch den Absorptionsversuch nachgeprüft.

1. Schlämmversuch ohne NH_3 -Zusatz.

2 g Wolfram wurden mit 100 g H_2O aufgeschlämmt, längere Zeit absetzen gelassen, dann wurde die überstehende Flüssigkeit abgossen, auf 1000 ccm verdünnt und auf ihr Absorptionsvermögen und die Absetzgeschwindigkeit der Trübung untersucht.

1. Schlämmung.

Ausschlag des Spiegelgalvanometers bei voller Belichtung nebst Zeitangabe:

21,9 (10^{38}), 21,1 (11^{95}), 20,2 (11^{18}),
 20,6 (11^{29}), 66,5 (11^{44}).

Probe 1: 8,6 (10^{45}), 9,1 ($10^{47,5}$).

Probe 2: 11,4 ($10^{58,5}$), 11,8 ($10^{59,5}$),
 12,1 ($11^{61,5}$).

Probe 3: 5,1 (11^{10}), 5,2 (11^{12}), 5,35 (11^{14}).

Probe 4: 1,3 (11^{22}), 1,3 (11^{25}).

Probe 5: 10,8 (11^{35}), 11,2 ($11^{36,5}$),
 11,3 ($11^{38,5}$).

Sonach werden von Probe 1 sofort nach Herstellung der Suspension nur 40,8 Proz. des vollen Lichtes hindurchgelassen, also 59,2 Proz. absorbiert, nach 2,7 Minuten aber 56,9 Proz. absorbiert, die Probe setzt sich also merklich ab.

Von Probe 2 werden sofort 46,0 Proz. des Lichtes absorbiert; nach 1 Minute 44,1 Proz., nach 3 Minuten 42,7 Proz., auch diese Probe setzt sich merklich ab.

Von Probe 3 werden sofort 75,8 Proz. des Lichtes absorbiert; nach 2 Minuten 74,8 Proz., nach 4 Minuten 73,5 Proz., die Probe setzt sich etwas langsamer ab.

Von Probe 4 werden sofort 93,7 Proz. des Lichtes absorbiert; nach 3 Minuten hat sich nichts geändert.

Diese Probe setzt sich also innerhalb kurzer Zeit nicht ab.

Von Probe 5 werden sofort 47,6 Proz. des Lichtes absorbiert; nach 1,5 Minuten 45,6 Proz., nach 3,5 Minuten 43,8 Proz., also setzt sich auch diese Probe schnell ab.

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

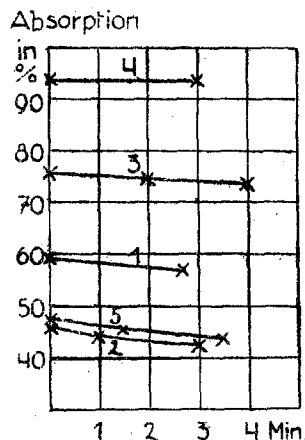


Fig. 2

Die Bodensätze wurden nun ein zweites Mal in gleicher Weise aufgeschlämmt, die Proben zwei Tage der Ruhe überlassen, der aufgeschlämmt gebliebene Anteil vom Bodensatz abgegossen, auf 1000 ccm verdünnt und auf Lichtabsorption untersucht.

2. Schläm m u n g.

Ausschlag des Spiegelgalvanometers bei voller Belichtung:

	19,6 (11 ⁰⁸),	21,3 (11 ¹⁰),	17,3 (11 ¹⁶),
	20,1 (11 ²⁰),	17,3 (11 ³⁶),	15,9 (11 ³⁸),
	17,1 (11 ⁴⁰),	15,1 (11 ⁵²),	16,2 (11 ⁵³),
	18,1 (11 ⁵⁸),	14,1 (12 ⁰⁶),	15,3 (12 ⁰⁷),
	17,3 (12 ¹¹),	13,3 (12 ¹⁷),	14,5 (12 ²²),
	15,9 (12 ²⁵),	14,8 (12 ³⁰),	14,8 (12 ³⁴),
Probe 1:	9,4 (11 ²³),	9,4 (11 ²⁷),	
Probe 2:	13,0 (11 ⁴²),	12,8 (11 ⁴⁸),	
Probe 3:	8,1 (11 ⁵⁷),		
Probe 4:	2,4 (12 ^{12,5}),	2,3 (12 ¹⁹),	
Probe 5:	6,6 (12 ²⁷),	6,6 (12 ^{32,5}),	

Hier war die Lichtintensität der Lichtquelle besonders schwankend.

Von Probe 1 wurden	52,3 Proz. des Lichtes absorbiert
" " 2 " zuerst	24,0 " "
" " " dann ca.	17,0 " "
" " 3 " "	55,2 " "
" " 4 " zuerst	36,1 " "
" " " dann	32,7 " "
" " 5 " "	53,4 " "

Es zeigt also abermals Probe 4 die stärkste Lichtabsorption. Der Unterschied in der Absatzgeschwindigkeit der Proben trat hier offenbar wegen der starken Fehler infolge der Inkonzanz der Lichtquelle nicht hervor.

3. Schläm m u n g.

Ausschlag des Galvanometers bei voller Belichtung:

	21,1 (10 ⁵⁶),	20,6 (10 ⁵⁸),	19,6 (11 ⁰¹),
	19,1 (11 ⁰⁴),	18,6 (11 ⁰⁷),	19,2 (11 ²⁰),
	19,2 (11 ³⁴),	18,4 (11 ⁵⁹),	19,3 (12 ¹¹),
	18,4 (12 ³²),	17,7 (12 ³⁵),	

Probe 1:	4,4 (11 ¹⁰),	4,6 (11 ^{12,5}),	4,7 (11 ³⁰),
Probe 2:	11,6 (11 ³⁸),	11,8 (11 ³⁹),	12,3 (12 ⁰¹),
Probe 3:	2,3 (12 ⁰⁷),	2,3 (12 ⁰⁹),	2,3 (12 ¹³),
Probe 4:	1,1 (12 ¹⁸),	1,1 (12 ²⁰),	1,0 (12 ²⁵),
Probe 5:	5,2 (12 ³⁰),	5,2 (12 ³²),	4,9 (12 ³⁶),

Lichtabsorption von

Probe	Zeit	Ausschlag	76,3 Proz. d. vollen Lichtes
Probe 1:	sofort	76,3	"
	nach 2,5 Min.	75,2	"
Probe 2:	sofort	39,6	"
	nach 1 "	38,6	"
Probe 3:	sofort	88,1	"
	nach 2 "	88,1	"
Probe 4:	sofort	94,0	"
	nach 6 "	70,6	"

Die Lichtabsorption ist am stärksten an Probe 4, die Geschwindigkeit des Absetzens der Teilchen tritt am deutlichsten an Probe 2 hervor. Hier sind also die wenigsten und größten, in Probe 4 die meisten und feinsten Teilchen vorhanden.

Probe 4 hat den größten kolloiden Anteil.

Der gleiche Versuch mit Ammoniakzusatz hatte den gleichen Erfolg. Auch hier zeigte 2 die geringste Lichtabsorption und stärkste Absatzgeschwindigkeit, 4 die größte Lichtabsorption, während die Teilchen keine Neigung zum Absetzen aufwiesen.

Direkte Prüfung der Lichtabsorption in den Wolframschlämmungen.

Eine zweite Versuchsreihe galt der Untersuchung, ob die Wolframproben, wenn sie einmal mit reinem Wasser, das andere Mal mit verdünntem Ammoniak aufgeschüttelt worden waren, auch nach derselben Reihenfolge, wie bei den Schlämmversuchen, geringere oder stärkere Lichtabsorption bewirken würden. Zu diesem Zweck wurden

1. von jeder Probe 2 g mit 100 ccm H₂O aufgeschüttelt und von dieser Suspension 10 bzw. 20 ccm auf 1000 ccm mit H₂O verdünnt der Absorptionsprüfung unterzogen, und

2. 2 g mit 95 ccm H₂O und 5 ccm Ammoniak (spez. Gewicht 0,91) aufgeschüttelt und wie bei Reihe 1 weiter untersucht.

Bei Reihe 1, die mehrere Male wiederholt wurde, trat die merkwürdige im Widerspruche zu den bisherigen und folgenden Versuchsergebnissen stehende Erscheinung auf, daß Probe 4 nicht die stärkste Lichtabsorption aufwies, sondern beinahe so wenig absorbierte, wie Probe 2, während die übrigen Proben sich normal verhielten. Ich bin geneigt, dies einem Elektrolytgehalte von Probe 4 zuzuschreiben, zumal auch bei den Schlämversuchen Probe 4 im Anfange sich schneller absetzte als bei den späteren Schlämmungen der kolloide Charakter dieser Probe also erst eigentlich im Verlaufe des Schlämmprozesses so recht zutage trat. Ich unterwarf deshalb Probe 4 mit Wasser aufgeschlämmt der Dialyse in Pergamentpapiermembranen, konnte aber keine Besserung erzielen, vielmehr war diese Probe noch lichtdurchlässiger geworden. Vielleicht wirkt die Membran durch Abgabe an kolloiden Substanzen ungünstig, wenigstens weiß ich keinen anderen Grund für dieses eigentümliche Verhalten anzugeben.

3. Der Versuch mit Ammoniakzusatz dagegen hatte wieder das erwartete Resultat, wie aus folgendem hervorgeht. Hier wurden also, um es nochmals zu wiederholen, 2 g Wolfram mit 95 ccm H₂O und 5 ccm NH₃ aufgeschüttelt. Das erste Mal setzten sich sämtliche Proben, auch 4, schnell klar ab. Die über dem Bodensatz stehende Lösung wurde vollkommen abgegossen und der Bodensatz noch einmal mit 55 ccm H₂O und 5 ccm NH₃ aufgeschüttelt. Von dieser Suspension wurden 10 ccm auf 500 ccm mit Wasser verdünnt und optisch untersucht. Es ergaben sich folgende Werte.

Ausschlag des Galvanometers bei voller Belichtung:

14,1 (10¹⁹), 12,8 (10²³), 12,6 (10³⁰),
11,7 (10⁴⁶), 11,6 (10⁵⁰), 11,75 (11⁰⁴),
11,75 (11^{09,5}), 10,6 (11³⁹), 10,4 (11⁴¹),
10,7 (12⁰²), 10,8 (12²¹).

Lichtabsorption von

Probe 1: 1,7 (10³²), 2,0 (10³⁴), 2,6 (10³⁶),
3,1 (10⁴⁰).
Probe 2: 3,5 (10^{52,5}), 3,7 (10⁵³), 4,1 (10⁵⁴),
4,4 (10⁵⁶), 4,9 (11⁰⁰).

Probe 3: 1,3 (11^{16,5}).

Probe 4: 0,6 (11⁴⁵), 0,8 (11^{53,5}).

Probe 5: 0,7 (12¹⁴), 0,9 (12¹⁶), 1,2 (12¹⁸).

Probe	Zeit	Proz. des vollen Lichtes
Probe 1:	sofort	86,5
	nach 2 Min.	84,1
	" 4 "	79,4
Probe 2:	sofort	75,4
	nach 0,5 "	69,8
	" 1,5 "	64,6
Probe 3:	sofort	62,1
	nach 3,5 "	62,1
	" 7,5 "	57,7
Probe 4:	sofort	88,9
	nach 8,5 "	94,2
Probe 5:	sofort	92,5
	nach 2 "	93,5
	" 5 "	91,6

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Absorption

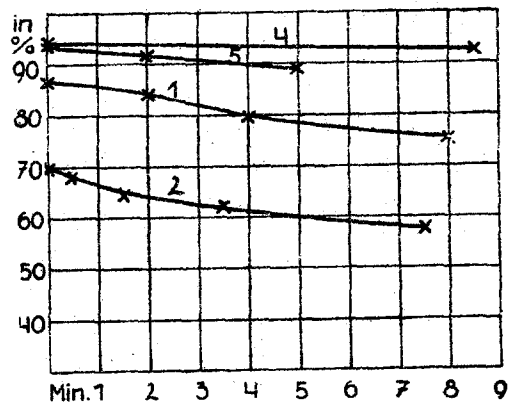


Fig. 3

Die Untersuchung zeigt wiederum deutlich, daß Probe 4 die stärkste Lichtabsorption aufweist und die geringste Absetzgeschwindigkeit besitzt. Das letztere Moment wird besonders deutlich durch die graphische Darstellung der Absetzgeschwindigkeit verschiedener Proben.

Bei einem zweiten Versuche wurden nur 5 ccm derselben mit NH₃ hergestellten Wolframsuspensionen auf 500 ccm H₂O verdünnt und auf Lichtabsorption untersucht.

Galvanometerausschlag bei voller Belichtung:

14,4 (6¹¹), 13,4 (6²¹), 13,1 (6³⁹), 12,9 (6³²),
12,4 (6⁴³), 12,6 (6^{52,5}), 12,4 (6⁶⁷), 12,1 (7⁰⁹),
12,0 (7²⁰).

Probe 1: 4,5 (6²³).

Probe 2: 6,8 (6³⁴).

Probe 3: 4,0 (6⁴⁵), 4,3 (6⁴⁷), 4,7 (6⁴⁹).

Probe 4: 2,1 (6⁵⁹), 2,1 (7⁰⁸), 2,1 (7⁰⁷).

Probe 5: 2,8 (7¹²), 3,2 (7¹⁷), 3,5 (7²²), 3,6 (7²⁶).

Lichtabsorption von	
Probe 1:	66,4 Proz. des vollen Lichtes
Probe 2:	47,2 " " " "
Probe 3: sofort	67,8 " " " "
nach 2 Min.	65,4 " " " "
" 4	62,1 " " " "
Probe 4: sofort, nach 4	
und 8 Min.	83,1 " " " "
Probe 5: sofort	76,8 " " " "
nach 5 Min.	73,6 " " " "
" 10	71,1 " " " "
" 14	70,0 " " " "

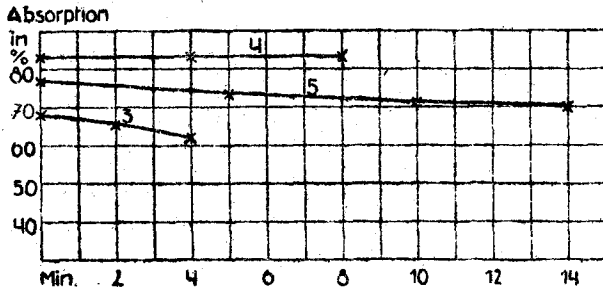


Fig. 4

Das Resultat ist dasselbe, wie beim vorhergehenden Versuche, die Absetzgeschwindigkeit zeigt vorstehendes Diagramm. 4 setzt sich gar nicht ab und hat die größte Lichtabsorption.

Endlich wurden die von den vorhergehenden Versuchen verbliebenen Suspensionen mit 10 ccm H_2O und 5 ccm NH_3 (spez. Gewicht 0,91) wieder aufgefüllt, umgeschüttelt, davon 5 ccm auf 500 ccm verdünnt und diese Suspensionen auf Lichtabsorption untersucht.

Galvanometerausgang bei voller Belichtung:

15,4 (10^{32}), 14,1 (10^{40}), 12,6 (10^{59}),
12,4 (11^{19}), 12,3 (11^{20}), 12,4 (11^{42}),
12,0 (11^{49}), 12,0 (12^{14}), 11,2 (12^{48}).

Probe 1: 5,5 (10^{42}), 6,0 (10^{45}), 6,45 (10^{50}),
6,5 (10^{55}).

Probe 2: 7,2 (11^{08}), 7,3 (11^{04}), 7,6 (11^{08}),
7,7 (11^{16}).

Probe 3: 2,8 (11^{22}), 3,1 (11^{26}), 3,4 (11^{31}),
3,75 (11^{40}).

Probe 4: 1,5 (11^{51}), 1,6 (12^{07}), 1,6 (12^{10}).

Probe 5: 2,9 (12^{16}), 3,3 (12^{28}), 3,6 (12^{38}),
3,9 ($12^{44,5}$).

Lichtabsorption von	
Probe 1: sofort	61,0 Proz. des vollen Lichtes
nach 3 Min.	57,4 " " " "
" 8	54,2 " " " "
" 13	50,0 " " " "
Probe 2: sofort	42,8 " " " "
nach 1	42,1 " " " "
" 5	39,7 " " " "
" 13	38,9 " " " "
Probe 3: sofort	77,4 " " " "
nach 4	75,0 " " " "
" 9	72,6 " " " "
" 18	69,8 " " " "
Probe 4: sofort	87,5 " " " "
nach 16	86,7 " " " "
" 19	86,7 " " " "
Probe 5: sofort	75,8 " " " "
nach 7	72,5 " " " "
" 17	69,5 " " " "
" 28,5	65,2 " " " "

Das Resultat ist abermals das gleiche. Probe 4 zeigt die stärkste Lichtabsorption und die geringste Absetzgeschwindigkeit.

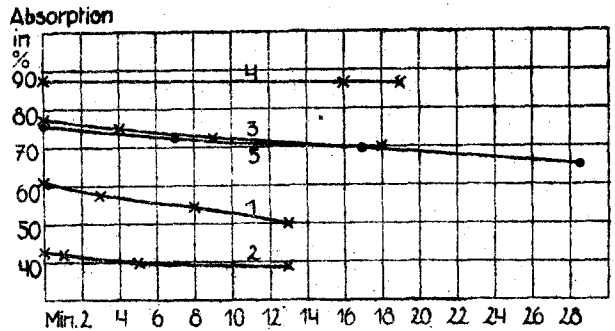


Fig. 5

Aus allen Versuchen geht also übereinstimmend hervor, daß Probe 4 den größten Kolloidgehalt hat und am stärksten, wenn nicht ausschließlich, durch Ammoniak peptisiert wird.

Zusammenfassung

Es wurden zwei Methoden angegeben zur Ermittlung des kolloiden Anteils in technischen Wolframproben, eine Schlämm- und eine optische Methode.